

УДК 541.183:532.64

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ НА СМАЧИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, Б.Д. Сумм

(кафедра коллоидной химии; e-mail: bogd@colloid.chem.msu.ru)

Исследовано смачивание низкоэнергетических твердых поверхностей (тефлона, гидрофобизованного стекла) водными растворами бинарных смесей ПАВ различной природы (катионное-анионное, анионное-неионогенное). Обнаружен неаддитивный эффект смачивания. Показано, что величина эффекта и условия его проявления зависят от степени избыточного (по сравнению с одинаковыми молекулами или ионами) притяжения молекул (ионов) компонентов в смешанных адсорбционных слоях на границах раздела фаз при смачивании. Установлено, что увеличение эффективности смачивающего действия смесей можно прогнозировать на основании измерений поверхностного натяжения соответствующих растворов.

Коллоидно-химические свойства смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) изучаются в последнее время весьма интенсивно. Большой научный интерес к этим исследованиям обусловлен тем, что во многих случаях свойства смесей не являются аддитивными. При этом известны случаи как усиления (синергизм), так и ослабления (антагонизм) действия ПАВ в смеси. Благодаря синергетическому действию компонентов смеси широко используются во многих технологиях (нанесение покрытий, флотация, нефтедобыча, разработка рецептур косметических средств и пр.), поскольку они обеспечивают более высокую эффективность действия по сравнению с индивидуальными ПАВ.

К настоящему времени достаточно хорошо изучены неаддитивные эффекты в водных растворах бинарных смесей ПАВ при мицеллообразовании и адсорбции компонентов смесей на различных границах раздела фаз (раствор-воздух, раствор-твердое тело)[1–6]. Проявление неаддитивного действия ПАВ принято связывать с наличием избыточного взаимодействия между молекулами (ионами) компонентов смеси, мерой которого является параметр β [1, 3]. В частности, при избыточном (по сравнению с молекулами или ионами одного сорта) притяжении наблюдается синергизм действия ПАВ в смеси, т.е. какой-либо показатель достигается при меньших концентрациях ПАВ в смеси, чем в растворах чистых компонен-

тов [3]. В этом случае параметры взаимодействия $\beta < 0$. Известно, что параметр β для разнотипных ПАВ существенно зависит от природы компонентов смеси [1, 3]. Так в ряду катионное-неионогенное, анионное-неионогенное и катионное-анионное ПАВ β меняется от -1 до -40 [3].

Весьма перспективно использование растворов бинарных смесей ПАВ для регулирования смачивания твердых тел различной природы. Однако смачивающее действие растворов смесей изучено в меньшей степени по сравнению с другими объемными и поверхностными свойствами смесей. В ряде работ описано неаддитивное поведение компонентов смесей при смачивании. Оно следует из закона Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) / \sigma_{\text{жг}},$$

где θ – равновесный краевой угол, $\sigma_{\text{тг}}$ – удельная свободная поверхностная энергия на границе твердое тело–газ, $\sigma_{\text{тж}}$ и $\sigma_{\text{жг}}$ – межфазное натяжение на границах твердое тело–жидкость и жидкость–газ соответственно. Неаддитивные эффекты при адсорбции на этих межфазных границах могут привести к неаддитивности при смачивании твердых тел растворами смесей ПАВ. Однако степень проявления указанных эффектов может зависеть от концентрации и соотношения ПАВ в смеси [7].

Теоретический анализ смачивающего действия растворов бинарных смесей ПАВ по отношению к низкоэнергетическим поверхностям проведен в ра-

боте [8], где предложен метод расчета параметров взаимодействия молекул (ионов) компонентов в смешанных адсорбционных слоях на границе низкоэнергетическая поверхность–раствор смеси и состава этих слоев по экспериментальным изотермам поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ (с) и краевых углов θ (с). Этот подход не исключает измерения краевых углов растворов индивидуальных ПАВ и их смесей. Таким образом, вопрос о прогнозировании смачивающего действия растворов смесей ПАВ по отношению к твердым поверхностям остается открытым.

Ранее нами было показано, что смачивание низкоэнергетических поверхностей (тефлона, гидрофобизованного стекла) водными растворами смесей катионного и неионогенного ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ и тритона X-100, TX-100) с небольшими параметрами взаимодействия ($\beta \approx -1$) можно прогнозировать на основании изотерм поверхностного натяжения $\sigma_{жг} = f(c)$ соответствующих растворов [9]. В области концентраций, соответствующих мицеллообразованию в растворах ПАВ и их смесей, ЦТАБ и TX-100 проявляют большую эффективность в отношении смачивающего действия и понижения поверхностного натяжения, чем это можно ожидать при их аддитивном поведении.

Цель данной работы – исследовать смачивающее действие смесей ПАВ других типов и выяснить возможность прогноза смачивающего действия бинарных смесей с более сильными взаимодействиями между молекулами (ионами) в смешанных адсорбционных слоях. Было исследовано смачивание тефлона и гидрофобизованного стекла водными растворами бинарных смесей анионного–неионогенного и анионного–катионного ПАВ. Для низкоэнергетических поверхностей величина $\sigma_{тт}$ не зависит от концентрации ПАВ [10], поэтому в этом случае анализ смачивающего действия растворов смесей упрощается. Были использованы следующие ПАВ: анионное – додецилсульфат натрия (ДДСН); катионное –

цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ); неионогенное – тритон X-100 (TX-100), степень оксиэтилирования $n = 10$, (“Serva”, Германия, чистота > 99.8%). Данные, полученные для указанных систем, сопоставлены с полученными ранее для смесей ЦТАБ/TX-100 [8].

