

УДК 541.183:532.64

ВЛИЯНИЕ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СМАЧИВАНИЕ

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

(кафедра коллоидной химии)

Изучено смачивание стекла и полистирола водными растворами бинарных смесей ионогенного (цетилтриметиламмония бромистого, СТАВ) и неионогенного (Тритона X-100) в области концентраций $c = (10^{-8} - 10^{-2})$ М при мольной доле СТАВ $\alpha = (0,2; 0,5; 0,8)$. Синергетический эффект при смачивании стекла наблюдается только при $\alpha = 0,8$, что коррелирует с зависимостью ККМ от α . При смачивании полистирола синергизм действия смесей обнаружен при всех исследуемых значениях α в узкой области концентраций смесей $c = (10^{-4} - 10^{-3})$ М.

Исследование коллоидно-химических свойств смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ), синергизма и антагонизма их действия представляет одно из актуальных направлений коллоидной химии. Подавляющая часть этих исследований относится к объемным свойствам бинарных растворов, а также к поверхностным свойствам границы раствор – газ. Для многих смесей измерены поверхностное натяжение растворов и определены критические концентрации мицеллообразования, выявлены нелинейные эффекты в бинарных смесях [1–4], изучена сольубилизация [5], исследованы изменения физико-химических свойств в зависимости от концентрации чистых компонентов [6]. Достаточно полно разработана термодинамическая теория растворов смесей ПАВ и образования смешанных мицелл в растворе [7, 8]. В меньшей степени изучены системы раствор – несмешивающаяся жидкость.

Поведение смесей ПАВ на границе твердое тело – раствор изучали применительно к адсорбции компонентов смесей. В ряде работ рассмотрена адсорбция смеси ПАВ на твердых поверхностях различной природы и предложены механизмы совместной адсорбции компонентов [9–11].

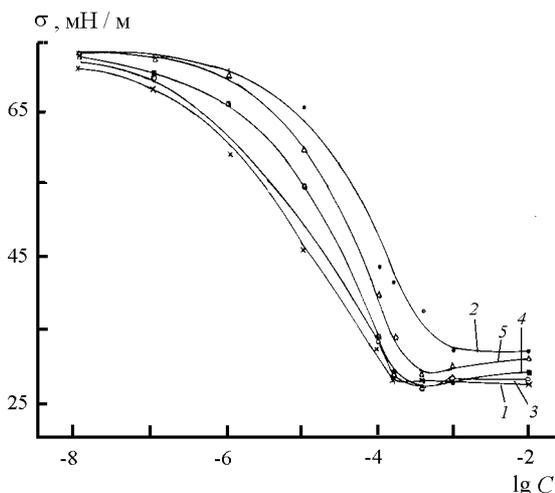


Рис. 1. Изотермы $\sigma(\alpha)$ растворов Тритона X-100 (1), СТАВ (2) и их смесей при мольной доле СТАВ (α) = 0,2 (3); 0,5(4); 0,8 (5)

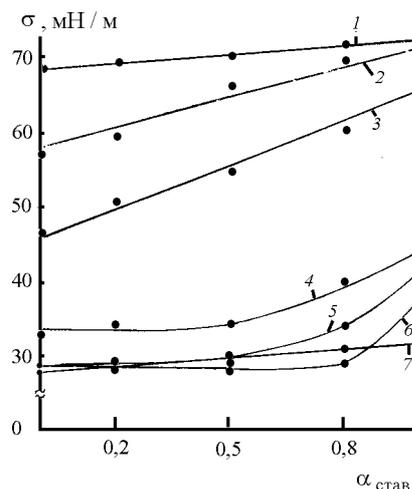


Рис. 2. Зависимость $\sigma(\alpha)$ в смесях Тритон X-100 – СТАВ при $c = 10^{-7}$ (1); 10^{-6} (2); 10^{-5} (3); 10^{-4} (4); $2 \cdot 10^{-4}$ (5); $6 \cdot 10^{-4}$ (6); 10^{-2} (7)

Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии смесей ПАВ на смачивание твердых поверхностей различной природы, поскольку систематические исследования в этой области не проводили [12].

