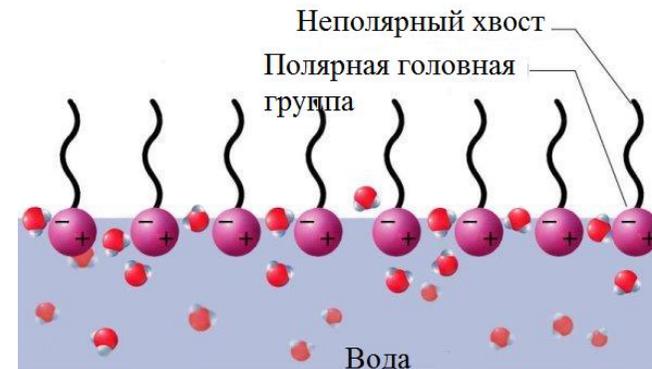


Лекция 8. АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ НЕРАСТВОРИМЫХ ПАВ

Важно: Если практически нелетучее и нерастворимое вещество поместить на поверхность жидкости, характеризующейся большим поверхностным натяжением, то в определенных условиях молекулы этого вещества могут распределиться по поверхности жидкости (скажем, воды) в виде *мономолекулярной пленки*.

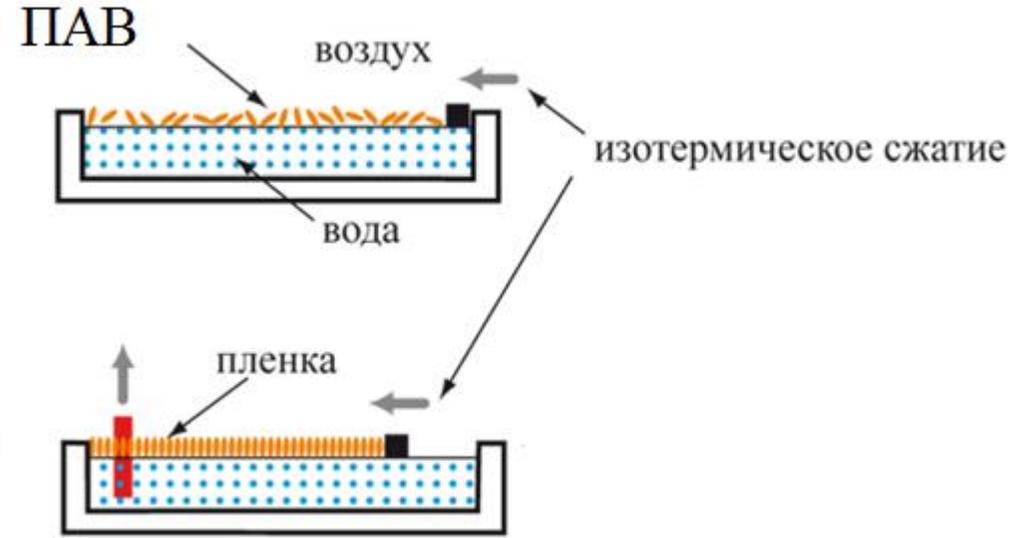
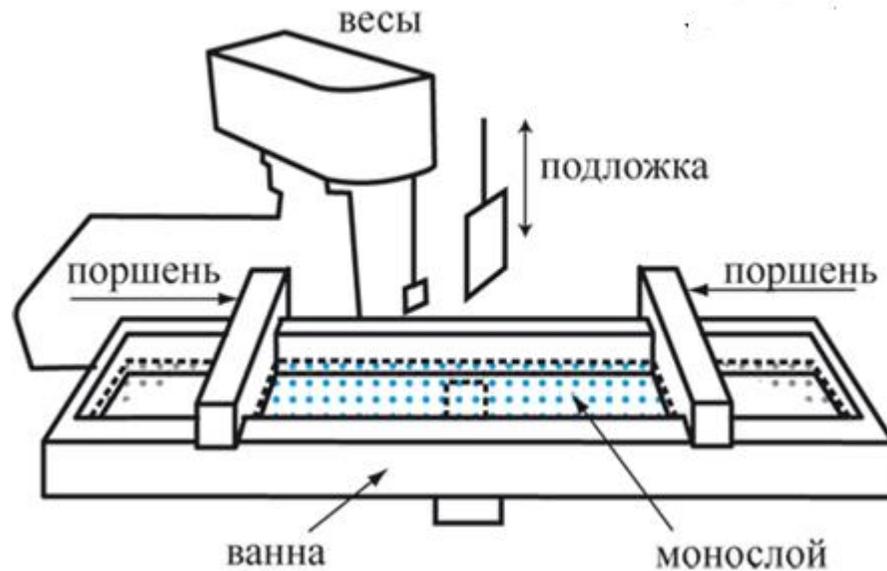
Типичный представитель, стеариновая кислота, формула которой имеет вид $C_{17}H_{35}COOH$, у которой хорошо взаимодействует с водой кислотная группа, $COOH$, углеводородный радикал отталкивается от воды.

