

УДК 532.64:532.68

АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ТРИТОН X-100 НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ИЗ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ СРЕД

О.А. Соболева, Г.А. Бадун, Б.Д. Сумм

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

С помощью методов спектрофотометрии, радиоактивных индикаторов и смачивания изучена адсорбция неионогенного ПАВ Тритон X-100 на кварцевом песке и метилированном кварцевом песке из водной среды и из раствора в толуоле.

Изучение адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе твердое тело–раствор является одной из важнейших задач, решение которой позволит направленно влиять на свойства твердой поверхности и на взаимодействие частиц дисперсной фазы, управлять процессом смачивания (на воздухе и в избирательных условиях), устойчивостью дисперсных систем и т.д. Процесс адсорбции ПАВ имеет широкое технологическое применение во многих областях (моющее действие, флотация, замедление коррозии, смазочное действие, диспергирование твердых тел, нефтедобыча и др.). Особенности адсорбции зависят от природы ПАВ, свойств твердой поверхности, состава и концентрации раствора, природы растворителя и др. факторов [1]. Настоящая работа посвящена изучению адсорбции неионогенного ПАВ на твердых поверхностях разной природы из водных и неводных сред.

Объекты и методы исследования

В качестве ПАВ использовали *трет*-октилфениловый эфир декаэтиленгликоля (Тритон X-100 или TX-100), который благодаря своему строению достаточно хорошо растворим как в воде, так и в углеводородах (особенно ароматических) [2]. Поэтому в качестве неводной среды использовали толуол. Концентрацию (C) растворов TX-100 (“Merck”, Германия) в воде и толуоле меняли от 10^{-5} до 10^{-3} М. В эксперименте использовали дистиллированную воду (электропроводность $\chi = 1 \cdot 10^{-5}$ Ом/см) и толуол марки “ч.д.а.”.

Значения поверхностного натяжения (σ) водных растворов TX-100 определяли методом максимального давления в пузырьке воздуха (рис. 1). Найденная по излому изотермы поверхностного натяжения величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) составляет $2 \cdot 10^{-4}$ М, что хорошо согласуется с литературными данными [2–4]. С помощью уравнений Гиббса и Ленгмюра была рассчитана адсорбция на границе раствор–воздух. Найдено, что максималь-

ная адсорбция составляет $3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; площадь на молекулу в насыщенном слое $S_1 = 0,48$ нм². Согласно данным, полученным разными авторами [5–6], S_1 составляет 0,52–0,55 нм², что достаточно хорошо согласуется с полученной нами величиной.

Поверхностное натяжение растворов TX-100 в толуоле определяли методом капиллярного поднятия в стеклянных капиллярах. Полученное значение поверхностного натяжения чистого толуола (27,6 мН/м) совпадает с литературными данными (26,8–28,4 мН/м [2, 7–8]). Добавки TX-100 практически не влияют на поверхностное натяжение толуола (рис. 1).

В качестве твердых поверхностей использовали кварцевый песок фирмы “Aldrich” (Германия) с удельной поверхностью $S_{уд} = 0,03$ м²/г, и гидрофобизованный кварцевый песок. Гидрофобизацию песка проводили из раствора диметилдихлорсилана в хлороформе. Для этого кварцевый песок сначала кипятили в дистиллированной воде, высушивали на воздухе, а затем помещали на сутки в 1%-й раствор диметилдихлорсилана в хлороформе. После этого гидрофоби-

