

УДК 532.64:532.68

КАПИЛЛЯРНОЕ ПОДНЯТИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ДОДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИД – ТРИТОН X-100

О. А. Соболева

(кафедра коллоидной химии)

Изучено влияние состава водных растворов смесей ПАВ Тритон X-100 и додецилтриметиламмоний бромида на поверхностное натяжение, критическую концентрацию мицеллообразования, кинетику капиллярного поднятия и смачивание стекла. Установлено, что при образовании мицелл смесь ведет себя как идеальная. Данные по смачиванию указывают на синергизм при образовании смешанных адсорбционных слоев на границе раствор – стекло. Обнаружен необычный эффект, связанный с оттеканием растворов смесей ПАВ с первоначально смоченной площади, происходящий при капиллярном поднятии растворов смесей в интервале концентраций 10^{-4} – 10^{-3} М.

Свойства водных растворов смесей ПАВ изучали неоднократно [1, 2]. В основном работы касались выявления синергетических или антагонистических эффектов при мицеллообразовании или при образовании смешанных адсорбционных слоев на межфазной поверхности раствор – воздух. Влияние состава смесей ПАВ на смачивание, особенно на кинетику смачивания, изучено недостаточно [3, 4]. Однако подобные исследования имеют как теоретическое, так и прикладное значение (например, при управлении смачиванием во флотации).

В настоящей работе изучено влияние состава водных растворов смесей неионогенного (декаэтиленгликоль нонилфениловый эфир, Тритон X-100) и катионного (додецилтриметиламмоний бромид, ДТАБ) ПАВ в широкой области концентраций на капиллярное поднятие и смачивание стекла. Смеси Тритон X-100–ДТАБ удобны для проведения таких исследований, поскольку индивидуальные вещества достаточно хорошо изучены и изотермы смачивания растворами индивидуальных ПАВ стекла сильно отличаются друг от друга [5, 6]. В работе особое внимание уделяли динамике достижения системой равновесного (стационарного) состояния.

В эксперименте использовали ДТАБ и Тритон X-100 «Serva» (чистота более 98%), дистиллированную воду (электропроводность $6,8 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$), стеклянные капилляры средним радиусом 0,33 мм (дополнительную очистку используемых реактивов не проводили). Капилляры очищали следующим образом: выдерживали двое суток в хромовой смеси, промывали в дистиллированной воде, кипятили в дистиллированной воде в течение 1 ч, удаляли воду из капилляров с помощью фильтровальной бумаги и сушили на воздухе в течение 1 ч. При капиллярном поднятии воды в очищенных таким образом капиллярах было получено значение $\cos \alpha$ равное 0,98 (α – краевой угол смачивания).

Общую концентрацию растворов ПАВ (C) меняли в пределах 10^{-6} – $5 \cdot 10^{-2}$ М. Мольная доля ДТАБ в смесях (a) составляла 0,2, 0,5 и 0,8.

Методика эксперимента заключалась в фиксировании с помощью катетометра КМ-6 высоты капиллярного

поднятия h в зависимости от времени капиллярного поднятия t .

Краевые углы рассчитывали по уравнению Жюрена:

$$\cos \alpha = \frac{\tau g h r}{2s}, \quad (1)$$

где τ и s – плотность и поверхностное натяжение раствора ПАВ (поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в пузырьке воздуха), g – ускорение силы тяжести.

Изотермы поверхностного натяжения изученных растворов имеют вид, типичный для водных растворов мицеллообразующих ПАВ (рис. 1). Определенные из изотерм поверхностного натяжения значения ККМ растворов индивидуальных ПАВ (таблица) близки к литературным данным [7]. Для идеальной бинарной системы должно выполняться следующее соотношение между значениями ККМ смеси и ее составом:

$$1/\text{ККМ}_{12} = a_1/\text{ККМ}_1 + a_2/\text{ККМ}_2, \quad (2)$$

где ККМ_{12} – ККМ смеси, a_1 и ККМ_1 – мольная доля и ККМ компонента 1, a_2 и ККМ_2 – мольная доля и ККМ

