

УДК 5УДК 532.64:532.68

ЭФФЕКТЫ ОБОГАЩЕНИЯ И ОБЕДНЕНИЯ ОБЛАСТИ ВБЛИЗИ ЛИНИИ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

О.А. Соболева

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

Изучено капиллярное поднятие водных растворов поверхностно-активных веществ разной природы в стеклянных капиллярах. Выявлены системы, для которых в процессе капиллярного поднятия происходит обогащение (или обеднение) области вблизи линии смачивания поверхностно-активным веществом. Концентрирование катионных поверхностно-активных веществ вблизи линии трехфазного контакта подтверждено прямым методом автордиографии.

Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на смачивание связано с их адсорбцией на границах раздела фаз. Согласно современным представлениям, на значения краевого угла влияют в основном изменения поверхностного натяжения в достаточно узкой области в непосредственной близости от линии трехфазного контакта (ЛТК) [1–3]. Поскольку ЛТК обладает избыточной энергией (линейным натяжением), адсорбция ПАВ в этой области может отличаться от адсорбции на межфазных поверхностях вдали от ЛТК [4, 5]. Особый интерес для изучения адсорбции ПАВ вблизи ЛТК представляет область очень малых концентраций (C), для которой поверхностное натяжение растворов σ_L практически такое же, как у чистой жидкости (воды). Поэтому зависимость краевых углов $\theta = f(C)$ в этой области будет определяться только адсорбцией ПАВ на твердой поверхности. Цель данной работы заключалась в первую очередь в том, чтобы установить возможность изменения локальной адсорбции ПАВ вблизи ЛТК и выявить системы, для которых это изменение происходит достаточно заметно. Для решения поставленных задач было изучено влияние ПАВ на капиллярный подъем водных растворов.

В эксперименте были использованы катионные ПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) и цетилпиридиний хлорид (СПС), неионогенное ПАВ Тритон X-100, анионное – додецилсульфат натрия (SDS). Все ПАВ фирмы “Serva”, чистота более 99%. Было изучено также влияние водонерастворимых ПАВ – стеариновой кислоты (СА) и пентадециламина (РА) (чистота 98%). В работе использовали дистиллированную воду (электропроводность $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Концентрацию растворов (C) водорастворимых

ПАВ меняли от 10^{-10} до 10^{-2} М. Стеклянные капилляры средним радиусом 0,35 мм очищали по стандартной методике [6], очищенные капилляры практически полностью смачиваются водой ($\cos \theta_a = 0,98$). Выбор ПАВ разной природы был связан с тем, что их взаимодействие со стеклом различно, а следовательно, и адсорбция ПАВ на твердой поверхности должна быть разной. Поэтому можно было ожидать, что в изучаемых системах адсорбция ПАВ вблизи ЛТК будет также различаться.

Краевые углы θ растворов водорастворимых ПАВ находили по измерениям высоты капиллярного поднятия $h = f(C)$ с последующим расчетом по уравнению Жюрене:

$$\cos \theta = (\Delta\rho \cdot ghr) \cdot 2\sigma, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора, $\Delta\rho$ – разность значений плотности жидкости и газа, r – радиус капилляра, g – ускорение силы тяжести.

Для определения углов натекания θ_a капилляр устанавливали вертикально, его нижний торец приводили в соприкосновение с горизонтальной поверхностью жидкости в кювете. Далее с помощью катетометра КМ-6 измеряли высоту подъема h_a и рассчитывали угол θ_a по уравнению (1).

Для определения углов оттекания θ_r по окончании капиллярного подъема нижнюю часть капилляра погружали в воду примерно на 2 см, а затем снова вынимали из воды, при этом часть жидкости вытекала из капилляра. Далее измеряли высоту столбика жидкости h_r и рассчитывали θ_r по уравнению (1). Каждая точка соответствует среднему значению результатов шести измерений. Среднеквадратичная ошибка в определении $\cos \theta$ не превышала 5%.