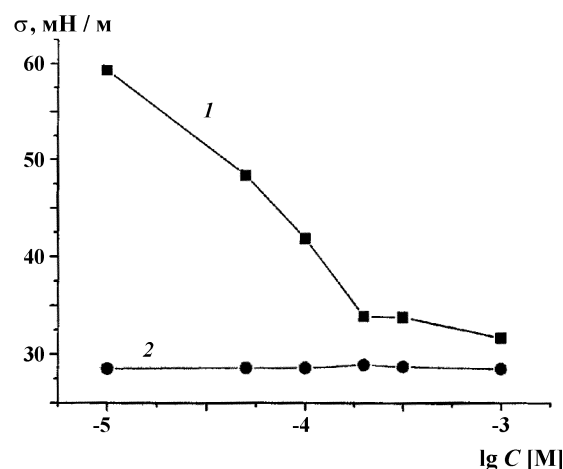


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов TX-100 в воде (1) и в толуоле (2)

зующий раствор удаляли, песок несколько раз промывали хлороформом и высушивали на воздухе. Гидрофобизацию песка контролировали по впитыванию воды. Кроме того, в эксперименте использовали пластины кварца и гидрофобизованного стекла. Для гидрофобизации стеклянных пластин их в течение суток выдерживали в парах диметилдихлорсилана, после чего промывали хлороформом и высушивали на воздухе. Краевой угол воды на гидрофобизованных пластинах составлял 103° . Краевой угол воды на очищенных пластинах кварца (очистку проводили выдерживанием в хромовой смеси с последующим тоекратным кипячением в дистиллированной воде) составлял 8° .

Адсорбцию ТХ-100 на кварцевом песке и модифицированном песке из водных растворов определяли методом спектрофотометрии по убыли концентрации ПАВ в растворе:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{m S_{\text{уд}}}, \quad (1)$$

где V – объем, из которого проводили адсорбцию, m – навеска адсорбента, C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрации. Концентрацию ТХ-100 методом спектрофотометрии определяли по поглощению при длине волны 275 нм на спектрофотометре “Agilent 845” фирмы “Agilent Technologies” (Германия). Все измерения проводили в стандартных кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см. Для изучения адсорбции навеску песка помещали в колбу с раствором ТХ-100, встряхивали в течение 10 мин и оставляли на продолжительное время для достижения адсорбционного равновесия. После адсорбции получали спектры растворов, определяли равновесную концентрацию и рассчитывали адсорбцию по уравнению (1). Постоянное значение равновесной концентрации устанавливалось через сутки после контакта адсорбента с раствором.

Адсорбцию ТХ-100 из раствора в толуоле изучали с помощью метода радиоактивных индикаторов. Для этого ТХ-100 методом термической активации помечали тритием [9–11]. После очистки ТХ-100 методом тонкослойной хроматографии его радиохимическая чистота составляла 98%, а удельная радиоактивность – 0,10 ТБк/г. Адсорбционный эксперимент проводили следующим образом. В пробирки помещали растворы в толуоле меченого ТХ-100 (1,2 мл), добавляли 50 мкл раствора ^3H -ТХ100 известной концентрации и измеряли радиоактивность полученных растворов методом жидкостного сцинтилляционного счета на жидкостном сцинтилляционном спектромет-

ре “Rack Beta 1215” (“LKB-Wallac”, Финляндия). Затем в растворы помещали адсорбент, закрывали пробирку, взвешивали ее (для контроля испарения толуола), встряхивали и оставляли на сутки. Через сутки пробирку центрифугировали и отбирали раствор, уравновешенный с адсорбентом, для измерения его радиоактивности. Расчет адсорбции проводили по уравнению:

$$\Gamma = C_0 (a_0 - a_p)V / A_{\text{уд}} \nu m S_{\text{уд}}, \quad (2)$$

где a_0 , a_p – значения радиоактивности отбираемых проб (Бк) одинакового объема (ν) до адсорбционного эксперимента и в равновесии с адсорбентом соответственно; $A_{\text{уд}}$ – удельная объемная радиоактивность раствора (Бк/л). Средняя ошибка определения адсорбции на основании данных 2–3 параллельных измерений сильно зависит от концентрации исходного раствора и возрастает с увеличением концентрации от 5 до 30%. Возможное испарение толуола контролировали взвешиванием пробирок с раствором и адсорбентом в процессе проведения эксперимента. Было показано, что за сутки убыль массы раствора составляет в среднем 1,3%, что было учтено при определении адсорбции.