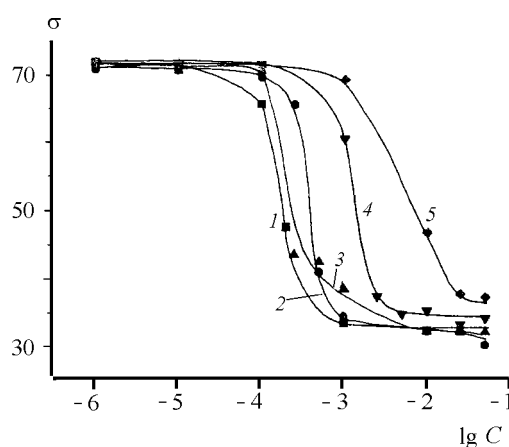


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов Тритон X-100 (1), ДТАБ (5) и их смесей. Мольная доля (а) ДТАБ в смеси: 0,2 (2), 0,5 (3), 0,8 (4)

Критические концентрации мицеллообразования растворов Тритон X-100, ДТАБ и их смесей

Объемная доля ДТАБ в смеси	ККМ, М	
	экспериментальные	рассчитанные по (2)
0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	–
0,2	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
0,5	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
0,8	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
1,0	$2,2 \cdot 10^{-2}$	–

компонента 2. Как видно из таблицы, расчетные и экспериментальные значения ККМ смешанных растворов весьма близки, что указывает на отсутствие синергетических эффектов при мицеллообразовании. Тритон X-100 и ДТАБ формируют мицеллы независимо друг от друга. Полученный результат является вполне ожидаемым, поскольку ККМ этих ПАВ очень сильно различаются – почти на два порядка (таблица).

Изучаемые ПАВ по-разному взаимодействуют со стеклом: между поверхностно-активным катионом ДТА⁺ и стеклом (заряженным отрицательно при нейтральных рН) существуют сильные электростатические взаимодействия. Тритон X-100 взаимодействует со стеклом, в основном за счет образования водородных связей [8]. Соответственно изотермы смачивания стекла растворами ДТАБ и Тритон X-100 имеют разный вид. Изотермы смачивания стеклянных капилляров растворами ДТАБ имеют максимум (рис. 2), согласующийся с моделью двухслойной адсорбции катионного ПАВ на кремнеземе [9]. Уменьшение $\cos \varphi$ (рост углов) связано с гидрофобизацией стекла при адсорбции на нем катионов ДТА⁺, а последующее возрастание $\cos \varphi$ происходит благодаря образованию бислоя, в котором полярные группы ориентированы в сторону раствора. Растворы Тритон X-100 практически полностью смачивают стекло во всей изученной области концентраций.

Изотермы смачивания стекла смесями ПАВ (рис. 3 а, б, в) имеют такой же вид, что и соответствующие изотермы для чистого ДТАБ. На рис. 4. приведены зависимости углов от состава смеси. Полученные кривые сопоставлены с теми, которые соответствуют смачиванию растворами ДТАБ стекла в отсутствие Тритон X-100 (рис. 4, кривые 2). Для получения углов растворов ДТАБ в отсутствие Тритон X-100 кривую на рис. 2 использовали в качестве калибровочной и определяли угол раствора ДТАБ концентрацией $C^* = \alpha C$ (C – общая концентрация ПАВ в смеси). Сопоставление двух кривых показывает, что в области формирования первого адсорбционного слоя (до $C = 10^{-4}$ М) экспериментальные углы немного превышают те, которые имели бы растворы ДТАБ в отсутствие Тритон X-100 (рис. 4, а), а при $C > 10^{-3}$ М (при образовании второго слоя) экспериментальные углы существенно ниже расчетных (рис. 4, б, в, г).

Полученные результаты указывают на то, что первоначальная гидрофобизация и особенно последующая

гидрофилизация поверхности стекла растворами смесей ПАВ выше, чем растворами ДТАБ той же концентрации в отсутствие Тритон X-100. По-видимому, это можно объяснить синергетическими эффектами при образовании смешанных адсорбционных слоев. Как известно, смеси неионогенных и катионоактивных ПАВ могут проявлять синергизм при образовании адсорбционных слоев на границе раствор – воздух и при мицеллообразовании [10, 11]. Синергизм объясняют уменьшением отталкивания между катионами в адсорбционном слое и на поверхности мицелл при добавлении неионогенного ПАВ. Таким образом, синергизм при адсорбции смеси, особенно при образовании второго слоя, т.е. при адсорбции на гидрофобных участках, вполне согласуется с литературными данными.

