

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УДК 532.64:532.68

**ВЛИЯНИЕ pH, ДОБАВОК КАРБАМИДА И БРОМИДА НАТРИЯ НА ГИСТЕРЕЗИС СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР – ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА – СТЕКЛО**

О. А. Соболева

(кафедра коллоидной химии)

**Изучен гистерезис смачивания в системе водный раствор цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) – стеклянный капилляр и влияние различных добавок, регулирующих взаимодействие в системе, на гистерезис смачивания. Высказано предположение о преимущественном концентрировании ЦТАБ у линии трехфазного контакта при малых концентрациях ( $C = 10^{-9} - 10^{-8}$  М). На основании полученных зависимостей гистерезиса смачивания от pH, добавок карбамида и NaBr установлено, что это концентрирование имеет энергетическую природу, адсорбция ЦТАБ на стекле идет по двухслойному механизму, адсорбционная способность ЦТАБ ослабляется при добавлении соли и усиливается при добавлении карбамида.**

Краевые углы  $\theta$  растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) весьма чувствительны к агрегированию ПАВ на всех поверхностях раздела фаз [1–3], а в некоторых случаях – и в объеме раствора [4]. Кроме того, согласно общим принципам термодинамики, избыточная энергия линии трехфазного контакта должна способствовать увеличению адсорбции ПАВ в этой области, что также может отразиться на значениях  $\theta$ . Особый интерес представляет изучение гистерезиса смачивания (т.е. изменение углов при натекании и оттекании), так как по величине гистерезиса можно судить о процессах самоорганизации ПАВ на межфазных поверхностях и у линии смачивания.

Цель работы состояла в изучении гистерезиса смачивания в системе водный раствор катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромид–стекло–воздух в широком интервале изменения концентраций ЦТАБ  $C$  (от  $10^{-10}$  до  $10^{-2}$  М) и в определении влияния различных добавок, регулирующих взаимодействие в системе [5, 6, 7], на величину гистерезиса смачивания. В эксперименте использовали ЦТАБ фирмы *Serva* (чистота 99%).

Краевые углы натекания ( $\theta_a$ ) и оттекания ( $\theta_r$ ) рассчитывали по высоте подъема  $h$  раствора в вертикальных стеклянных капиллярах марки С52-1 радиусом  $r = 0.34$  мм при  $20^\circ$ . Капилляры предварительно гидроксидировали;  $\theta_a$  воды в очищенных капиллярах составлял  $5^\circ$ ,  $\theta_r = 0$ . Катетометром «КМ-6» измеряли  $h$  и рассчитывали  $\theta$  по уравнению

$$\cos\theta = \rho g h r / 2\sigma, \tag{1}$$

где  $g$  – ускорение силы тяжести,  $\rho$  и  $\sigma$  – соответственно плотность и поверхностное натяжение раствора. Средняя ошибка определения краевого угла составляла  $3^\circ$ .

Для системы раствор ЦТАБ – стекло характерен большой гистерезис смачивания (рис. 1). Углы  $\theta_a$  монотонно возрастают и выходят на плато при концентрации  $C = 10^{-4}$  М. На кривой зависимости  $\theta_r(C)$  наблюдается четко выраженный максимум при  $C = 10^{-4}$  М. Поверхность стекла при контакте с водой заряжена отрицательно (изоэлектрическая точка pH 2–3 [8]), поэтому при взаимодействии катионактивного ПАВ со стеклом под действием сил электростатического притяжения происходит адсорбция ПАВ на стекле, сопровождающаяся гидрофобизацией поверхности. Максимальная степень гидрофобизации, соответствующая нейтрализации отрицательно заряженных поверхностных центров [5], достигается при  $C = 10^{-4}$  М. Адсорбционный слой имеет неоднородную «островково-