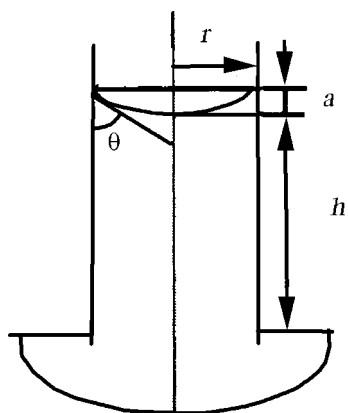


Рис. 1. Схема эксперимента для изучения капиллярного поднятия

Для создания на поверхности воды пленок водонерастворимых ПАВ их сначала растворяли в бензоле (концентрация растворов $8,37 \cdot 10^{-5} \text{ М}$). С помощью дозирующего шприца наносили на поверхность воды в чашке Петри бензольный раствор ПАВ объемом от 0,01 до 0,1 мл и дожидались испарения бензола. Методом пластины Вильгельми измеряли поверхностное натяжение пленки. Далее изучали в этой же системе капиллярный подъем в условиях натекания и оттекания. По окончании подъема на высоту h по параметрам смачивающего мениска (величины a и r на рис. 1) рассчитывали краевой угол $\theta = 90 - 2 \arctg(a/r)$. По значениям высоты h рассчитывали поверх-

ностное натяжение в мениске $\sigma^* = (\rho g h r) / (2 \cos \theta)$. Точность определения σ^* составляла 1,7 мН/м. Сопоставление расчетных величин σ^* со значениями поверхностного натяжения, измеренными методом Вильгельми, позволяет судить об изменении концентрации ПАВ на поверхности раствор–воздух в процессе капиллярного поднятия.

Для изучения концентрирования ПАВ вблизи ЛТК применяли метод автордиографии. Были получены следующие результаты.

1. Для катионных ПАВ уже в области очень малых концентраций C обнаружено заметное уменьшение высоты подъема h_a при натекании (рис. 2). При $C = 10^{-9} \text{ М}$ для СТАВ и 10^{-8} М для СРС наблюдаются заметные отличия высот при натекании и оттекании. Уменьшение высоты h_a однозначно указывает на уменьшение величины произведения $\sigma \cdot \cos \theta_a$ (см. уравнение (1)). В свою очередь, поверхностное натяжение раствора может меняться за счет адсорбции ПАВ на границе раствор–воздух, а краевой угол – за счет изменения этого натяжения и адсорбции поверхностно-активных катионов на отрицательно заряженной поверхности стекло–раствор, частичной гидрофобизации межфазной поверхности. Согласно литературным [7] и нашим данным, поверхностное натяжение σ_L начинает уменьшаться при $C > 10^{-8} \text{ М}$. Для оценки максимальной адсорбции можно допустить, что на границе стекло–раствор адсорбируется все количество ПАВ, имеющееся в растворе. Легко показать,