При изучении кинетики капиллярного поднятия растворов смесей обнаружен необычный эффект – отекание растворов определенных концентраций с первоначально смоченной площади (рис. 5). Такое возвратное движение жидкости в капилляре мы наблюдали ранее при изучении капиллярного поднятия смесей Тритон X-100 и цетилтриметиламмоний бромида [12].

Оттекание растворов происходит в достаточно узком концентрационном интервале (при $C = 10^{-4}$ М и $C = 10^{-3}$ М). Этим концентрациям соответствует максимум на изотерме смачивания. Можно предположить, что при капиллярном поднятии этих растворов сначала происходит формирование смешанных слоев на поверхностях раствор – стекло и раствор – воздух.

Остановка капиллярного подъема определяется динамическими значениями поверхностного натяжения на соответствующих межфазных поверхностях. Затем происходит постепенная перестройка адсорбционного слоя на границе раствор – стекло, сопровождающаяся дополнительным ростом его гидрофобности. Изменения в адсорбционном слое могут быть связаны, например, с дополнительной адсорбцией ДТАБ на участках, занятых Тритон X-100. Как известно, при адсорбции на кремнеземе оксигильные группы Тритон X-100 располагаются вдоль меж-

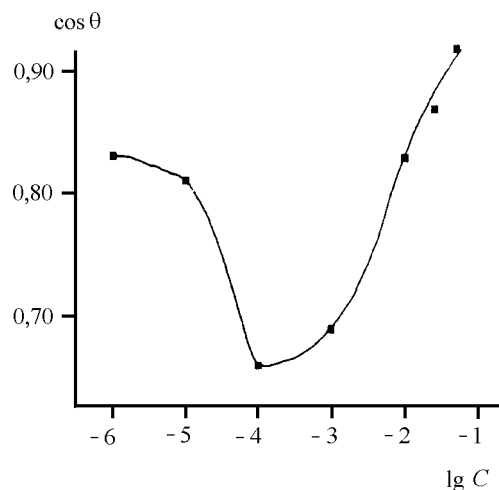


Рис. 2. Изотерма смачивания стекла растворами (С, моль/л)

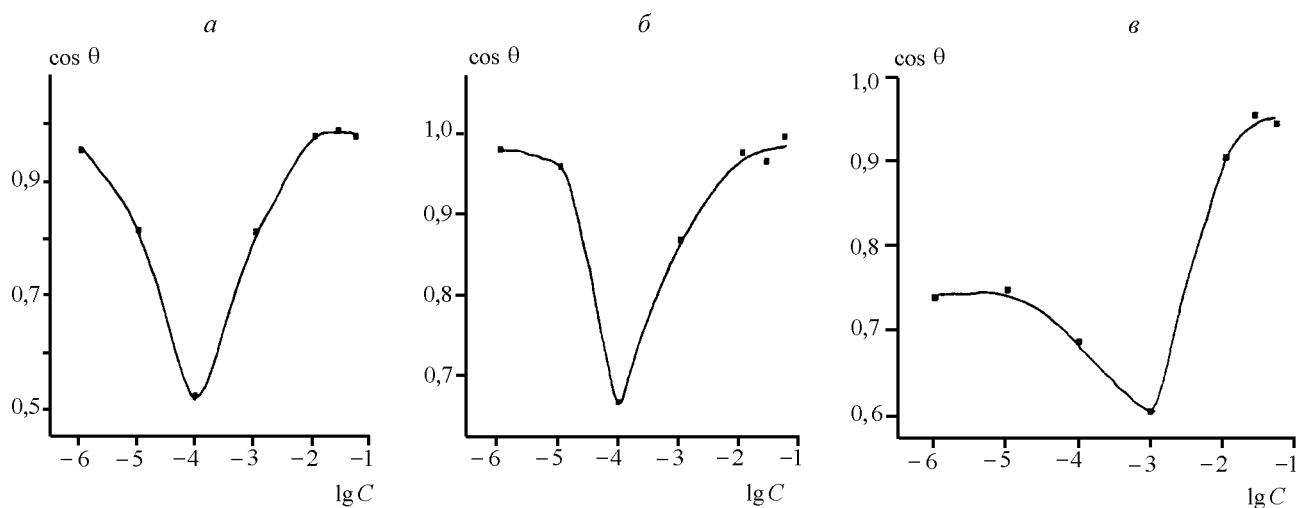


Рис. 3. Изотермы смачивания стекла водными растворами смесей Тритон X-100 – ДТАБ. Мольная доля (а) ДТАБ: 0,2 (а), 0,5 (б), 0,8 (в) (С, моль/л)