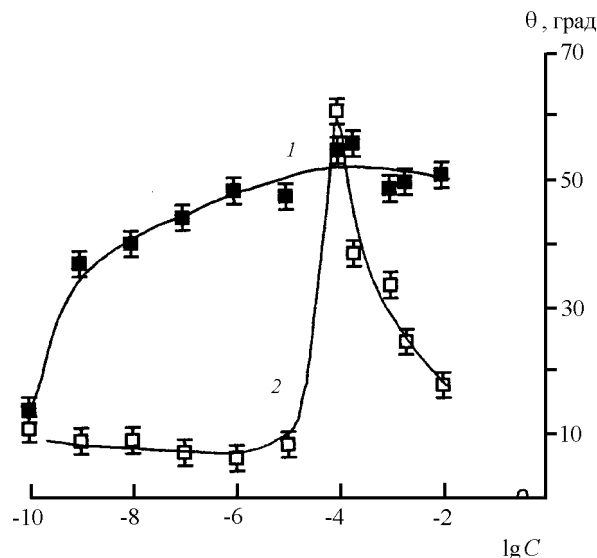


Рис. 1. Смачивание растворами ЦТАБ стеклянных капилляров в условиях: 1 – натекания, 2 – оттекания ( $C$ , моль/л)

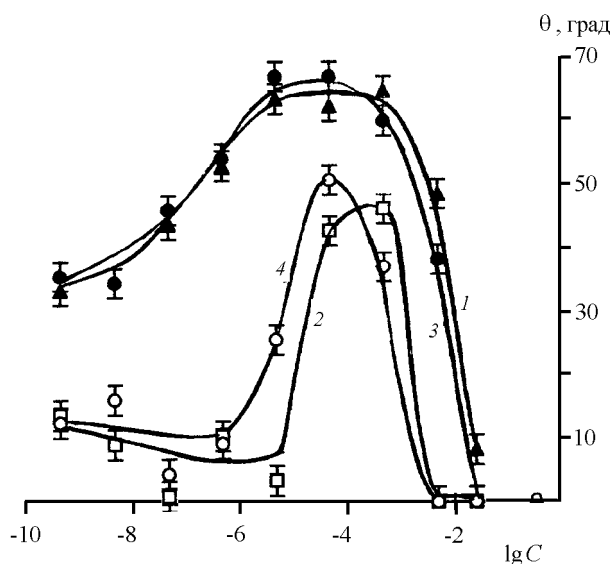


Рис. 2. Смачивание растворами ЦТАБ стеклянных капилляров в условиях натекания (1, 3) и оттекания (2, 4) в присутствии 1 М (1, 2) и 2 М (3, 4) раствора карбамида

вую» структуру, о чем свидетельствует большой гистерезис смачивания. Дальнейшая адсорбция ПАВ происходит за счет дисперсионных взаимодействий [9], при этом полярные группы поверхностно-активных ионов ориентируются в сторону водного раствора, что способствует увеличению смачиваемости поверхности стекла.

Имеет принципиальное значение то, что рост краевых углов натекания происходит при очень малых концентрациях ( $10^{-9}$  М). Было показано [10, 11], что для обеспечения роста  $\theta_a$  до  $38^\circ$  недостаточно адсорбции на стенках капилляра даже всех ионов ПАВ из раствора, т.е. нельзя объяснить полученные результаты в рамках модели рав-

номерной адсорбции ЦТАБ на стекле. Можно предположить, что основная масса ПАВ при малых концентрациях сосредоточена вблизи линии трехфазного контакта.

Для выяснения механизма преимущественного концентрирования ЦТАБ у линии трехфазного контакта было изучено влияние добавок, меняющих силу взаимодействия в системе раствор ЦТАБ–стекло [5–7], на гистерезис смачивания, особенно при малых концентрациях ПАВ.

Добавка карбамида в водные растворы ПАВ приводит к ослаблению гидрофобных взаимодействий, вызывая, в частности, смещение ККМ в сторону больших концентраций [6]. Как видно из рис. 2, добавление карбамида в разбавленные растворы ( $C < 10^{-6}$  М) не влияет на гистерезис смачивания. В области средних концентраций ПАВ ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  М) ослабление гидрофобных взаимодействий вызывает увеличение адсорбционной способности ЦТАБ на межфазной поверхности раствор – стекло. В результате с ростом содержания карбамида в системе уменьшается концентрация ЦТАБ, при которой начинается рост углов оттекания (как было уже отмечено, углы оттекания возрастают при образовании первого адсорбционного слоя). Вероятно, при добавлении мочевины и второй слой сильнее связывается с поверхностью – с ростом концентрации не только углы натекания, но и оттекания уменьшаются до нуля, т.е. происходит полная гидрофилизация поверхности.