Цель данной работы заключалась прежде всего в выявлении нелинейных эффектов при смачивании твердой поверхности растворами смесей ПАВ. Объекты исследования: полярная поверхность – стекло, неполярная поверхность – полистирол; водные растворы бинарной смеси ионогенного ПАВ – катионоактивного бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) (I) и неионогенного – Тритона X-100 (оксиэтилированный октилфенол, среднее число оксиэтильных групп $n = 10$) (II). Мольная доля СТАВ (α) составляла 0,2, 0,5 и 0,8. Все измерения проведены в присутствии фонового электролита КВг ($c = 10^{-3}$ М) при pH 6,5. Область исследованных концентраций $c = (10^{-8} - 10^{-2})$ М. Поверхностное натяжение растворов σ измеряли методом Вильгельми (уравновешивание алюминиевой пластинки) с точностью $\pm 0,5$ Мн/м; для дистиллированной воды этот метод дает значение $\sigma = 72,4$ Мн/м, что коррелирует с литературными данными.

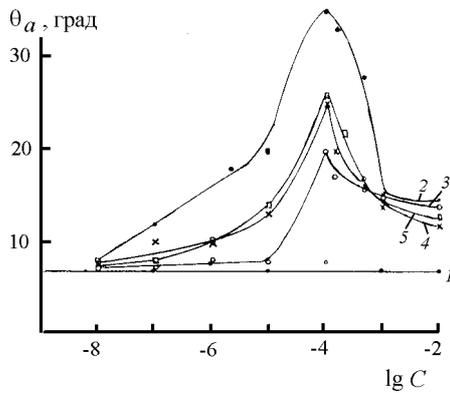


Рис. 3. Изотермы $\theta_a(c)$ при смачивании стекла растворами Тритон X-100 (1), СТАВ (2) и их смесями при $\alpha = 0,2$ (3); $0,5$ (4); $0,8$ (5)

Крайевые углы натекания (θ_a) и оттекаания (θ_r) измеряли гониометрически с точностью 1° [13]. Пластинки стекла и полимера очищали по стандартной методике [14]. Для стекла $\theta_a = 6^\circ$, $\theta_r = 0$; для полистирола $\theta_a = 86^\circ$, $\theta_r = 84^\circ$. Небольшой гистерезис краевых углов свидетельствует о достаточной чистоте и однородности этих поверхностей.

Можно полагать, что смачивающая способность смесей ПАВ будет зависеть от их поведения на границе раствор – воздух и раствор – твердое тело. На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения $\sigma(c)$ для растворов индивидуальных компонентов и их смесей. При очень сильных разбавлениях и при $c > \text{ККМ}$, т.е. в области концентраций смесей ($10^{-7} - 10^{-5}$)М и ($10^{-3} - 10^{-2}$)М ПАВ I и II вносят аддитивный вклад в изменение поверхностного натяжения раствора, на что указывает линейная зависимость $\sigma(\alpha)$ (рис. 2). Эти результаты согласуются с литературными данными [15]. В области $c = (10^{-4} - 10^{-5})$ М наблюдается отрицательное отклонение величин σ по сравнению с идеальной системой при всех исследованных соотношениях I и II, т.е. обнаруживается синергизм в поверхностных свойствах бинарной смеси.

Значения ККМ, определенные по изотермам для СТАВ и Тритона X-100, соответствуют литературным данным (для СТАВ ККМ = $8 \cdot 10^{-4}$ М, для Тритона X-100 ККМ = $2 \cdot 10^{-4}$ М) [16]. Исходя из этих величин были рассчитаны ККМ для смесей по уравнению [3]

$$1/\text{ККМ} = \alpha_1/\text{ККМ}_1 + \alpha_2/\text{ККМ}_2,$$

где ККМ_1 и ККМ_2 – критические концентрации мицеллообразования индивидуальных ПАВ, α_1 и α_2 – мольная доля их в смеси (таблица).