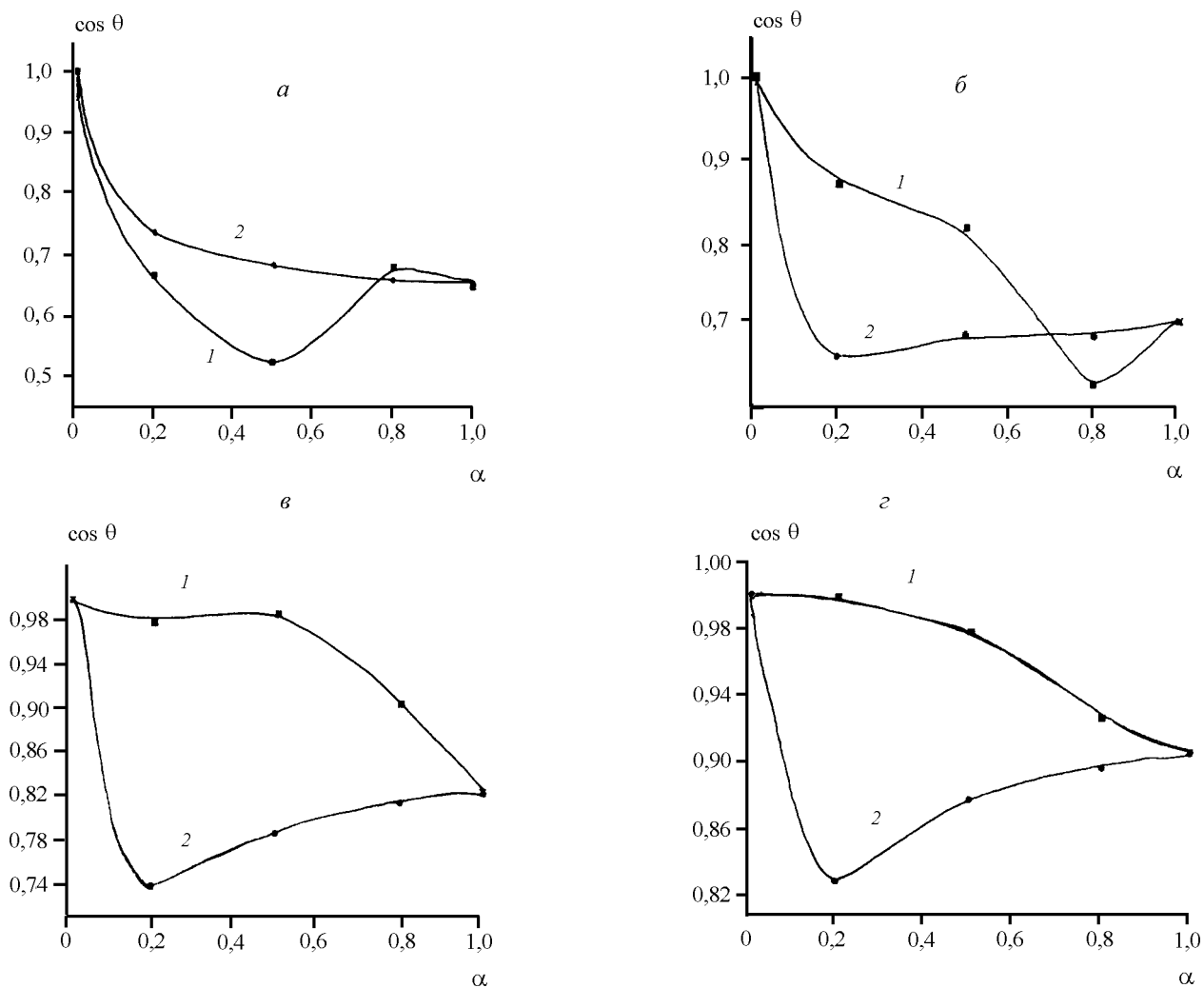


Рис. 4. Смачиваемость стекла в зависимости от состава смесей Тритон X-100 – СТАВ: экспериментальные (1) и расчетные (2) зависимости. Общая концентрация (С) ПАВ в смесях, М: 10^{-4} (а), 10^{-3} (б), 10^{-2} М (в), $5 \cdot 10^{-2}$ М (г)

