

УДК 532.64:532.68

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТЕКЛЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КАПИЛЛЯРНОЕ ТЕЧЕНИЕ

О.А. Соболева, Б.Д. Сумм, В.И. Коробков, А.А. Ярославцев

(кафедра коллоидной химии, e-mail: soboleva@colloid.chem.msu.ru)

Изучено капиллярное поднятие водных растворов смесей неионогенного ПАВ Тритон Х-100 с катионными алкилтриметиламоний бромидами в стеклянных капиллярах. Для всех систем в узкой области концентраций обнаружено возвратное течение: после окончания капиллярного поднятия уровень жидкости в капиллярах постепенно понижался вплоть до достижения стационарного положения. Методом автордиографии изучена кинетика формирования смешанных адсорбционных слоев ПАВ на стекле. Установлено, что возвратное течение на начальной стадии (продолжительностью до 1 мин) может быть вызвано медленной кинетикой формирования смешанных адсорбционных слоев.

В настоящее время очень широко изучается влияние смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) на разные коллоидно-химические процессы [1–3]. Однако сведений о кинетике смачивания и капиллярного течения растворов смесей ПАВ очень мало. Ранее мы сообщали о своеобразном эффекте возвратного капиллярного течения водных растворов бинарных смесей неионогенного и катионного ПАВ в стеклянных капиллярах [4–6]. Эффект заключается в следующем. При соприкосновении вертикального стеклянного капилляра с поверхностью раствора вначале происходит быстрый (за доли секунды) подъем до определенной высоты h_1 . После этого в течение длительного времени (до двух суток) происходит медленное понижение уровня раствора в трубке вплоть до установления стационарной высоты $h_2 < h_1$. Мы полагаем, что на процесс возвратного течения водных растворов смесей катионного и неионогенного ПАВ в капиллярах оказывает влияние кинетика формирования смешанных адсорбционных слоев ПАВ на стекле. В выяснении этого влияния заключается цель данного сообщения.

Стационарная стадия капиллярного поднятия вязкой несжимаемой жидкости в длинном цилиндрическом капилляре радиусом r описывается уравнением Лукаса–Уошборна [7, 8]:

$$2\sigma_{\text{жГ}} \cos \theta / r - 8\eta z z' / r^2 - \rho g z = 0, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{жГ}}$ – поверхностное натяжение жидкости, θ – краевой угол, η и ρ – вязкость и плотность жидкости, z – высота капиллярного поднятия в момент времени t , $z' = dz/dt$.

При капиллярном поднятии растворов ПАВ входящие в уравнение (1) величины поверхностного натяжения и краевого угла меняются по мере продвижения мениска по капилляру. Транспорт ПАВ при капиллярном поднятии их водных растворов происходит следующим образом [9, 10]: вдали от межфазной поверхности раствор/воздух ПАВ движется вместе с потоком жидкости параллельно оси капиллярной трубки, вблизи мениска возникает радиальное течение, благодаря которому ПАВ попадает в область линии трехфазного контакта (рис. 1). По мере продвижения мениска по капилляру ПАВ должно непрерывно переходить с поверхности раствор/воздух на поверхность твердое тело/раствор. Если адсорбция ПАВ на стекле велика (это справедливо для катионных и неионогенных ПАВ), то на



Рис. 1. Схема движения ПАВ при капиллярном поднятии их водных растворов [10]