Экспериментальная часть

Растворы готовили на дистиллированной воде, рН растворов 6,5. Свойства смесей ДДСН/TX-100 были исследованы в широкой области концентраций ПАВ $c = (10^{-7}–10^{-1})$ М. Для смесей ДДСН/ЦТАБ интервал концентраций $c = (10^{-7}–10^{-4})$ М ограничен, поскольку при общих концентрациях ПАВ $c > 10^{-4}$ происходит разделение фаз с образованием нерастворимых комплексов [1]. Мольная доля ДДСН в смесях составляла $\alpha = 0,2; 0,5; 0,8$.

Поверхностное натяжение ($\sigma_{жг}$) измеряли методом Вильгельми (уравновешивание платиновой пластинки) с точностью $\pm 0,5$ мН/м. Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для растворов индивидуальных ПАВ и их смесей, полученные по изотермам поверхностного натяжения, хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1). По изотермам поверхностного натяжения была рассчитана поверхностная активность индивидуальных ПАВ $G = \lim (-d\sigma_{жг}/dc)_{c \rightarrow 0}$ (табл. 2).

Тефлон марки ТФ-4 использовали в виде пластинок. Гидрофобизованное стекло получали при выдерживании пластинок стекла в парах диметилдихлорсилана в течение 24 ч с последующим промыванием в хлороформе [7]. Образцы стандартизовали по краевым углам натекания (θ_a) и оттекания (θ_r) дистиллированной воды, которые составляли 120 и 118°, 104 и 103° для тефлона и гидрофобизованного стекла соответственно.

Краевые углы θ измеряли гониометрически в условиях, близких к равновесным [9]. Точность измерений $\pm 1^\circ$. Для каждой концентрации проводили измерения краевых углов 3–5 капель. Среднеквадратичное отклонение $\pm 2^\circ$.

Т а б л и ц а 1

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) растворов TX-100, ДДСН и их смесей; α – мольная доля ДДСН в смеси

α	0	0,2	0,5	0,8	1
ККМ, $\times 10^4$ М	2,9	3,1	3,3	5,1	79

Т а б л и ц а 2

Поверхностная активность (G) индивидуальных ПАВ в водных растворах

ПАВ	TX-100	SDS	СТАБ
$G, \times 10^6$ (мДж/м ²)/(моль/л)	3,9	1,6	2,4

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения $\sigma_{\text{жг}}$ (с) для растворов ДДСН, ЦТАБ и их смесей. В исследованном интервале концентраций поверхностное натяжение индивидуальных ПАВ уменьшается незначительно, причем ЦТАБ проявляет большую поверхностную активность по сравнению с ДДСН (табл. 2). Изотермы $\sigma_{\text{жг}}$ (с) для растворов смесей ДДСН/ЦТАБ демонстрируют синергизм действия этих ПАВ в отношении снижения поверхностного натяжения во всей области исследованных концентраций: определенное значение поверхностного натяжения для растворов смесей достигается при меньших общих концентрациях ПАВ в смеси, чем в растворах чистых компонентов. Для ДДСН и TX-100 синергизм в отношении снижения поверхностного натяжения не наблюдается (рис. 2). Однако анализ зависимостей $\sigma(\alpha)$ указывает на неаддитивное поведение компонентов на границе раствор–воздух.

Зависимости поверхностного натяжения водных

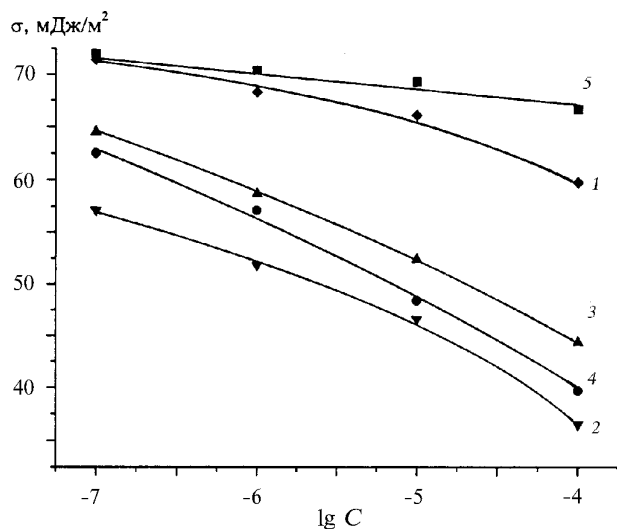


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов ЦТАБ (1), ДДСН (5) и их смесей при $\alpha = 0,2$ (2); 0,5 (3) и 0,8 (4) (α – мольная доля ДДСН в смеси)