Добавление индифферентного электролита NaBr вызывает уменьшение электростатических взаимодействий в системе. Так, согласно литературным данным [6], ослабление электростатического отталкивания между полярными группами ПАВ способствует смещению ККМ в сторону меньших концентраций. Ослабление электроста-

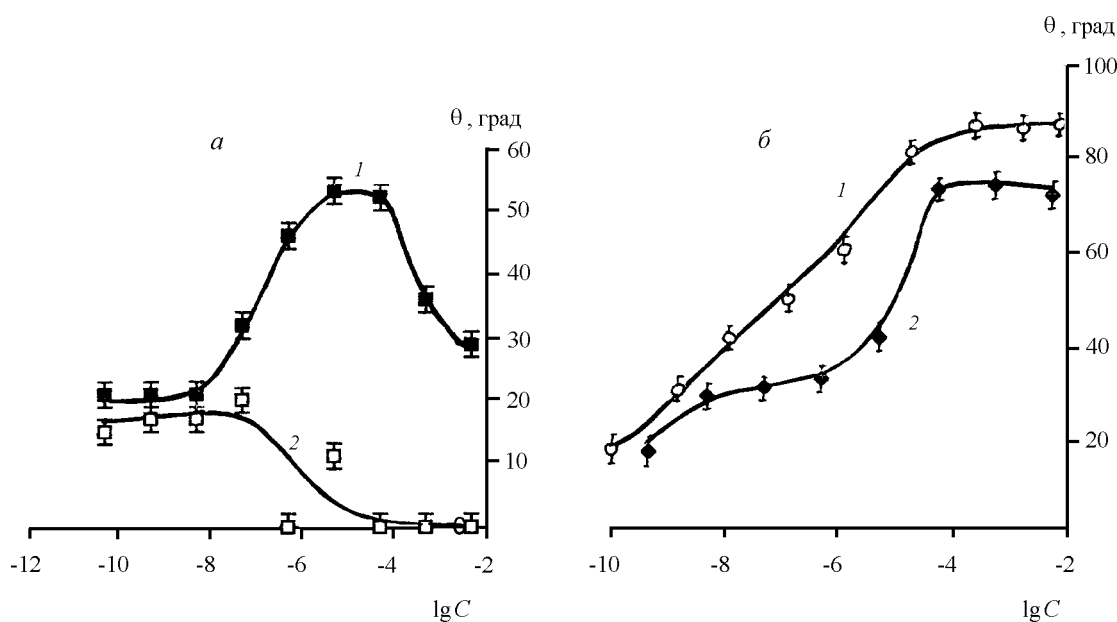


Рис. 3. Смачивание: а – стеклянных капилляров растворами ЦТАБ в присутствии 0.5 М раствора NaBr в условиях натекания (1) и оттекания (2); б – стеклянных капилляров, модифицированных растворами ЦТАБ в отсутствие (1) и в присутствии (2) 0.5 М раствора NaBr

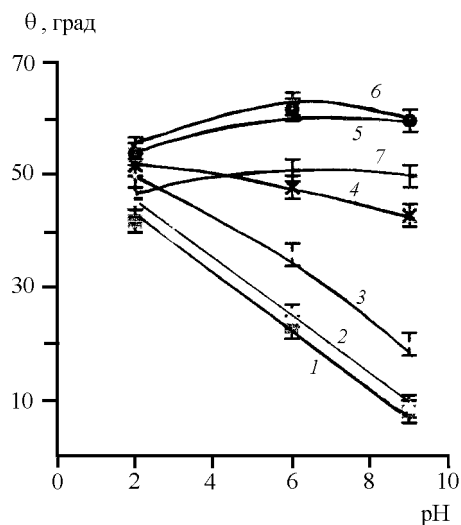


Рис. 4. Зависимость краевых углов натекания от рН раствора ЦТАБ при  $C, M$ : 1 –  $10^{-9}$ , 2 –  $10^{-8}$ , 3 –  $10^{-7}$ , 4 –  $10^{-6}$ , 5 –  $10^{-5}$ , 6 –  $10^{-4}$ , 7 –  $10^{-2}$