поверхности мениска концентрация ПАВ уменьшается. Соответственно, поверхностное натяжение на границе раствор/воздух $\sigma_{жг}$ при движении мениска по капилляру должно сначала возрасти вследствие уменьшения концентрации ПАВ вблизи поверхности. Затем, по мере замедления капиллярного поднятия, поверхностное натяжение должно уменьшаться и достигать своего равновесного значения. Уменьшение поверхностного натяжения лимитируется диффузионным транспортом ПАВ из объема раствора к межфазной поверхности раствор/воздух. Такое изменение поверхностного натяжения приводит к тому, что движущая сила капиллярного поднятия ($\sigma_{жг} \cos \theta$) сначала растет, а затем уменьшается. Если процесс изменения поверхностного натяжения достаточно медленный, то на зависимости $z(t)$ появляется максимум. В работах [9, 10] при изучении капиллярного поднятия растворов неионогенных ПАВ в некоторых случаях были получены максимумы на зависимости $z(t)$ и проведено теоретическое рассмотрение кинетики капиллярного поднятия с учетом диффузии ПАВ к поверхности мениска. В расчетах принимали, что краевые углы не меняются ($\cos \theta = 1$). В этих опытах постоянное значение высоты поднятия достигалось достаточно быстро (за время менее 40 с), в то время как в нашем эксперименте при капиллярном поднятии растворов смесей ПАВ – за время до двух суток. Таким образом, для объяснения возвратного течения учет только изменения $\sigma_{жг}$ недостаточен.

Иная возможность изменения движущей силы капиллярного поднятия – за счет уменьшения величины $\cos \theta$. Такое уменьшение $\cos \theta$ в системе раствор ПАВ–стекло возможно, если при адсорбции на твердой поверхности ПАВ ориентируются углеводородными цепями в сторону раствора. Это происходит, например, при хемосорбции катионных ПАВ, поскольку катионные головные группы взаимодействуют с отрицательно заряженными адсорбционными центрами на поверхности стекла. Таким образом, адсорбция ПАВ на твердой поверхности (на стекле), особенно вблизи линии смачивания, может быть причиной возникновения возвратного течения.

В экспериментах по изучению причин возвратного течения использовали следующие ПАВ: неионогенное Тритон X-100 (ТХ-100) и катионные додецил-, тетрадецил- и цетилтриметиламмоний бромиды (ДТАВ, ТТАВ и СТАВ соответственно). Все ПАВ производства фирмы “Merck”, чистота 98%. Общую концентрацию растворов C меняли от 10^{-6}

до 10^{-2} М, мольная доля (α) неионогенного ПАВ в смесях составляла 0,2, 0,5 и 0,8. Растворы готовили на дистиллированной воде, их электропроводность составляла $2 \cdot 10^{-3}$ Ом/см. Стеклообразные капилляры имели радиус $r = 0,33$ мм; опыты проводили при 20 °С.

Кинетику капиллярного поднятия на начальной стадии, продолжительностью до 10 с, изучали методом кино съемки с помощью камеры “Olympus Camedia 240” (16 кадр/с). Положение мениска в капилляре на последующей стадии фиксировали с помощью катетометра КМ-6. Для выяснения влияния адсорбции смесей, происходящей на твердой поверхности, на процесс возвратного течения было изучено поднятие растворов смесей ПАВ в капиллярах, на поверхности которых был предварительно сформирован адсорбционный слой. Для этого капилляры заполняли раствором смеси ПАВ, выдерживали в течение 1 ч, удаляли раствор и высушивали капилляры на воздухе. Затем изучали поднятие растворов смесей ПАВ в модифицированных капиллярах.

Для изучения кинетики формирования адсорбционных слоев была разработана методика, основанная на использовании метода автордиографии (АРГ). Суть метода АРГ заключается в регистрации ионизирующего излучения радионуклида с помощью фотодетекторов – различного вида фотопленок или фотозмульсий. Почернение фотопленки пропорционально дозе попавшего на нее излучения. АРГ – прямой метод экспериментального изучения распределения меченого вещества на твердой поверхности. Метод является избирательным, поскольку он позволяет получить информацию о распределении только меченого соединения независимо от присутствия других веществ. Это, в частности, важно для анализа распределения каждого компонента при формировании смешанных адсорбционных слоев ПАВ. Кроме того, измерение величины почернения фотодетектора под действием ионизирующего излучения позволяет получить количественные данные об адсорбции меченого соединения.