Расчетные и экспериментальные значения ККМ для смесей ПАВ

Метод получения данных	ККМ (М) при мольной доле СТАВ, α		
	0,2	0,5	0,8
Расчет	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Эксперимент	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$

Данные таблицы показывают, что только при мольной доле СТАВ $\alpha = 0,8$ наблюдается отрицательное отклонение по сравнению с идеальной системой, т.е. имеет место взаимное притяжение молекул ПАВ в растворе и небольшое количество Тритона X-100 способствует мицеллообразованию СТАВ за счет частичной экранировки положительного заряда ионизированных молекул СТАВ, формирующих мицеллу. Напротив, небольшие концентрации СТАВ не должны оказывать существенного влияния на мицеллообразование Тритона X-100.

Изотермы смачивания $\theta_a(c)$ поверхности стекла растворами I и II и их смесями (рис. 3) показывают, что растворы Тритона X-100 полностью смачивают стекло во всей области концентраций. При смачивании растворами

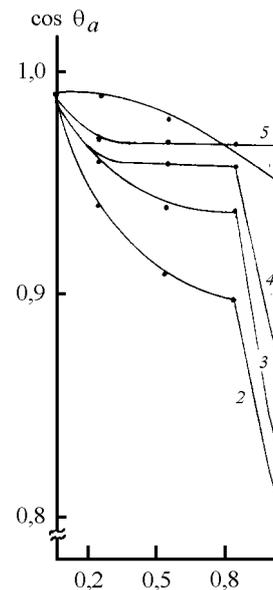


Рис. 4. Зависимость $\cos \theta_a(c)$ при смачивании стекла растворами смесей Тритон X-100 – СТАВ: $c = 10^{-5}$ (1), 10^{-4} (2), $2 \cdot 10^{-4}$ (3), $6 \cdot 10^{-4}$ (4), 10^{-3} (5)

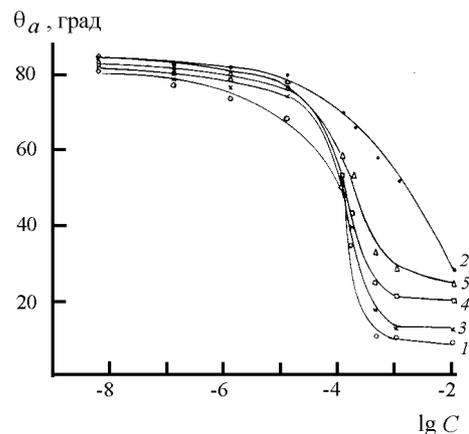


Рис. 5. Изотермы $\theta_a(c)$ при смачивании полистирола растворами Тритона X-100 (1), СТАВ (2) и их смесями при $\alpha = 0,2$ (3); $0,5$ (4); $0,8$ (5)

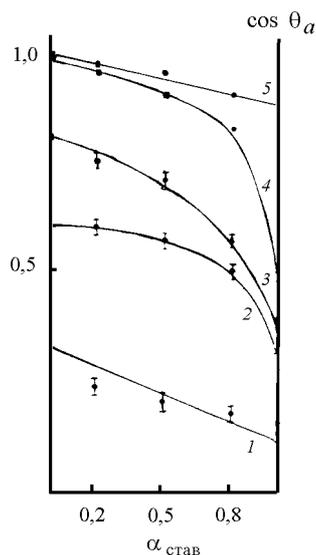


Рис. 6. Зависимость $\cos \theta_a(\alpha)$ при смачивании полистирола растворами смесей Тритон X-100 – СТАВ: $c = 10^{-5}$ (1); 10^{-4} (2); $2 \cdot 10^{-4}$ (3); $6 \cdot 10^{-4}$ (4); 10^{-2} (5)

СТАВ изотермы $\theta(c)$ имеют максимум при $c = 10^{-4}$ М, что согласуется с известными данными [16, 17].