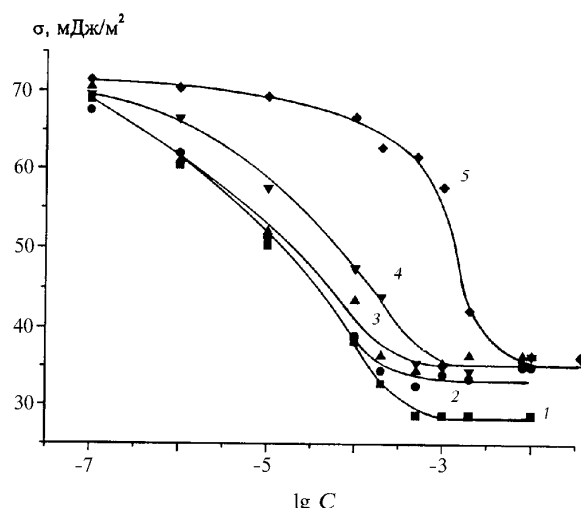


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов TX-100 (1), ДДСН (5) и их смесей при $\alpha = 0,2$ (2); 0,5 (3) и 0,8 (4) (α – мольная доля ДДСН в смеси)

растворов от состава смеси ($\sigma_{\text{жг}} = f(\alpha)$) при различных общих концентрациях ПАВ представлены на рис. 3 а, б. Для смесей ДДСН/TX-100 эти зависимости близки к линейным в области малых концентраций $c = (10^{-7}, 10^{-6})$ М. Это означает, что компоненты смесей адсорбируются на границе раствор–воздух независимо и поверхностное натяжение смешанного раствора (σ_{mix})

$$\sigma_{\text{mix}} = \alpha\sigma_1 + (1 - \alpha)\sigma_2,$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение растворов индивидуальных ПАВ, α – мольная доля ПАВ в смеси. В интервале концентраций $c = (10^{-5} - 10^{-2})$ М, соответствующем мицеллообразованию в растворах ПАВ и их смесей, наблюдается отрицательное отклонение от идеального поведения: поверхностное натяжение растворов смесей меньше, чем это можно было ожидать при аддитивной адсорбции компонентов смесей на границе раствор–воздух (рис. 3, а, табл. 1). Следует отметить, что наиболее резкое уменьшение поверхностного натяжения происходит в интервале α (ДДСН) = (1–0,8), т.е. при малом содержании в смеси более поверхностно-активного компонента – TX-100. Существенно, что поверхностное натяжение для растворов индивидуального TX-100 ниже, чем для всех изученных смесей. Подобные зависимости поверхностного натяжения от соотношения и концентрации компонентов смеси были получены нами ранее для системы ЦТАБ/TX-100 [7].

Для смеси ДДСН/ЦТАБ зависимости $\sigma_{\text{жг}} = f(\alpha)$ нелинейны уже в области малых концентраций

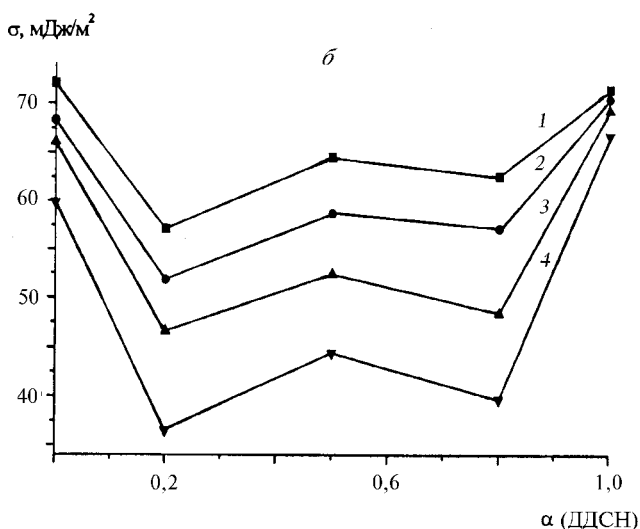
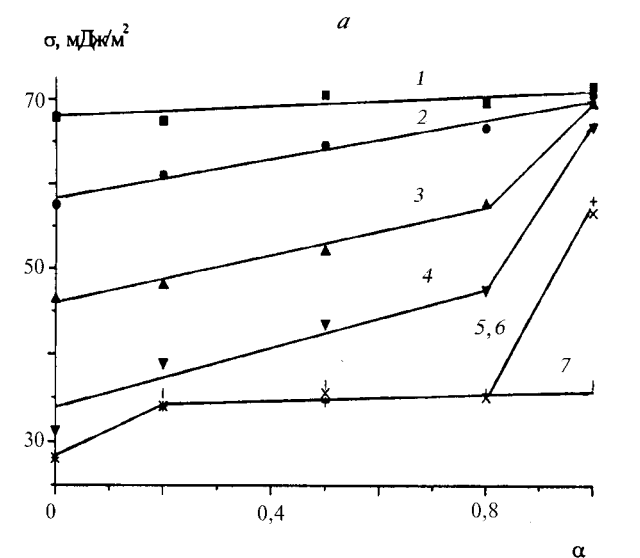


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения растворов смесей ДДСН/ТХ-100 (а) и ДДСН/ЦТАБ (б) от мольной доли ДДСН в смеси (α); общая концентрация ПАВ в растворах смесей (М): 10⁻⁷ (1); 10⁻⁶ (2); 10⁻⁵ (3); 10⁻⁴ (4); 6·10⁻⁴ (5); 10⁻³ (6); 10⁻² (7)

(рис. 3, б). Наиболее резко поверхностное натяжение снижается при малом содержании второго компонента (в интервалах $\sigma = 0-0,2$ и $\alpha = 1-0,8$). Различия в поверхностной активности ДДСН и ЦТАБ не оказывают влияния на эффективность снижения поверхностного натяжения смесями с малым содержанием второго компонента ($\alpha = 0,2$ и $\alpha = 0,8$).