ПАВ-компоненты смеси были помечены тритием ^3H методом термической активации [11]. В эксперименте использовали растворы смесей ТХ-100 и ТТАВ; мольная доля (α) ТХ-100 в смесях составляла 0,2 и 0,8 при концентрации меченого компонента 10^{-4} М. Удельная молярная радиоактивность исходных ^3H -ТТАВ составляла 39 ГБк/ммоль (0,116 ГБк /мг), ^3H -ТХ-100 74 ГБк /ммоль (0,115 ГБк /мг). Метод АРГ применяли для изучения распределения мечен-

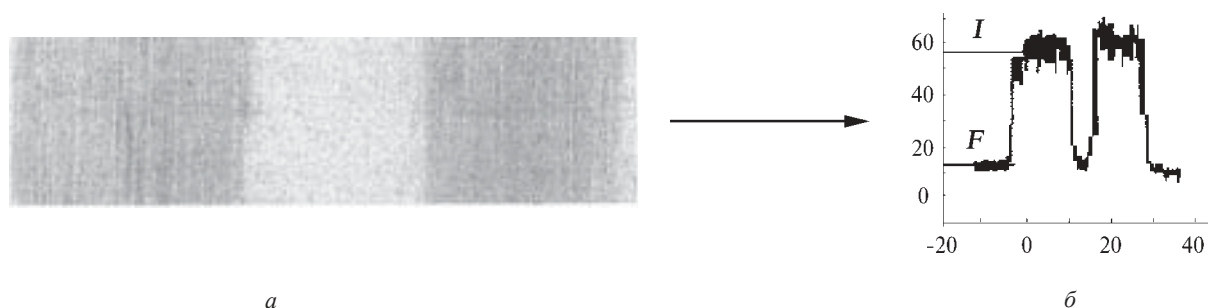


Рис. 2. Схема обработки автордиограмм (см. пояснения в тексте)

ных тритием ТХ-100 и ТТАВ на поверхности стекла при адсорбции из индивидуальных и смешанных растворов. Для этого в одной серии экспериментов использовали меченый ^3H -ТХ-100 и немеченый ТТАВ, в другой – ^3H -ТТАВ и немеченный ТХ-100.

Для изучения кинетики формирования адсорбционного слоя из смеси ПАВ очищенные стеклянные пластины помещали в раствор, содержащий данную смесь ПАВ, на фиксированное время и высушивали на воздухе. Время модифицирования составляло 1 и 5 с; 1, 5 и 30 мин; 2 ч и 2 сут. Затем пластины приводили в контакт с фотодетектором – радиографической пленкой *Retina XBM* с чувствительностью 1600 p^{-1} . После контакта фотодетектора с адсорбционным слоем, содержащим меченные тритием соединения, пленку обрабатывали по стандартной методике [12–13]. В результате на радиографической пленке получали картину распределения меченого вещества по поверхности. Интенсивность почернения фотодетектора пропорциональна количеству адсорбированного меченого ПАВ. В работе использовали растворы разного состава с одинаковым значением удельной радиоактивности (1 мКи/мл); время экспонирования фотодетектора во всех случаях было также одинаковым (19 ч). Полученные автордиограммы позволили проводить сравнение интенсивности почернения для разных пластинок и исследовать зависимость интенсивности почернения автордиограмм от времени модифицирования стекла и от состава раствора.

Количественную оценку интенсивности почернения автордиограмм проводили следующим образом. Автордиограммы сканировали (рис. 2, а) и полученные изображения обрабатывали при помощи специальной программы, позволяющей перевести их в цифровую форму и получить изменение интенсивности почернения автордиограммы вдоль выбранной координаты (рис. 2, б). Из средней величины интенсивности почернения пластины (I) вычитали фоновое значение почернения фотодетектора (F). Величина $K = I - F$

пропорциональна адсорбции меченого соединения. Поскольку адсорбционные слои меченого ПАВ на стекле весьма неоднородны, величина среднего почернения по пластине имеет большой разброс (до 25%). Проведенная таким образом обработка автордиограмм позволяет получить данные о кинетике адсорбции (зависимость интенсивности почернения от времени модифицирования) и определить состав адсорбционного слоя.