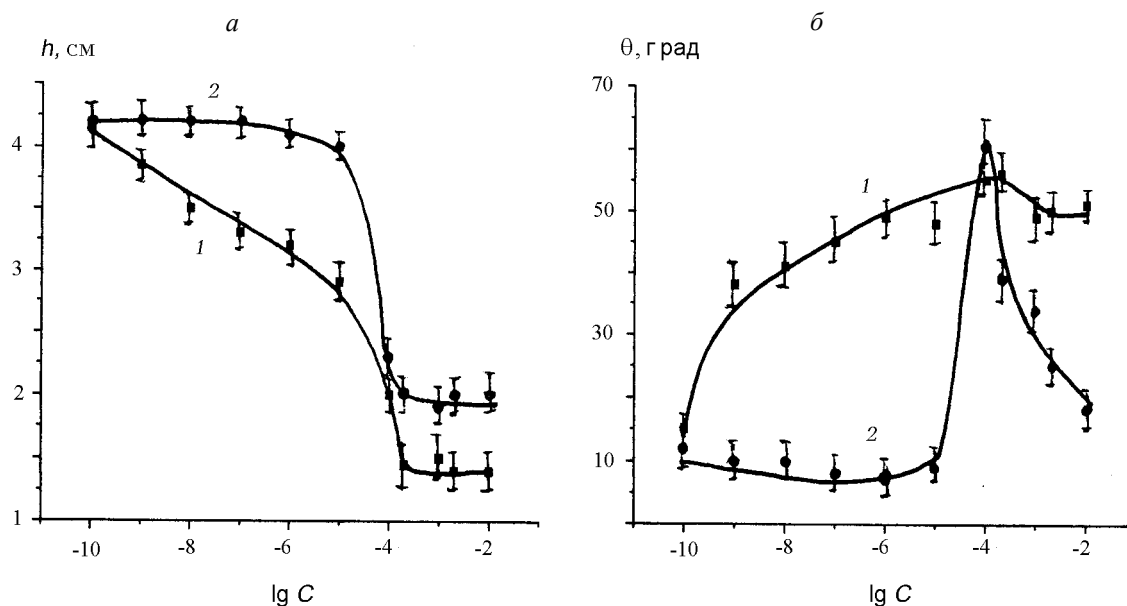


Рис. 2. Зависимость высоты капиллярного поднятия (а) и краевых углов (б) от концентрации водных растворов СТАВ: 1 – натекание, 2 – оттекание

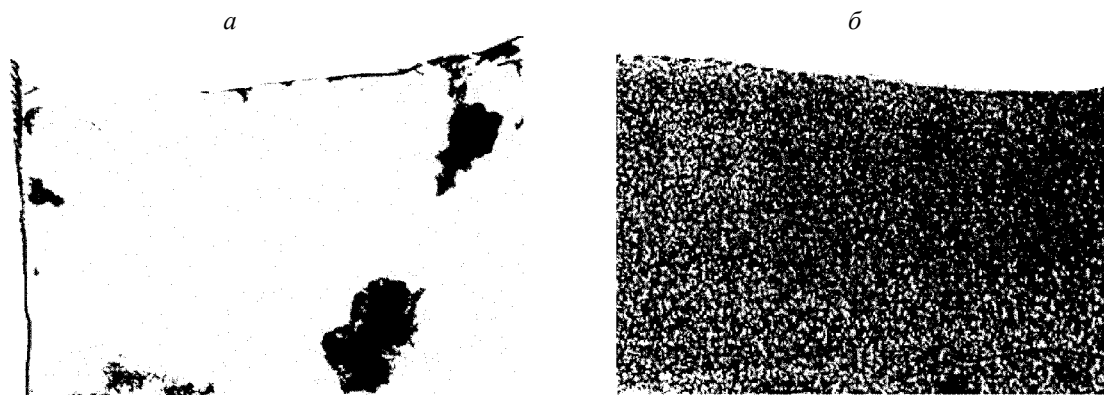


Рис. 3. Авторадиограммы, полученные при модифицировании стекла растворами СТАВ, меченного тритием, при C (М):
 $a - 2,2 \cdot 10^{-8}$, $b - 1,1 \cdot 10^{-5}$ М

что при $C = 10^{-9}$ М адсорбированные ионы займут около 0,01% поверхности. Долю гидрофобных участков можно рассчитать по уравнению Кассье [8]:

$$\cos \theta = (1 - x) \cos \theta_1 + x \cos \theta_2,$$

где ($\theta_1 = 0^\circ$ – краевой угол на гидрофильных участках, $\theta_2 = 105^\circ$ – краевой угол на гидрофобных участках, x – доля гидрофобных участков на поверхности). Для раствора СТАВ $C = 10^{-9}$ М ($\theta = 38^\circ$) $x = 18\%$.