Для анализа поведения компонентов смесей на границе раствор–воздух был использован известный подход Рубина и Розена, основанный на теории регулярных растворов. С использованием экспериментальных изотерм поверхностного натяжения $\sigma_{жг} = f(c)$ были рассчитаны параметры взаимодействия молекул и ионов компонентов смесей ДДСН/ТХ-100 и

ДДСН/ЦТАБ в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор–воздух (β^σ) и состав адсорбционных слоев [2, 3]. Расчеты проводили по уравнениям:

$$(X^\sigma)^2 \ln(\alpha C_{12}^\sigma / X C_1^\sigma) / (1 - X^\sigma) - X^\sigma \ln[(1 - \alpha) C_{12}^\sigma / (1 - X^\sigma) C_2] = 1, \quad (1)$$

$$\beta^\sigma = \ln(\alpha C_{12}^\sigma / X^\sigma C_1^\sigma) / (1 - X^\sigma)^2, \quad (2)$$

где X^σ – мольная доля ПАВ I в смешанном адсорбционном слое, C_1^σ , C_2^σ и C_{12}^σ – концентрации индивидуальных ПАВ I и II и общая концентрация ПАВ в смеси, необходимые для понижения поверхностного натяжения до заданного значения [3]. В качестве примера в табл. 3 представлены значения β^σ и X^σ при $\sigma_{жг} = 45$ мДж/м².

Расчетные значения β^σ и X^σ сопоставлены с полученными ранее значениями для смеси ЦТАБ/ТХ-100 [9].

Отрицательные значения параметров взаимодействия указывают на избыточное притяжение молекул и ионов компонентов смесей в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор–воздух. В ряду ЦТАБ/ТХ-100 ≤ ДДСН/ТХ-100 < ДДСН/ЦТАБ это притяжение усиливается, что согласуется с представлениями о влиянии природы ПАВ – компонентов смесей на избыточное межмолекулярное притяжение [1].

Можно полагать, что эффективность действия смесей в отношении понижения поверхностного натяжения определяется взаимодействием молекул (ионов) компонентов в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор–воздух. Известно, что ТХ-100 взаимодействует с ЦТАБ, координируясь полиоксиэтильной цепью около положительно заряженного катиона цетилтриметиламмония [11]. На механизм взаимодействия анионов додецилсульфата и молекул ТХ-100 нет единой точки зрения. В ряде работ обсуждается возможность координации протонированной полиоксиэтильной цепи около аниона ДДСН [11]. Однако в области нейтральных рН возможность протонизации полиоксиэтильной цепи очень мала [1]. Другой вероятный механизм взаимодействия – ассоциация противоионов анионного ПАВ: гибкие полиоксиэтильные цепи, оборачиваясь вокруг катиона натрия, превращают ТХ-100 в ассоциированное катионное ПАВ, способное к электростатическому взаимодействию с ДДСН [1]. Такой механизм вполне может быть реализован, поскольку известно, что устойчивость комплексов [ион металла – полиоксиэтильная цепь] возрастает в смешан-

Т а б л и ц а 3

Параметры взаимодействия β^σ и мольная доля ПАВ X^σ в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор–воздух при $\sigma_{\text{жг}} = 45 \text{ мДж/м}^2$

α	Смесь					
	ДДСН/ЦТАБ		ДДСН/ТХ-100		ЦТАБ/ТХ-100, по данным [9]	
	X^σ	β^σ	X^σ	β^σ	X^σ	β^σ
0,2	0,50	-14,0	0,05	-2,8	0,03	-1,1
0,5	0,55	-13,8	0,11	-2,8	0,10	-1,1
0,8	0,58	-12,5	0,22	-2,8	0,24	-1,1

ных мицеллах [1]. Сильные электростатические взаимодействия катионов цетилтриметиламмония и анионов додецилсульфата характеризуются большими по абсолютной величине параметрами взаимодействия.

Расчеты показывают, что для всех изученных систем состав смешанного адсорбционного слоя на границе раствор–воздух отличается от состава смеси (табл. 3). Это и является причиной неаддитивного действия ПАВ в смеси в отношении понижения поверхностного натяжения.

Для смесей ДДСН/ЦТАБ соотношение компонентов в смешанных адсорбционных слоях практически не зависит от объемного соотношения ПАВ: в интервале $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ оно близко к 1:1, что соответствует стехиометрии при образовании нерастворимых комплексов анионного и катионного ПАВ [12].

Для смесей ДДСН/ТХ-100 и ЦТАБ/ТХ-100, характеризующихся небольшими параметрами взаимодействия, смешанные адсорбционные слои обогащены ТХ-100 – компонентом с большей поверхностной активностью на границе раствор–воздух. Составы адсорбционных слоев для указанных смесей близки для одинаковых соотношений ионогенного и неионогенного ПАВ в смеси (табл. 3), что указывает на близкий механизм организации адсорбционных слоев смесей ДДСН/ТХ-100 и ЦТАБ/ТХ-100 на границе раствор–воздух и позволяет считать более вероятным механизм координации поли-

оксиэтильной цепи ТХ-100 около катионов ионогенных ПАВ [1].