На рис. 3 приведены данные о кинетике поднятия чистой жидкости (воды) и растворов ПАВ с одинаковой общей концентрацией $C = 10^{-4} \text{ М}$ – индивидуальных ПАВ (ТХ-100) и ТТАВ, а также их смеси с мольной долей неионогенного ПАВ ($\alpha = 0,5$). Из рис. 3 видно, что возвратное течение является характерной особенностью растворов смесей ПАВ, а для воды и растворов индивидуальных ПАВ этот эффект отсутствует. Можно сделать заключение, что возвратное течение обусловлено особенностями адсорбции ПАВ из раствора смеси на поверхности капиллярной

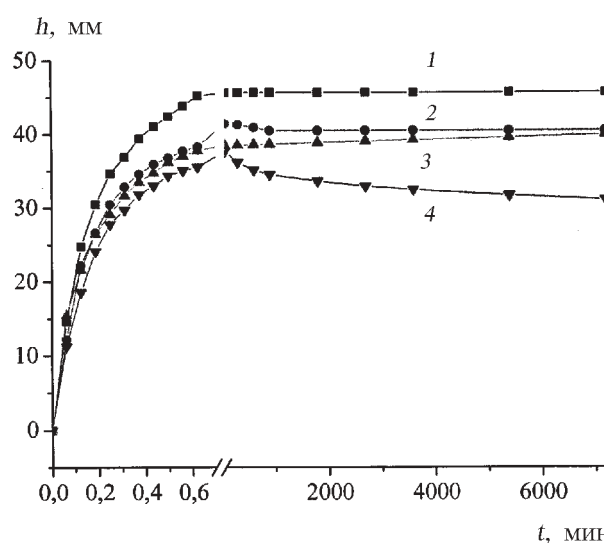


Рис. 3. Кинетика капиллярного поднятия воды (1), растворов ТХ-100 (2), ТТАВ (3) и смеси ТХ-100–ТТАВ (4) ($\alpha = 0,5$; общая концентрация растворов ПАВ $C = 10^{-4} \text{ М}$)

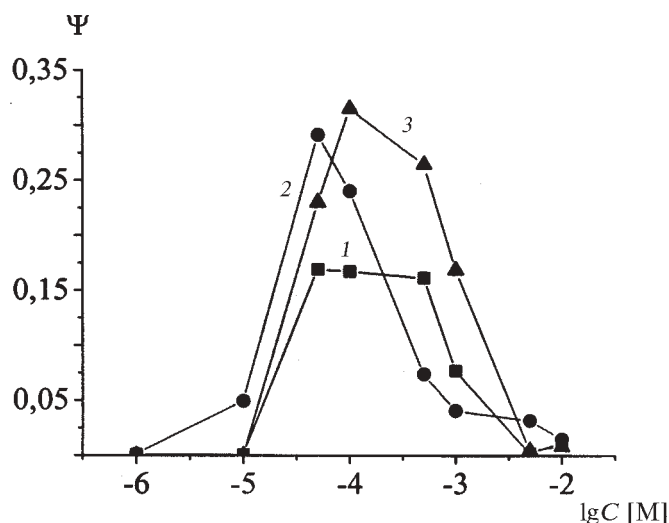


Рис. 4. Зависимость относительного снижения высоты капиллярного поднятия воды от концентрации раствора смесей ТХ-100–ТТАВ при значениях α : 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 0,8

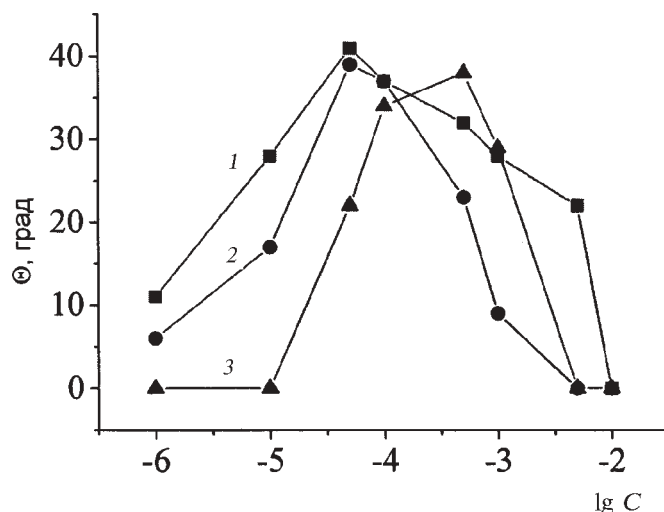


Рис. 6. Изотермы смачивания стекла растворами смесей ТХ-100–ТТАВ при значениях α : 0,2 (1), 0,5 (2), 0,8 (3)