Для анализа твердой поверхности после адсорбции ПАВ был использован метод смачивания. Для этого пластинки кварца и гидрофобизованного стекла помещали в соответствующий раствор ТХ-100 на 1 ч и высушивали на воздухе. Краевые углы воды на модифицированных поверхностях измеряли с помощью горизонтального микроскопа с гониометром; точность измерения составляла 1° .

Результаты и их обсуждение

Изотерма адсорбции ТХ-100 на кварце из водного раствора показывает, что при увеличении концентрации ПАВ в растворе до ККМ адсорбция возрастает и достигает при ККМ величины $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м², а после ККМ резко увеличивается вследствие адсорбции агрегатов (рис. 2). Сопоставление полученных величин со значением максимальной адсорбции на границе раствор–воздух ($3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м²) показывает, что до ККМ адсорбция идет в пределах монослойного заполнения. Краевые углы воды на пластинах кварца, модифицированного в водных растворах ТХ-100, сначала возрастают с увеличением концентрации модифицирующего раствора, достигая 40° при ККМ (рис. 3). Расчет доли гидрофобных участков на модифицированной поверхности, проведенный по уравнению Кассье–Бакстера [12], показывает, что при таком значении (40°) краевого угла воды доля гидрофобных участков составляет 19%. Следовательно,

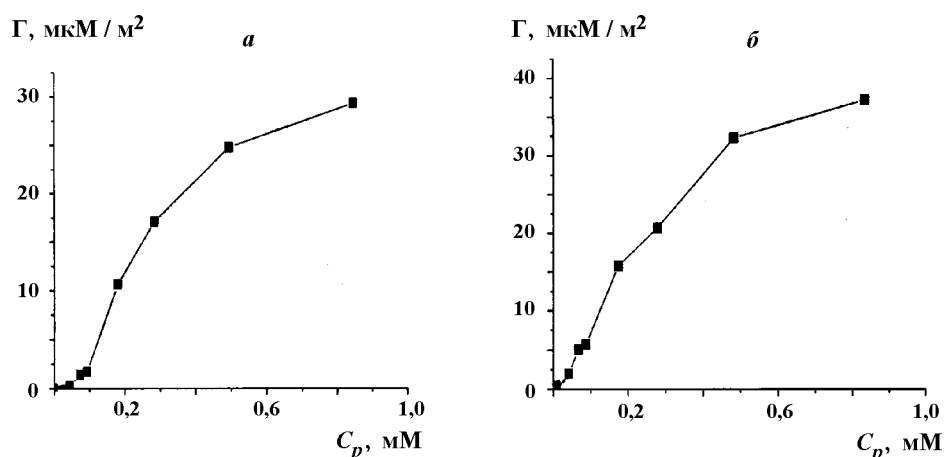


Рис. 2. Изотермы адсорбции TX-100 из водных растворов на кварцевом песке (а) и гидрофобизованном кварцевом песке (б)

при достижении адсорбции, близкой к предельному монослойному заполнению, образуется весьма мозаичный адсорбционный слой. Значительное количество участков (81%) соответствует хорошему смачиванию. Это либо немодифицированные участки кварца, либо участки, соответствующие ориентации молекул ПАВ полярными группами в сторону воды. Молекулы TX-100, ориентированные углеводородными цепями в сторону раствора, образуют 19% участков. При дальнейшем увеличении концентрации модифицирующего раствора краевые углы незначительно уменьшаются.