Для обеспечения такой гидрофобизации всей смоченной поверхности твердого тела ПАВ в системе недостаточно (различие в приведенных выше оценках составляет четыре десятичных порядка). Следовательно, увеличение краевых углов можно объяснить только концентрированием катионного ПАВ в непосредственной близости от ЛТК.

Для проверки этого вывода был применен метод автордиографии с использованием СТАВ, меченного тритием [9]. Для получения автордиограмм стеклянную пластину помещали в кювету и осторожно наливали в нее раствор меченного СТАВ определенной концентрации так, чтобы раствор наполовину смочил пластину. Затем с помощью бюретки удаляли раствор, высушивали пластину и получали автордиограмму распределения меченного СТАВ. Метод автордиографии показывает (на качественном уровне), что в области малых $C = 2,2 \cdot 10^{-8}$ М действительно происходит концентрирование вблизи ЛТК (рис. 3, *a*). Области почернения на автордиограмме, соответствующие наибольшей концентрации СТАВ, приходятся именно на ЛТК, а также на ребра пластины и на крайне неоднородные “островки” на поверхности пластины. При повышении concentra-

ции СТАВ наблюдается более равномерное распределение ПАВ по смоченной поверхности, а различия в адсорбции ПАВ на поверхности стекла и вблизи ЛТК сглаживаются (рис. 3, *b*).

Механизм процесса столь быстрого обогащения мениска катионным ПАВ (процесс капиллярного поднятия длится десятые доли секунды) остается пока не ясным. Несомненным является определяющая роль в эффекте концентрирования электростатических взаимодействий ПАВ – твердое тело. Можно предположить, что наиболее быстрым способом перемещения ПАВ в мениск будет диффузия катионов по поверхности раствор–воздух в сторону ЛТК.

Следует отметить, что такой большой гистерезис смачивания в области малых концентраций C в системах катионное ПАВ–стекло получен только методом капиллярного поднятия. Изучение смачивания в такой же системе методами сидящей капли и пластины Вильгельми [10] показало, что гистерезис смачивания убывает в ряду: капиллярное поднятие > пластина Вильгельми > сидящая капля.

2. Влияние неионогенного ПАВ Тритона X-100 на высоту капиллярного поднятия практически соответствует изменению поверхностного натяжения раствора при малых значениях углов ($\theta_a < 10$ град, $\theta_r = 0$). Гистерезис смачивания мал, он наблюдается в области больших значений C (10^{-5} – 10^{-4} М). Гистерезис можно объяснить образованием адсорбционного слоя ПАВ неоднородной структуры на границе стекло–раствор.

3. Концентрационные зависимости $h(C)$ для растворов SDS коррелируют с изотермой поверхностного натяжения. Гистерезис смачивания отсутствует, $\theta_a = \theta_r = 0$.

ПАВ	σ_{LV} , мН/м (метод Вильгельми)	$\cos \theta$		σ_{LV}^* , мН/м	
		натекание	оттекание	натекание	оттекание
Стеариновая кислота (SA)	72,8	1,00	1,00	73,5	72,8
	72,3	–	–	73,7	75,2
	68,6	–	–	68,6	71,3
	65,8	–	–	66,5	71,7
	56,6	–	–	60,6	72,4
Пентадециламин (РА)	72,7	0,97	0,98	71,0	72,3
	66,8	0,89	0,98	72,8	75,2
	61,9	0,85	0,98	71,2	75,1
	57,2	0,90	0,98	68,2	73,1
	49,0	0,89	0,97	65,2	73,2

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии нелинейных эффектов при смачивании растворами неионогенного или анионного ПАВ, т.е. не происходит преимущественного концентрирования ПАВ вблизи ЛТК. Таким образом, определяющим фактором в концентрировании ПАВ у ЛТК является наличие сильного притяжения ПАВ к поверхности стекла, так как это происходит в системах с катионным ПАВ.