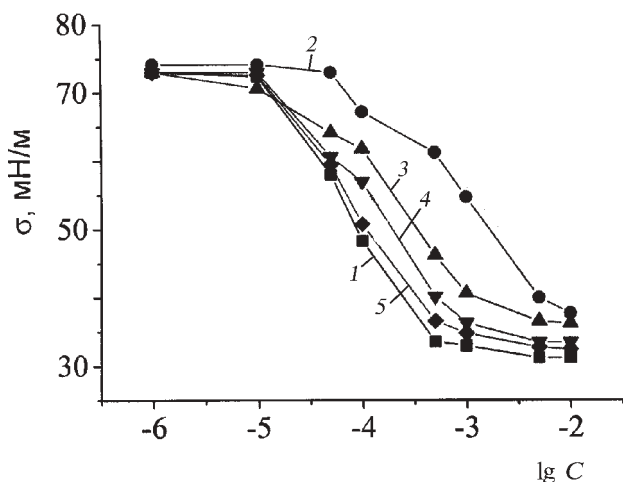


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ; 1 – ТХ-100; 2 – ТТАВ; смесь ТХ-100–ТТАВ при значениях α : 3 – 0,2; 4 – 0,5; 5 – 0,8 (C , М)

трубки, а также на поверхности мениска на границе с воздухом.

Кинетика возвратного течения была изучена для растворов смесей в широкой области концентраций [4–6]. На рис. 4 приведена зависимость относительного снижения высоты поднятия $\Psi = (h_1 - h_2)/h_1$ от общих значений концентрации растворов смесей ТХ-100–ТТАВ, где мольная доля (α) ТХ-100 составляла 0,2; 0,5 и 0,8. Зависимость Ψ от C имеет экстремальный характер, т.е. возвратное течение наблюдается только в сравнительно узком интервале общих концентраций ПАВ.

Рассмотрим, как меняются поверхностное натяжение и краевые углы в этом концентрационном интер-

вале. Измерения концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов смесей ПАВ (рис. 5) и краевых углов смачивания (рис. 6) показывают, что в той области концентраций, в которой наблюдается возвратный эффект, происходит резкое снижение величины поверхностного натяжения растворов смесей ПАВ (рис. 5), а краевые углы достигают максимального значения (рис. 6). Из сопоставления рис. 4, 5 и 6 следует, что малые изменения концентрации растворов ПАВ в достаточно узкой области (10^{-4} – $6 \cdot 10^{-4}$ М) могут привести к заметному изменению как поверхностного натяжения, так и краевого угла, что, в свою очередь, сильно влияет на движущую силу капиллярного течения.

Изучение поднятия растворов смесей ПАВ в капиллярах, на стенках которых был предварительно сформирован адсорбционный слой, показало (рис. 7), что возвратный эффект для смеси с $\alpha = 0,8$ сильно ослабляется, а для смесей с $\alpha = 0,5$ и $\alpha = 0$ исчезает полностью. В результате предварительного модифицирования капилляров на их стенках остается сформированный смешанный адсорбционный слой, который при удалении раствора удерживается на поверхности стекла (см. ниже). Поэтому при капиллярном поднятии растворов в модифицированных капиллярах величины поверхностных натяжений на границе твердое тело/воздух $\sigma_{ТГ}$ и твердое тело/раствор $\sigma_{ТЖ}$ не меняются и, как это следует из уравнения Юнга, величина $\cos \theta$ не может уменьшаться. Соответственно движущая сила капиллярного поднятия может меняться только за счет $\sigma_{ЖГ}$. Резкое уменьшение или исчезнове-