На гидрофобизованном песке адсорбция выше, чем на немодифицированном: величина, соответствующая максимальной адсорбции на границе раствор–воздух, достигается при концентрации $8 \cdot 10^{-5}$ М, что заметно меньше ККМ (рис. 2). Можно предположить, что на гидрофобной поверхности интенсивнее, чем на гидрофильной, идет процесс поверхностного агрегирования: на поверхности агрегаты образуются при меньших концентрациях, чем в объеме [13–14]. Величины адсорбции, полученные при больших концентрациях ПАВ в растворе, на метилированном песке также несколько выше, чем на немодифицированном. Более высокая адсорбционная активность TX-100 на границе водный раствор–метилированный кварцевый песок объясняется более высоким исходным значением межфазного натяжения на границе твердое тело–вода и более благоприятной ориентацией молекул TX-100 в адсорбционном слое.

При модифицировании гидрофобизованных кварцевых пластин в водных растворах TX-100 наблюдается незначительная гидрофилизация поверхности: краевые углы воды (θ) меняются от 103° до 80° . Такое уменьшение величины углов соответствует появлению на поверхности 33% гидрофильных участков.

Сопоставление адсорбции из растворов с данными по смачиванию модифицированных пластин не всегда корректно, поскольку, если адсорбционный слой связан с поверхностью слабо, то при вынимании пластины из раствора часть молекул из адсорбционного слоя удаляется. Кроме того, при нанесении капли воды молекулы ПАВ из адсорбционного слоя могут десорбироваться в водный раствор, так как должно установиться равновесие между адсорбционным слоем и раствором. Эти процессы затрудняют интерпретацию экспериментальных данных. Более бережным воздействием на адсорбционный слой в растворе является подведение пузырька воздуха к пластинам, помещенным в соответствующий раствор, т.е. измерение углов оттекания (рис. 4). Для кварца эти углы равны нулю, что указывает на образование на поверхности кварца прочной смачивающей пленки водного раствора TX-100, которая не прорывается при подведении пузырька воздуха. Для метилированного

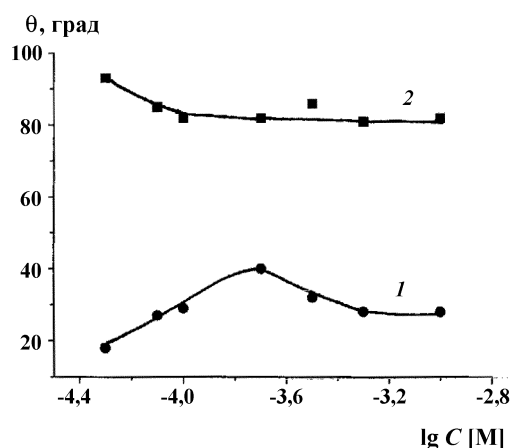


Рис. 3. Краевые углы воды на пластинах кварца (1) и гидрофобизованного стекла (2), модифицированных в водных растворах TX-100

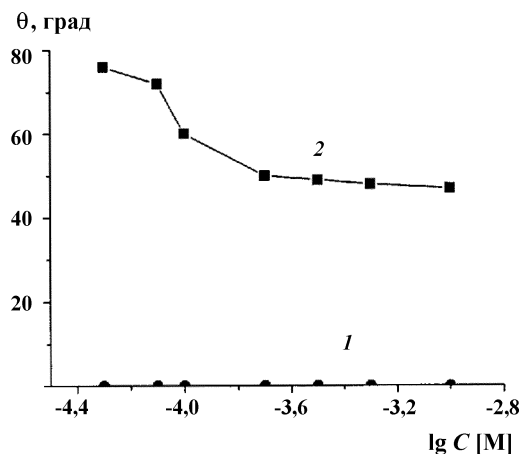


Рис. 4. Краевые углы оттекания водных растворов TX-100 на кварце (1) и гидрофобизованном стекле (2)