тического притяжения между поверхностно-активным катионом и отрицательно заряженными центрами поверхности стекла, вызванное добавлением соли, приводит к тому, что область существования гистерезиса смачивания смещается в сторону больших концентраций (рис. 3, а). В этих условиях получено, что углы оттекания малы при всех значениях  $C$  и не фиксируют образования адсорбционного слоя на стекле. Наблюдается и уменьшение модифицирующей способности растворов ЦТАБ по отношению к стеклу. Для изучения модифицирующего действия сухие капилляры погружали целиком в раствор ПАВ определенной концентрации на 1 ч, высушивали на воздухе при комнатной температуре, измеряли капиллярный подъем воды в таких капиллярах и рассчитывали углы по уравнению (1). Добавление соли уменьшает модифицирующее действие растворов ЦТАБ (рис. 3, б).

Еще один способ варьировать электростатические взаимодействия ЦТАБ – стекло заключается в изменении рН раствора при постоянной ионной силе. Для этого были приготовлены растворы СТАВ в стандартных буферах при рН 2, 6 и 9 (ионная сила 0.1). Было получено, что увеличение ионной силы до 0.1 без изменения рН практически не влияет на изотермы смачивания в системе. Изменение рН растворов ЦТАБ больших концентраций ( $C > 10^{-5} M$ ) также не влияет на углы смачивания (рис. 4). Однако в области малых концентраций увеличение рН приводит к уменьшению краевых углов. Полученный результат не является очевидным, так как с ростом рН увеличивается заряд поверхности стекла. Однако при этом, возможно, уменьшается заряд, который несет поверхностно-активный ион [5, 12], поэтому поверхностная активность иона по

отношению к стеклу падает и взаимодействия ослабевают. Отметим, что в области малых рН адсорбция ЦТАБ велика – углы заметно возрастают уже при очень малых значениях  $C$ . Это соответствует модели, согласно которой ЦТАБ адсорбируется не только на заряженных, но и на незаряженных центрах поверхности стекла [5, 9]. В области больших концентраций, при которых происходит образование второго адсорбционного слоя, углы практически не зависят от рН. Это согласуется с тем, что образование второго слоя происходит в основном за счет гидрофобных взаимодействий.

Таким образом, изучен гистерезис смачивания в системе раствор ЦТАБ–стекло в широкой области концентраций и влияние различных добавок на этот процесс. Выказано предположение о преимущественном концентрировании ПАВ у линии трехфазного контакта при малых  $C$  ( $10^{-9}$ – $10^{-8} M$ ). На основе полученных зависимостей гистерезиса смачивания от рН, добавок карбамида и соли (NaBr) установлено, что это концентрирование имеет энергетическую (электростатическую) природу, причем определяется в основном зарядом, несущим поверхностно-активным ионом. Первый адсорбционный слой на поверхности стекла образуется при адсорбции на диссоциированных и недиссоциированных центрах и адсорбционная способность ЦТАБ ослабляется при добавлении соли и при увеличении рН и усиливается при добавлении мочевины. Второй слой образуется при  $C > 10^{-4} M$  за счет гидрофобных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-32129а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aronson M.P., Princen H.V. // Colloid Polym. Sci. 1978. **256**. P. 140.
2. Zorin Z.M., Churaev N.V., Esipova N.E., Sergeeva I.P., Sobolev V.M., Gasanov E.K. // J. Colloid Interface Sci. 1992. **152**. P. 170.
3. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоидн. ж. 1994. **56**. С. 619.
4. Должикова В.Д., Соболева О.А., Сумм Б.Д. // Коллоидн. ж. 1997. **59**. С. 313.
5. Сергеева И.П., Муллер В.М., Захарова М.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В. // Коллоидн. ж. 1995. **57**. С. 400.
6. Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л., 1979.
7. Rutland M.W., Parker J.L. // Langmuir. 1994. **10**. P. 1110.
8. Айлер Р. Химия кремнезема. М., 1982.
9. Муллер В.М., Сергеева И.П., Чураев Н.В. // Коллоидн. ж. 1995. **57**. С. 368.
10. Соболева О.А., Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. С. 609.
11. Соболева О.А., Сумм Б.Д. // Коллоидн. ж. 1996. **57**. С. 244.
12. Bijsterbosch B.N. // J. Colloid Interface Sci. 1974. **47**. P. 186.