4. В случае пленок водонерастворимого ПАВ (стеариновой кислоты) реализуется случай полного смачивания. При натекании расчетные поверхностные натяжения σ^* практически совпадают (в пределах указанной выше ошибки определения) с величинами поверхностного натяжения, измеренными методом Вильгельми (таблица). При оттекании величины σ^* близки к поверхностному натяжению чистой воды. По-видимому, при отступлении мениска все ПАВ остаются на твердой поверхности.

5. При капиллярном поднятии воды с пленками РА происходит резкое обеднение поверхности раствор–воздух поверхностно-активным веществом (таблица). При этом краевые углы заметно растут, что свидетельствует о гидрофобизации твердой поверхности. Следует отметить, что смачивание стекла

растворами алкиламинов (в области малых рН, когда растворимость в воде алкиламинов возрастает) аналогично смачиванию растворами катионных ПАВ: и в тех, и в других системах наблюдается значительный рост краевых углов [7]. Это становится возможным при адсорбции ПАВ на твердой поверхности. Поскольку водонерастворимого РА в системе мало (только поверхностная пленка), по-видимому, происходит адсорбция РА в достаточно узкой области вблизи ЛТК. Этот результат согласуется с данными о концентрировании катионного ПАВ у ЛТК при капиллярном поднятии разбавленных растворов. При опускании капиллярного “столбика” вниз также, как и в случае SA, в мениске остается чистая вода.

Таким образом, для растворов катионных ПАВ малых концентраций, а также для пленок РА в условиях натекания, происходит концентрирование ПАВ вблизи ЛТК. Для растворов неионогенного Тритон X-100 и анионного SDS, а также для пленок SA в условиях натекания не выявлены заметные отличия в адсорбции ПАВ на межфазных поверхностях вблизи и вдали от ЛТК. При изучении капиллярного поднятия в системах с пленками РА или SA в условиях оттекания наблюдается обедне-

ние межфазной поверхности раствор–воздух поверхностно-активным веществом.

Автор благодарит сотрудников кафедры радиохимии

химического факультета МГУ старшего научного сотрудника В.И. Коробкова и доцента Г.А. Бадуна за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 02-03-32128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marmur A.J.* // *Colloid Interface Sci.* 1997. **186**. P. 462.
2. *Frank B., Garoff S.* // *Langmuir*. 1995. **11**. P. 87.
3. *Chesters A.K., Elyoufi A.B.A.* // *J. Colloid*. 1998. **207**. P. 20.
4. *Шелудко А., Тошев Б.В., Платиканов Д.* // Современная теория капиллярности. Л., 1980. С. 275.
5. *Русанов А.И.* // *Коллоидн. журн.* 1975. **37**. С. 678.
6. *Соболева О.А., Сумм Б.Д.* // *Коллоидн. журн.* 1996. **58**. №2. С. 244.
7. *Абрамзон А.А., Гаевой Г.М.* Поверхностно-активные вещества. Л., 1979.
8. *Cassie A.B.* // *Disc. Faraday Soc.* 1948. **3**. P. 11.
9. *Соболева О.А., Коробков В.И., Сумм Б.Д., Должикова В.Д., Бадуна Г.А., Абрамов А.А.* // *Коллоидн. журн.* 1998. **60**. С. 826.
10. *Сумм Б.Д., Соболева О.А., Должикова В.Д.* // *Коллоидн. журн.* 1998. **60**. С. 650.

Поступила в редакцию 01.04.03

ENRICHMENT AND DEPLETION EFFECTS OF PHASE IN THE VICINITY OF REGION FOR WETTING BY SURFACTANTS

O.A. Soboleva

(Division of Colloid Chemistry)

The capillary rise of aqueous surfactant solutions of different nature was studied. The systems, in which the enrichment or poorness effects at the three phase line by surfactants, were found. The increase of cationic surfactant concentration in the vicinity of three phase line was confirmed by means of autoradiography technique.