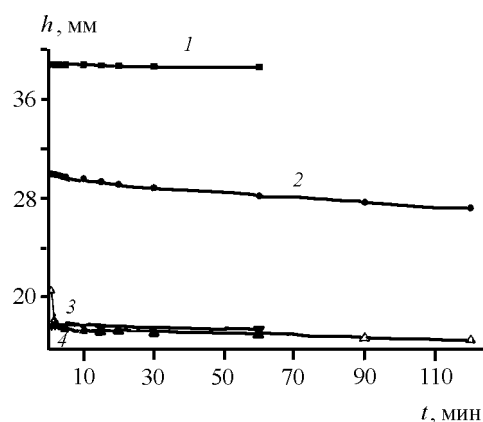


Рис. 5. Кинетика капиллярного поднятия растворов смесей Тритон X-100 – ДТАБ ($\alpha = 0,2$). Общая концентрация (С) ПАВ, М: 10^{-5} (1), 10^{-4} (2), 10^{-3} (3), 10^{-2} (4), $5 \cdot 10^{-2}$

фазной поверхности [8] и катионы ДТА⁺ могут взаимодействовать со свободной парой электронов эфирного кислорода. Другой возможный механизм связан с переориентацией молекул Тритон X-100 в адсорбционном слое углеводородными цепями в сторону раствора. Невысокая скорость процесса объясняется как небольшой дви-

жущей силой (пропорциональной отклонению динамического угла от равновесного), так и значительным сопротивлением вытеканию (необходимо преодолеть вязкое сопротивление и адгезию раствора к первоначально смоченной поверхности).

При увеличении концентрации ПАВ (при переходе в область формирования бислоя, которому соответствует уменьшение углов смачивания), этот эффект исчезает. Следует отметить, что уменьшение высоты капиллярного поднятия при оттекании растворов для смесей Тритон X-100 – ДТАБ заметно меньше, чем для смесей Тритон X-100 – СТАВ [12].

Таким образом, получено, что при мицеллообразовании система Тритон X-100-ДТАБ ведет себя как идеальная. Напротив, при смачивании стекла обнаружены синергетические эффекты при образовании адсорбционных слоев на границе раствор – стекло, приводящие к большему росту углов при формировании первого адсорбционного слоя и к более сильному снижению углов при образовании второго слоя по сравнению с раствором ДТАБ той же концентрации в отсутствие Тритон X-100. Процесс формирования первого, гидрофобизирующего, слоя на поверхности раствор – стекло достаточно длителен и вызывает возвратное течение растворов в капилляре – первоначальный быстрый подъем сменяется медленным вытеканием жидкости из капилляра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №99-03-32130).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- Holland P.M., Rubingh D.N. Mixed Surfactant Systems. ACS Symp. 501. American Chemical Society. Washington. DC. 1992.
- Rosen M.J., Hua X.Y. // J. Coll. Int. Sci. 1982. **86**. P. 164.
- Saiyad A.H., Rakshit A.K., Bhat S.G.T. // Indian J. Chem. 1995. **34A**. P. 611.
- Saiyad A.H., Bhat S.G.T., Rakshit A.K. // Coll. Polym. Sci. 1998. **276**. №10. P. 913.
- Соболева О.А., Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. С. 609.
- Крехова М.Г., Должилова В.Д., Сумм Б.Д., Богданова Ю.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. **36**. С. 578.
- Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л., 1979.
- Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982.
- Муллер В.М., Сергеева И.П., Чураев Н.В. // Коллоидн. ж. 1995. **57**. №3. С. 368.
- Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. // Коллоидн. ж. 1996. **58**. №2. С. 188.
- Rosen M.J. // Langmuir. 1991. **7**. №5. P. 885.
- Соболева О.А., Богданова Ю.Г., Сумм Б.Д. // Коллоидн. ж. (в печати).

Поступила в редакцию 11.04.00