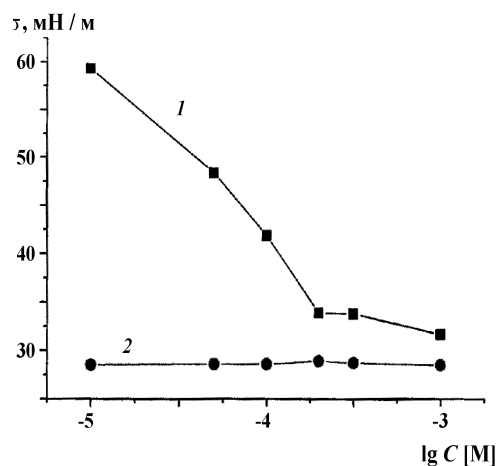


Рис. 5. Изотермы адсорбции TX-100 из растворов в толуоле на кварцевом песке (1) и гидрофобизованном кварцевом песке (2)

стекла зависимость $\theta(C)$ аналогична изотерме поверхностного натяжения $\sigma(C)$. В домицеллярной области углы уменьшаются вследствие уменьшения значений $\sigma_{\text{ЖГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ ($\sigma_{\text{ЖГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость–газ и твердое тело–жидкость). После достижения значения ККМ углы и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ не меняются, следовательно, значение $\sigma_{\text{ТЖ}}$ также не должно меняться. Однако и после достижения ККМ адсорбция увеличивается, поэтому можно предположить, что в процессе адсорбции гидрофобность адсорбционного слоя заметно не меняется.

Для изучения адсорбции TX-100 из раствора в толуоле использовали методику, основанную на использовании меченных тритием соединений. Ранее мы использовали аналогичную методику для изучения адсорбции смесей ПАВ из водных растворов на разных адсорбентах [10–11].

Для кварцевого и гидрофобизованного песка получены изотермы лэнгмюровского типа: адсорбция воз-

растает при увеличении концентрации TX-100 от 0 до $2 \cdot 10^{-4}$ М, а потом выходит на плато (рис. 5). Обработка изотерм с помощью уравнения Лэнгмюра позволила получить величины максимальной адсорбции: $4,0 \cdot 10^{-6}$ и $3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/м² соответственно для кварцевого ($S_1 = 0,41$ нм²) и для гидрофобизованного ($S_1 = 0,52$ нм²) песка. В пределах ошибки измерения эти величины близки к значению максимальной адсорбции на границе раствор–воздух. Относительно небольшие величины адсорбции из растворов в толуоле (по сравнению с водными растворами) косвенно указывают на то, что сильный рост адсорбции, полученный для водных растворов, происходит при адсорбции агрегатов ПАВ. В толуольном растворе агрегаты отсутствуют (или они очень невелики), и адсорбируются отдельные молекулы вплоть до полного заполнения поверхности.

Для определения ориентации молекул TX-100 в адсорбционных слоях был использован метод смачивания. Однако модифицирование кварцевых и метилированных пластин раствором TX-100 в толуоле не приводит к заметному изменению краевых углов воды на модифицированных пластинках, поэтому для этих систем ориентацию молекул ПАВ в адсорбционном слое определяли при измерении краевых углов капель воды на пластинках, помещенных в раствор TX-100 в толуоле, т.е. на основании краевых углов избирательного смачивания (углы отсчитывали в сторону водной фазы). Рост углов, так же как и на воздухе, происходит вследствие гидрофобизации твердой поверхности, т.е. адсорбции ПАВ полярными группами в сторону твердой поверхности. Уменьшение углов, напротив, происходит благодаря гидрофилизации твердой поверхности, т.е. адсорбции полярными группами в сторону водной фазы. Для кварцевых пластин наблюдается рост краевых углов, что свидетельству-