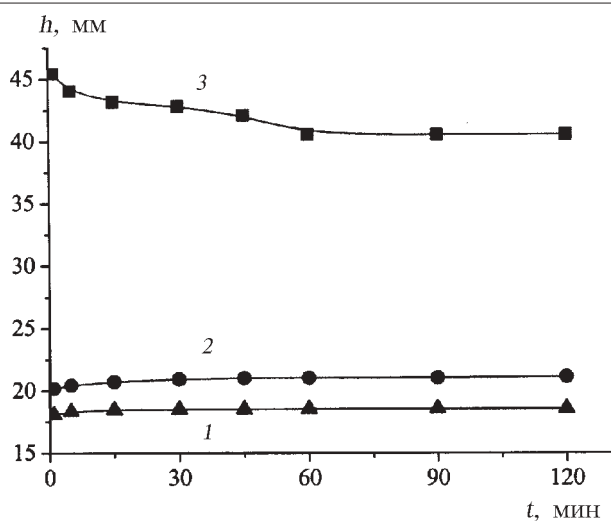


Рис. 7. Кинетика капиллярного поднятия смешанных растворов TX-100–ТТАВ при значениях α : 0,2 (1); 0,5 (2); 0,8 (3) в модифицированных капиллярах ($C = 10^{-4}$ М)

ние возвратного эффекта означает, что изменение поверхностного натяжения раствора $\sigma_{жг}$ играет меньшую роль в возникновении эффекта возвратного течения, чем изменение условий смачивания. Таким образом, на кинетику капиллярного поднятия должен оказывать определяющее влияние процесс формирования смешанного адсорбционного слоя на твердой поверхности.

Кинетика формирования смешанных адсорбционных слоев была изучена методом АРГ. На рис. 8, 9 приведены зависимости интенсивности почернения автораддиограмм от продолжительности модифицирования стеклянных пластин в растворах смесей TX-100–ТТАВ. При адсорбционном модифицировании стекла в растворах, содержащих только TX-100, адсорбционный слой образуется быстро и интенсивность почернения автораддиограмм с ростом времени модифицирования не меняется (рис. 8, кривая 1). При добавлении в раствор TX-100 катионного ПАВ продолжительность формирования адсорбционного слоя TX-100 увеличивается по сравнению с чистым TX-100 и составляет примерно 1 мин. Интенсивность почернения в начальный момент формирования адсорбционного слоя (время модифицирования 1 с) при добавлении ТТАВ уменьшается по сравнению с соответствующей интенсивностью для раствора индивидуального TX-100. Напротив, при временах модифицирования свыше 1 мин интенсивность почернения возрастает. Такое увеличение интенсивности почернения автораддиограмм означает, что степень адсорбции TX-100 из смешанного раствора выше его адсорбции из однокомпонентного, т.е. наблюдается

синергетический эффект. Синергетический эффект при адсорбции из смешанных растворов согласуется

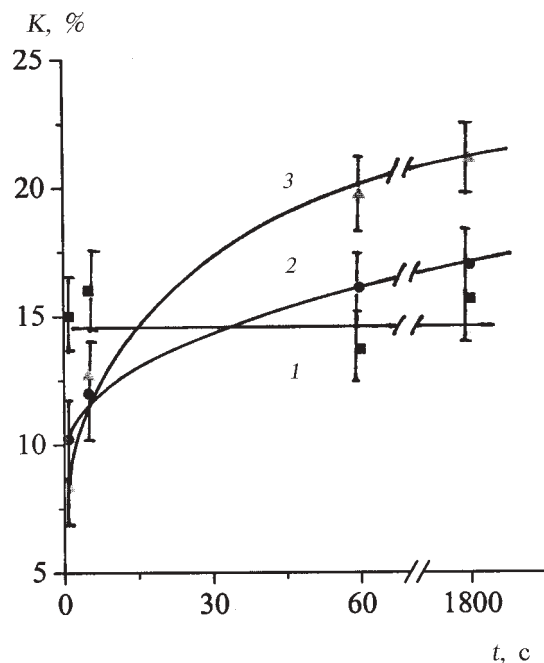


Рис. 8. Зависимость интенсивности почернения автораддиограмм ($K\%$) от времени модифицирования в растворах TX-100 (1); смесях TX-100–ТТАВ при значениях α : 0,2 (2); 0,8 (3) (концентрация $^3\text{H-TX-100 } 10^{-4}$ М)