Таким образом, для растворов смесей с небольшим избыточным притяжением между молекулами (ионами) компонентов поверхностное натяжение меньше по сравнению с аддитивной величиной. Неаддитивное поведение ПАВ наблюдается только в узком интервале концентраций, соответствующих мицеллообразованию в растворах индивидуальных ПАВ и их смесей. Для смесей с сильными межмолекулярными взаимодействиями наблюдается синергизм понижения $\sigma_{\text{жг}}$.

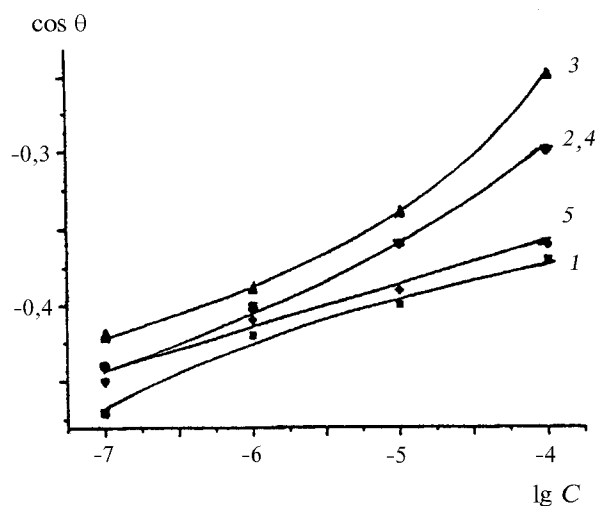


Рис. 4. Изотермы краевых углов смачивания тефлона растворами ДДСН (1), ЦТАБ (5) и их смесей при $\alpha = 0,2$ (2); 0,5 (3) и 0,8 (4) (α – мольная доля ДДСН в смеси)

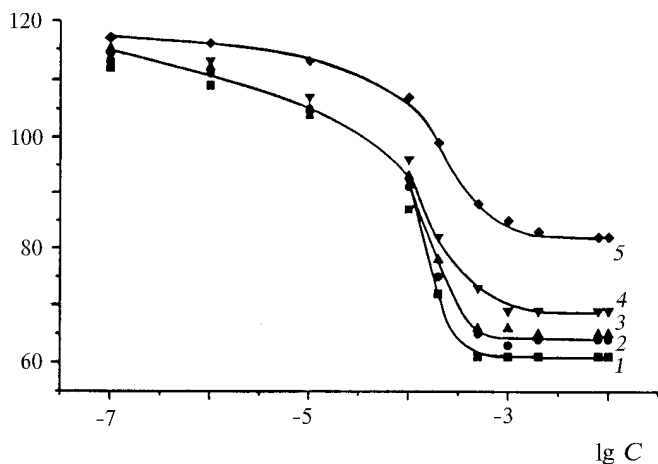


Рис. 5. Изотермы краевых углов смачивания тефлона растворами ТХ-100 (1), ДДСН(5) и их смесей при $\alpha = 0,2$ (2); 0,5 (3) и 0,8 (4) (α – мольная доля ДДСН в смеси)

Краевые углы растворов ДДСН и ЦТАБ на поверхностях тефлона и гидрофобизованного стекла незначительно уменьшаются во всей области исследованных концентраций, причем ЦТАБ, более поверхностно-активный на границе раствор–воздух, обладает большей смачивающей способностью, чем ДДСН (рис. 4). При смачивании тефлона и гидрофобизованного стекла растворами смесей ДДСН/ЦТАБ наблюдается синергизм смачивания (смеси смачивают твердые подложки лучше, чем растворы индивидуальных ПАВ).

Изотермы смачивания поверхностей тефлона и гидрофобизованного стекла растворами ДДСН, ТХ-100 и их смесей и $\theta(c)$ имеют три характерных участка (рис. 5). В области малых концентраций краевые углы незначительно уменьшаются, при увеличении концентрации наблюдается резкое снижение краевых углов, при концентрации $c \geq \text{ККМ}$ величина θ не меняется. Растворы ТХ-100 смачивают лучше твердые подложки, чем растворы ДДСН и смесей ДДСН/ТХ-100. Эффективность смачивающего действия смесей уменьшается при увеличении мольной доли ДДСН. Зависимость косинусов краевых углов от состава смеси $\cos \theta(\alpha)$ при различных общих концентрациях ПАВ выявляет неаддитивный вклад компонентов в значения краевых углов. В качестве примера на рис. 6, а, б зависимости $\cos \theta(\alpha)$ представлены для гидрофобизованного стекла и растворов смесей ДДСН/ТХ-100 и ДДСН/ЦТАБ соответственно.

Для смесей ДДСН/ТХ-100 эти зависимости близки к линейным в области малых концентраций $c = (10^{-7} - 10^{-5})$ М (рис. 6, а), что указывает на аддитив-

ное смачивающее действие компонентов. В области, соответствующей мицеллообразованию в растворах ПАВ и их смесей $c = (10^{-4} - 10^{-2})$ М, наблюдаются отклонения от линейной зависимости. Небольшое содержание ТХ-100 в смеси резко улучшает смачивающую способность ДДСН: $\cos \theta$ увеличивается при $c = (2 \cdot 10^{-4} - 10^{-2})$ М в интервале $\alpha = (1,0 - 0,8)$.