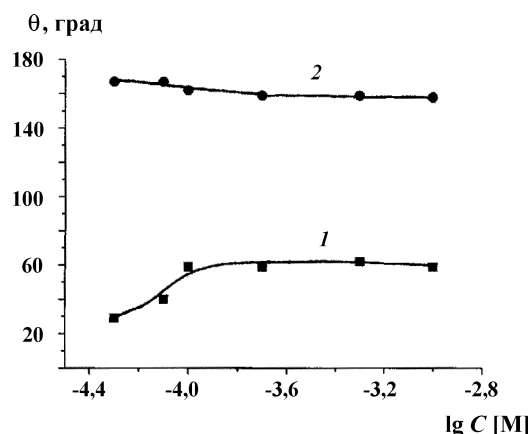


Рис. 6. Краевые углы воды на пластинках кварца (1) и гидрофобизованного стекла (2), модифицированных в растворах TX-100 в толуоле

ет о гидрофобизации поверхности (рис. 6). Молекулы ТХ-100 в адсорбционном слое на межфазной поверхности кварц–толуол ориентируются углеводородными “хвостами” в сторону толуола, как это и следует из правила уравнивания полярностей. На гидрофобизованных пластинах углы уменьшаются на очень небольшую величину (от 167 до 158°, т.е. заметной гидрофилизации поверхности при адсорбции не происходит). Поэтому можно сделать вывод, что при адсорбции ТХ-100 из толуола на гидрофобной поверхности молекулы ориентируются углеводородными “хвостами” в сторону раствора. Возможно, происходит адсорбция на непрореагировавших с диметилдихлорсиланом силанольных группах кварцевого песка.

Таким образом, изучение адсорбции ТХ-100 из растворов в воде и толуоле показало, что адсорбция

из водных растворов выше вследствие адсорбции агрегатов. Адсорбция на гидрофобизованном кварцевом песке выше, чем на немодифицированном. Из толуола адсорбируются отдельные молекулы ТХ-100 вплоть до достижения монослойного заполнения, т.е. до достижения величин адсорбции, близких к соответствующим значениям адсорбции на границе раствор–воздух. Адсорбционная активность ТХ-100 по отношению к границе толуол–кварц несколько выше, чем по отношению к границе толуол–гидрофобизованный кварц. Из анализа данных краевых углов избирательного смачивания можно сделать вывод, что при адсорбции ТХ-100 из раствора в толуоле молекулы ориентируются полярными группами к твердой поверхности независимо от природы твердой поверхности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 05-03-32555 и 03-03-32410).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М., 1986.
2. Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л., 1979.
3. Li V., Rharbi Y., Huang X., Winnik M.A. // J. Coll. Int. Sci. 2000. **230**. P. 135.
4. Carnero Ruis C., Aguiar J. // Langmuir. 2000. **16**. P. 7946.
5. Иванова Н.И. // Коллоид. журн. 2000. **62**. С.65.
6. Rosen M.J., Gao N., Nakatsuji I., Maduyama A. // Coll. Surf. A. 1994. **88**. P. 1.
7. Химическая энциклопедия. М., 1967. Т. 5. С. 211.
8. Краткий справочник физико-химических величин. Л., 1983. С. 21.
9. Филатов Е.С., Симонов Е.Ф. Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых органических соединений и их идентификация. М., 1987.
10. Soboleva O.A., Badun G.A., Yaroslevtsev A.A. // Mendeleev Commun. 2004. **14**. P. 21.
11. Соболева О.А., Ярославцев А.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2004. **66**. С. 525.
12. Cassie A.B. // Disc. Faraday Soc. 1948. **3**. P. 11.
13. Когановский А.М., Клеменко Н.А., Чобану М.М. // Коллоид. журн. 1979. **41**. С. 1003.
14. Крехова М.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.

Поступила в редакцию 27.11.05

ADSORPTION OF NONIONIC SURFACTANT TRITON X-100 ON THE SOLID SURFACES FROM AQUEOUS AND NONAQUEOUS MEDIA

O.A. Soboleva, G.A. Badun, B.D. Summ

(Division of Colloid Chemistry)

It was investigation the adsorption of nonionic surfactant Triton X-100 on hydrophilic and hydrophobic quartz sand by means of spectrophotometry, radioactive indicators and wetting techniques.