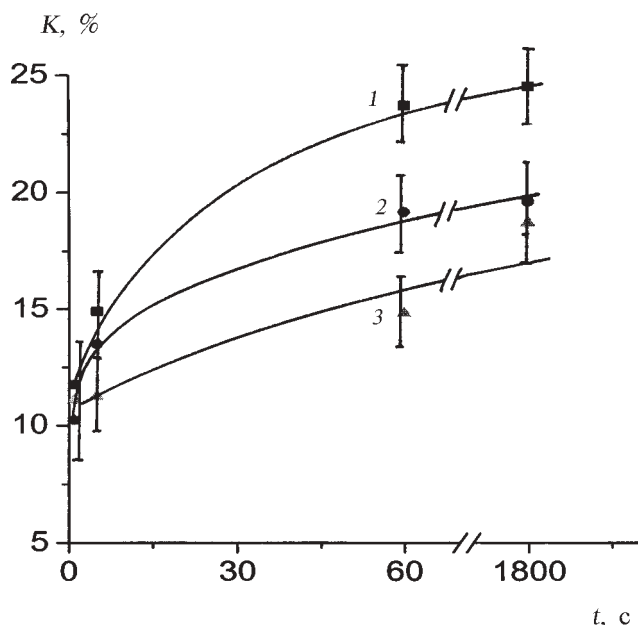


Рис. 9. Зависимость интенсивности почернения автораддиограмм ($K\%$) от времени модифицирования в растворах ТТАВ (1); смесях TX-100–ТТАВ при значениях α : 0,2 (2); 0,8 (3) (концентрация $^3\text{H-TTAB } 10^{-4}$ М)

Расчет состава адсорбционного слоя ТХ-100-ТТАВ на стекле (по данным метода АРГ)

α	Продолжительность модифицирования стеклянных пластин								$K_{\text{общ}}(1 \text{ с})/K_{\text{общ}}(30 \text{ мин})$
	$t_m = 1 \text{ с}$				$t_m = 30 \text{ мин}$				
	$K_{\text{ТТАВ}}, \%$	$K_{\text{ТХ}}, \%$	$K_{\text{общ}}, \%$	X	$K_{\text{ТТАВ}}, \%$	$K_{\text{ТХ}}, \%$	$K_{\text{общ}}, \%$	X	
0	12	–	12		25	–	25	–	2,1
0,2	10	10	20	0,50	20	17	37	0,47	1,8
0,8	11	8	19	0,43	19	21	40	0,53	2,1
1,0	–	15	15	–	–	16	16	–	1,0

с данными для таких систем, полученными другими методами [3, 14].

Изучение кинетики формирования адсорбционного слоя ТТАВ (рис. 9) показало, что как для однокомпонентного раствора (кривая 1), так и для смешанного (кривые 2 и 3) постоянное значение интенсивности почернения автордиограмм устанавливается примерно за одинаковое время (1 мин).

В таблице приведены значения суммарного почернения автордиограмм $K_{\text{общ}} = K_{\text{ТХ}} + K_{\text{ТТАВ}}$ ($K_{\text{ТХ}}$ и $K_{\text{ТТАВ}}$ – интенсивности почернения автордиограмм при введении тритиевой метки в ТХ-100 и ТТАВ соответственно) и состав слоя на начальном этапе его формирования ($t_m = 1 \text{ с}$) и на конечном этапе ($t_m = 30 \text{ мин}$). Долю ТХ-100 в адсорбционном слое X рассчитывали по формуле $X = K_{\text{ТХ}}/K_{\text{общ}}$.

На основании данных метода АРГ можно сделать следующие выводы об основных особенностях адсорбционного модифицирования: величина адсорбции из раствора смеси ПАВ существенно превышает величину адсорбции из растворов индивидуальных ПАВ; при малом содержании ТХ-100 в растворе происходит обогащение адсорбционного слоя, при большом – обеднение. Процесс модифицирования завершается в течение ~ 1 мин.