Положительное отклонение зависимостей $\cos \theta(\alpha)$ от линейности указывает на то, что в интервале концентраций, соответствующих мицеллообразованию в растворах ПАВ и их смесей, растворы смесей смачивают твердые подложки лучше, чем это можно ожидать при аддитивном смачивающем действии, когда краевой угол раствора смеси (θ_{mix}) можно рассчитать по уравнению

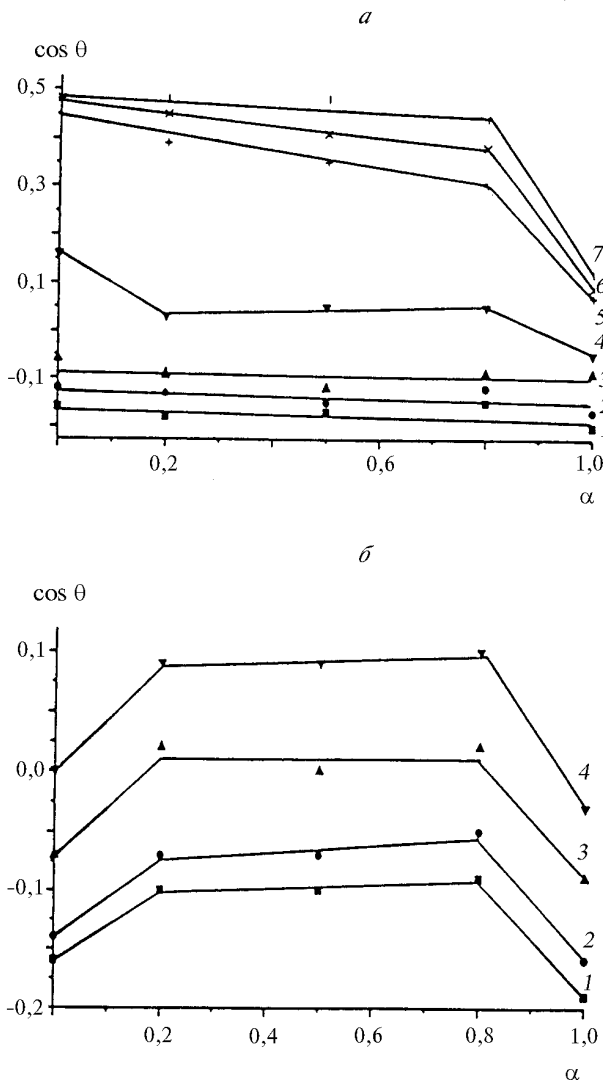


Рис. 6. Зависимости косинусов краевых углов растворов смесей ДДСН/ТХ-100 (а) и ДДСН/ЦТАБ (б) на гидрофобизованном стекле от мольной доли ДДСН в смеси (α); общая концентрация ПАВ (М) в растворах смесей 10^{-7} (1); 10^{-6} (2); 10^{-5} (3); 10^{-4} (4); $6 \cdot 10^{-4}$ (5); 10^{-3} (6); 10^{-2} (7)

$$\cos \theta_{\text{mix}} = \alpha \cos \theta_1 + (1 - \alpha) \cos \theta_2, \quad (3)$$

где θ_1 и θ_2 – краевые углы растворов индивидуальных ПАВ, α – мольная доля ПАВ в смеси [9].

Для оценки величины неаддитивного эффекта при смачивании можно использовать разность между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (3) значениями краевых углов [9]. Максимальное понижение краевых углов растворов смесей по сравнению с аддитивной величиной наблюдалось при малом содержании ТХ-100 ($\alpha = 0,8$) и составило 11 и 16° для тефлона и гидрофобизованного стекла соответственно. Близкие значения получены ранее для смесей ЦТАБ/ТХ-10: они составили 13 и 18° для тефлона и гидрофобизованного стекла соответственно [9].

Область концентраций, при которых наблюдается неаддитивный эффект при смачивании твердых подложек растворами ДДСН/ТХ-100, соответствует концентрационному интервалу, в котором наблюдается неаддитивное действие этих ПАВ в отношении понижения поверхностного натяжения $\sigma_{\text{жг}}$.

Зависимости $\cos \theta(\alpha)$ для смесей ДДСН/ЦТАБ иллюстрируют синергизм смачивания (рис. 6, б). Наиболее сильно он проявляется при малом содержании второго компонента ($\alpha = 0,2$ и $\alpha = 0,8$).

Для объяснения различной эффективности действия смесей ПАВ при смачивании в работе был использован подход, предложенный в [8] для описания поведения смесей ПАВ при смачивании в условиях неспецифической совместной адсорбции компонентов на границе раствор–низкоэнергетическая поверхность. В рамках этого подхода были рассчитаны параметры взаимодействия ($\beta_{\text{тж}}$) молекул (ионов) компонентов смесей в смешанных адсорбционных слоях на границах раствор–тефлон и раствор–гидрофобизованное стекло и соотношения ПАВ в этих слоях. Расчеты проводили численным решением уравнений*

$$\beta_{\text{sl}} (1-X)^2 = \ln (C_1/XC_1) - [\sigma_{\text{sl}} (A_1^\circ - A_1)]/RT, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} X^2 \ln(C_1/XC_1^\circ) - \sigma_{\text{sl}} A_1^\circ /RT \cdot [1 - (A_{\text{av}}/[XA_1^\circ + (1-X)A_2^\circ])] \\ = (1-X)^2 \ln (C_2/C_2^\circ(1-X)) - \\ \sigma_{\text{sl}} A_2^\circ /RT \cdot [1 - (A_{\text{av}}/(XA_1^\circ + (1-X)A_2^\circ))], \end{aligned} \quad (5)$$