Для смесей ПАВ изотермы $\theta_a(c)$ аналогичны изотерме $\theta_a(c)$ для растворов СТАВ. Увеличение мольной доли I в смесях не влияет на положение максимума, что указывает на сильное взаимодействие молекул СТАВ с поверхностью стекла, которое не зависит от присутствия Тритона X-100 в растворе. Величина максимума немного меньше, чем для чистого СТАВ, и не зависит от мольной доли компонентов. Зависимость краевых углов от мольной

доли СТАВ показывает отрицательное отклонение от идеального поведения системы при $\alpha = 0,8$ во всей области исследованных концентраций. Однако этот результат нельзя считать достаточным для объяснения синергетического действия смеси, поскольку краевые углы при смачивании стекла исследуемыми растворами невелики, особенно в области малых концентраций. Обработка экспериментальных данных в координатах $\cos \theta = f(\alpha)$ (рис. 4) подтвердила существование синергетического эффекта при $\alpha = 0,8$. Полученные данные коррелируют с зависимостью ККМ смесей от мольной доли СТАВ.

На границе полистирол – раствор ПАВ отсутствуют сильные электростатические взаимодействия независимо от природы исследуемых ПАВ. Краевые углы при смачивании поверхности полистирола растворами ПАВ I, II и их смесями уменьшаются с увеличением концентрации и имеют постоянное значение при $c >$ ККМ (рис. 5). Во всех системах наиболее резкое уменьшение краевых углов происходит в области концентраций $c = (10^{-5} - 10^{-4})$ М, соответствующей наибольшему уменьшению поверхностного натяжения на границе раствор–воздух. Зависимость $\cos(\theta) = f(\alpha)$ (рис. 6) коррелирует с зависимостью $\sigma = f(\alpha)$. При $c = (10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4})$ М наблюдается отрицательное отклонение от идеального состояния системы при всех соотношениях I и II. При всех других концентрациях ПАВ I и II вносят аддитивный вклад в уменьшение краевых углов.

Полученные результаты демонстрируют возможность синергетического действия смесей ПАВ при смачивании твердых поверхностей их водными растворами. Синергетический эффект зависит от природы твердого тела, состава смеси и проявляется в узкой области концентраций.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 99-03-32130.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Funasaki N., Hada S. // J. Phys. Chem. 1979. **95**. P. 952.
2. Ingram B.T. // Coll. Polym. Sci. 1980. **258**. P. 191.
3. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. // Коллоидн. ж. 1996. **58**. № 2. С. 188.
4. Бабак В.Г., Анчиоловский М.А., Вихорева Г.А., Лукина И.Г. // Коллоидн. ж. 1996. **58**. № 2. С. 155.
5. Nishikido N. // J. Colloid Interface Sci. 1979. **60**. P. 242.
6. Lange H., Schwage H. // Kolloid Z. Polym. 1971. **243**. 120.
7. Rubin D.N. / Solution Chemistry of Surfactants. Ed. K.K. Mittal V. 1. P. 337. N. Y., 1979.
8. Rosen M.J. / Phenomena in Mixed Surfactants Systems. Washington, 1986.
9. Manne S., Gaub H.E. // Science. 1995. **270**. № 5241. P. 1480.
10. Portet F., Debene P.L., Treiner C. // J. Colloid Interface Sci. **184**. 1996. № 1. P. 216.
11. Lei Huang, Maltesh C., Somasudaran P. // J. Colloid Interface Sci. 1996. **177**. № 2. P. 222.
12. Sayad A.H., Rakshit A.K. // Indian J. Chem. 1995. **34**. P. 611.
13. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1995. **36**. № 3. С. 262.
14. Крехова М.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.
15. Penfold J., Stapes E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. **92**. № 10. P. 1773.
16. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Л., 1979.
17. Муллер В.М., Сергеева И.П., Чураев Н.В. // Коллоидн.ж. 1995. **57**. № 3. С. 368.

Поступила в редакцию 03.06.99