С помощью метода АРГ установлено, что многократное промывание в воде пластинок с адсорбированным ПАВ не приводит к сколько-нибудь существенной десорбции ТХ-100 или ТТАВ. Из этого следует, что при отступлении растворов из капилляров при возвратном течении на стенках капилляра

остается адсорбционный слой, достаточно прочно связанный с поверхностью. Это приводит к уменьшению поверхностного натяжения ($\sigma_{\text{ТГ}}$) на границе твердое тело/воздух, что также способствует уменьшению значений $\cos \theta$.

Таким образом, кинетически смешанные адсорбционные слои на твердой поверхности формируются весьма быстро. Автордиограммы показали, что за 1 с (это время соизмеримо с временем начального поднятия растворов в капиллярах) суммарная интенсивность почернения достигает примерно половины своего конечного значения. Затем (за время порядка 1 мин) происходит рост величины адсорбции обоих компонентов, о чем свидетельствует увеличение интенсивности почернения. При этом состав смешанных адсорбционных слоев сильно не меняется, так как интенсивность почернения автордиограмм возрастает как для ТТАВ, так и для ТХ-100. Адсорбция ПАВ увеличивает гидрофобность поверхности, что приводит к уменьшению движущей силы капиллярного поднятия и соответственно к возникновению возвратного течения. Через 1 мин процесс формирования адсорбционных слоев завершается, однако возвратное течение продолжается, постоянное значение высоты поднятия устанавливается через 2 сут. Для объяснения дальнейшего вытекания растворов из капилляров требуется, по-видимому, учитывать реорганизацию ПАВ в смешанных адсорбционных слоях. Таким образом, с кинетикой формирования адсорбционных слоев смесей ПАВ на стекле можно связать лишь начальную стадию возвратного течения (продолжительностью до 1 мин).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhat M., Gaikar V.G. // Langmuir. 2000. **16**. N 4. P. 1580.
2. Carnero Ruiz C., Aguar J. // Langmuir. 2000. **16**. N 21. P. 7946.
3. Xu Q., Vasudevan T.V., Somasundaran P. // J. Colloid Interface Sci. 1995. **142**. N 2. P. 528.
4. Соболева О.А., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2001. **63**. № 6. С. 839.
5. Соболева О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. № 1. С. 45.
6. Соболева О.А., Богданова Ю.Г., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2000. **62**. № 5. С. 683.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979.
8. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
9. Tiberg F., Zhmud B., Hallstenson K., von Bhar M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. **2**. P. 5189.
10. Zhmud B.D., Tiberg F., Halstenson K. // J. Colloid Interface Sci. 2000. **228**. N 1. P. 263.
11. Филатов Э.С., Симонов Е.Ф. Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых органических соединений и их идентификация. М., 1987.
12. Коробков В.И. Метод макроавтордиографии. М., 1967.
13. Власов П.В., Рюдигер Ю. // Вестник рентгенологии и радиологии. 1994. № 3. С. 61.
14. Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2004. **66**. № 3 (в печати).

Поступила в редакцию 03.06.04

KINETICS OF MIXED ADSORPTION LAYERS FORMATION OF SURFACTANTS ON GLASS AND ITS EFFECT ON THE CAPILLARY FLOW

O.A. Soboleva, B.D. Summ, V.I. Korobkov, A.A. Yaroslavtsev

(Division of Colloid Chemistry)

The capillary rise of mixed aqueous solutions of non-ionic (Triton X-100) and cationic (alkyltrimethylammonium bromides) surfactants in glass capillaries was investigated. The reverse flow, namely, slow efflux of solutions from capillaries after capillary rise, for all systems at the narrow concentration range was observed. The kinetics of surfactant mixed adsorption layers formation on glass surface was studied by means of autoradiography technique. It was established that the initial stage of reverse flow (the duration to 1 min) may be deals with the slow kinetics of mixed adsorption layers formation.