$$A_1 = A_{\text{av}} A_1^\circ / [XA_1^\circ + (1-X)A_2^\circ],$$

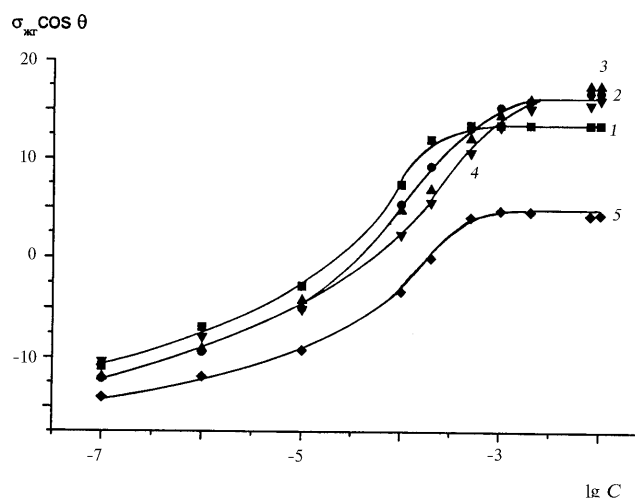


Рис. 7. Изотермы напряжения смачивания ($\sigma_{\text{жг}} \cos \theta$) = $f(\lg c)$ гидрофобизованного стекла растворами ТХ-100 (1), ДДСН (5) и их смесей при $\alpha = 0,2$ (2); $0,5$ (3) и $0,8$ (4) (α – мольная доля ДДСН в смеси, c – общая концентрация ПАВ в растворах)

где C_1 , C_2 , C_1° и C_2° – концентрации ПАВ (компонентов в смешанных и индивидуальных растворах, необходимые для снижения межфазного натяжения σ_{sl} до заданного значения соответственно), A_1° , A_2° – площади, приходящиеся на молекулу (ион) ПАВ в индивидуальном адсорбционном слое, A_{av} – средняя площадь на молекулу (ион) ПАВ в смешанном слое на границе раствор–твердое тело. Величину площади, приходящейся на молекулу в адсорбционном слое (A), рассчитывали по уравнению

$$A = 1 / (\Gamma_{\text{тж}} \cdot N_{\text{a}}),$$

где $\Gamma_{\text{тж}}$ – адсорбция на границе раствор–твердая поверхность, N_{a} – число Авогадро. Значения $\Gamma_{\text{тж}}$ были рассчитаны из экспериментальных концентрационных зависимостей напряжения смачивания ($\sigma_{\text{жг}} \cos \theta$) = $f(\lg c)$:

$$\Gamma_{\text{тж}} = d(\sigma_{\text{жг}} \cos \theta) / 2,3 RT d(\lg c),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура [8, 13, 14]. Это уравнение получено комбинированием уравнений Гиббса и Юнга. В качестве примера на рис. 7 представлены зависимости для гидрофобизованного стекла.

Результаты расчетов состава смешанных адсорбционных слоев на границе раствор–твердое тело и параметров взаимодействия молекул (ионов) ПАВ в этих слоях представлены в табл 4, 5. Расчеты для

*Благодарим мл. науч. сотр. кафедры физической химии А.А. Ярославцева за программу, составленную для численного решения уравнений.

Таблица 4

Параметры взаимодействия ($\beta^{тж}$) молекул (ионов) ПАВ в смешанных адсорбционных слоях на границе тефлон-раствор и мольная доля ($X^{тж}$)

α	ДДСН/ЦТАБ		ДДСН/ТХ-100		ЦТАБ/ТХ-100, по данным [9]	
	$\sigma_{тж} = 45 \text{ мДж/м}^2$		$\sigma_{тж} = 20 \text{ мДж/м}^2$		$\sigma_{тж} = 20 \text{ мДж/м}^2$	
	$X^{тж}$	$\beta^{тж}$	$X^{тж}$	$\beta^{тж}$	$X^{тж}$	$\beta^{тж}$
0,2	0,44	-16,2	0,12	-1,5	0,11	-3,0
0,5	0,45	-17,7	0,26	-1,5	0,21	-3,5
0,8	0,49	-18,0	0,47	-1,8	0,34	-3,9

Таблица 5

Параметры взаимодействия ($\beta^{тж}$) в смешанных адсорбционных слоях на границе гидрофобизованное стекло-раствор и мольная доля ($X^{тж}$)

α	ДДСН/ЦТАБ		ДДСН/ТХ-100		ЦТАБ/ТХ-100, по данным [9]	
	$\sigma_{тж} = 29 \text{ мДж/м}^2$		$\sigma_{тж} = 20 \text{ мДж/м}^2$		$\sigma_{тж} = 24 \text{ мДж/м}^2$	
	$X^{тж}$	$\beta^{тж}$	$X^{тж}$	$\beta^{тж}$	$X^{тж}$	$\beta^{тж}$
0,2	0,42	-13,8	0,08	-1,1	0,14	-3,9
0,5	0,46	-14,0	0,20	-1,5	0,26	-4,5
0,8	0,51	-15,6	0,38	-1,7	0,38	-5,6

смесей ЦТАБ/ТХ-100 были проведены по ранее полученным экспериментальным данным [9].

Все изученные смеси, как и на границе раствор-воздух, характеризуются отрицательными параметрами взаимодействия. Для смесей ДДСН/ЦТАБ и ЦТАБ/ТХ-100 $|\beta^{тж}| > |\beta^{\sigma}|$ указывает на усиление межмолекулярных взаимодействий вблизи твердой поверхности. Это согласуется с представлениями о влиянии твердой поверхности на агрегирование молекул ПАВ вблизи нее [15]. Ослабление избыточного притяжения ДДСН и ТХ-100 вблизи твердой поверх-

ности по сравнению с границей раствор-воздух может быть связано с уменьшением вклада гидрофобных взаимодействий ПАВ с подложкой при уменьшении длины углеводородного радикала ДДСН.

Следует отметить, что значения β^{σ} и $\beta^{тж}$ в условиях эксперимента носят приближенный характер, поскольку точность их расчета сильно зависит от погрешности при определении концентраций C_1 , C_2 , C_1° и C_2° .

Состав смешанных слоев на границе раствор-твердое тело отличается от состава смесей для всех

изученных систем. Для смесей с небольшими значениями параметров взаимодействия (ДДСН/ТХ-100 и ЦТАБ/ТХ-100) адсорбционные слои на границе твердое тело–раствор также, как и на границе раствор–воздух, обогащены более поверхностно-активным компонентом – ТХ-100.

Соотношение компонентов в смешанных слоях ДДСН/ЦТАБ на твердых поверхностях незначительно меняется при изменении состава смеси в широких пределах ($\alpha = 0,2-0,8$) и также, как на границе раствор–воздух, близко к 1:1, что соответствует стехиометрии образования комплекса поверхностно-активных ионов этих ПАВ (табл. 4, 5).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Поведение смесей ПАВ при смачивании твердых тел с низкой поверхностной энергией аналогично их поведению на межфазной границе раствор–воздух независимо от степени избыточного притяжения молекул (ионов) компонентов. Это обусловлено одинаковым составом соответствующих смешанных адсорбционных слоев на границах раствор–воздух и раствор–твердое тело. Как следствие

этого неаддитивный эффект смачивающего действия растворов смесей ПАВ можно прогнозировать на основании измерений поверхностного натяжения.

Степень проявления совместного неаддитивного поведения ПАВ при смачивании зависит от степени взаимодействия их молекул (ионов) в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор–воздух. При слабом избыточном взаимодействии (значение β составляет приблизительно от -1 до -3) наблюдается отрицательное отклонение от идеального поведения: смеси смачивают твердые подложки лучше, чем при аддитивном поведении компонентов. Неаддитивное поведение наблюдается только в узком интервале концентраций, соответствующем мицеллообразованию в растворах ПАВ и их смесей; в области малых концентраций компоненты смесей вносят аддитивный вклад в значения краевых углов.

Для смеси, характеризующейся значительным межмолекулярным притяжением на границе раствор–воздух ($\beta \approx -15$), уже при очень малых концентрациях ПАВ наблюдается синергизм смачивания.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-2022.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоидной химии. Сб. Л., 1991. С. 60.
2. Holland P.M., Rubingh D.N. // J. Phys. Chem. 1983. **87**. P. 1984.
3. Rosen M.J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. J.F. Scamaron ACS Symp. Ser. 31. Washington, DC: Amer. Chem. Soc. 1986. P. 144.
3. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2002. **64**. № 5. С. 685.
4. Huang Z., Gu T. // Colloids and Surfaces. 1987. **28**. № 1. P. 159.
5. Sayad A.H., Rakshit A.K., Byat S.G. // Indian J. of Chemistry. 1995. **34a**. P. 611.
6. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2226.
7. Rosen M.J., Gu B. // Colloids and Surfaces. 1987. **23**. P. 119.
8. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2003. **65**. № 3. С. 316.
9. Padday J.F. // J. Colloid Int. Sci. 1968. **28**. P. 557.
10. Carnero Ruiz C., Aguar J. // Mol. Phys. 1999. **97**. P. 1095.
11. Stellner K.L., Amante J.C., Scamehorn J.F., Harwell J.H. // J. Colloid Int. Sci. 1988. **123**. № 1. P. 186.
12. Должикова В.Д., Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 1982. **44**. № 3. С. 560.
13. Плетнев М.Ю., Терещенко Н.Б. // Коллоид. журн. 1984. **46**. № 5. С. 935.
14. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М., 1986. С. 127.

Поступила в редакцию 09.01.04

THE INFLUENCE OF COMPONENT'S CHEMICAL NATURE ON WETTING EFFECT OF MIXED SURFACTANT SOLUTIONS

Yu.G. Bogdanova, V.D. Dolzhikova, B.D. Summ

(Division of Colloid Chemistry)

Wetting of low-energy solids (Teflon, hydrophobized glass) by aqueous binary mixed solutions of different nature surfactants (cationic-anionic, anionic-nonionic) was investigated. The non-additive effect of wetting was founded. It was showed, that one's magnitude and displaying conditions depend on extent of excessive (compared to the same molecules or ions) attraction of molecules (ions) of components in mixed adsorption layers at the interfaces during the wetting. It was established that reinforcement of mixture's wetting efficiency might be predicted on the base of surface tension measurements of corresponding solutions.