Получение монослоев.



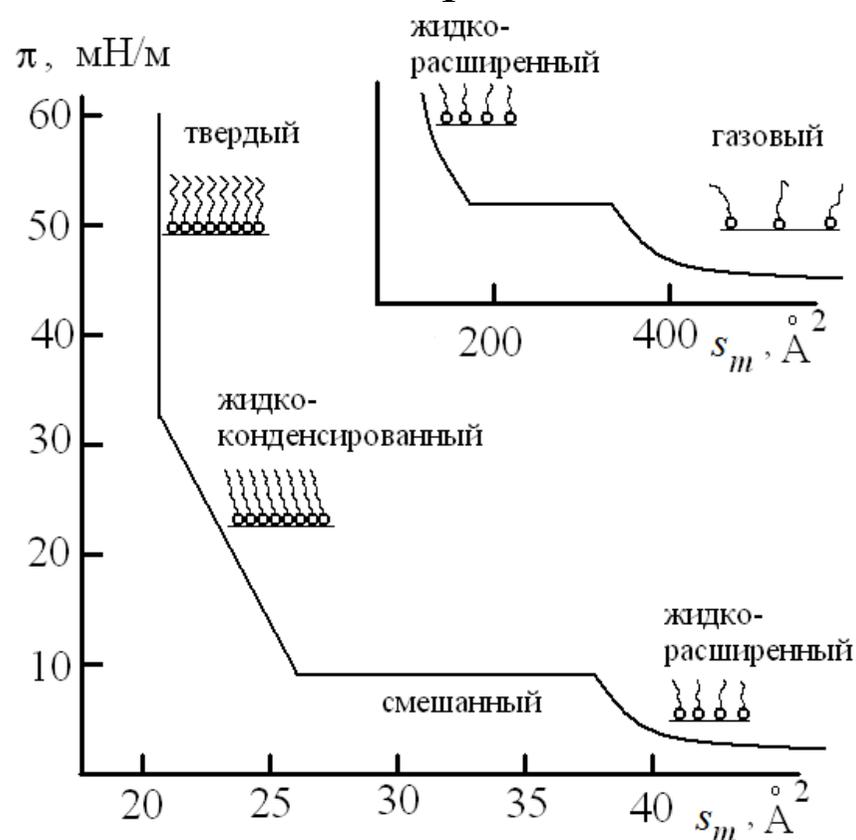
Первые работы по исследованию мономолекулярных (в то время это было предположение) пленок были выполнены Покельс, которая измерила давление масляной пленки в зависимости от ее площади.

Ванна Ленгмюра



Измеряют разность поверхностных натяжений чистой воды σ_v и воды с поверхностной пленкой σ_f : $\pi = \sigma_v - \sigma_f$ (давление монослоя). Зная полное число молекул в монослое и занимаемую ими площадь, можно построить изотерму $\pi - S_m$, где S_m - площадь, приходящаяся на одну молекулу. В настоящее время нахождение изотерм $\pi - S_m$ является одним из основных методов изучения монослоев поверхностно-активных веществ.

Типичный ход изотермы сжатия монослоя.



При достаточно большой площади, приходящейся на одну молекулу, монослой находится в «газообразном» состоянии, давление в монослое описывается простым уравнением

$$\pi = \frac{k_B T}{s_m}, \quad (1)$$

где k_B - постоянная Больцмана (R / N_A).

Хотя эта давление достаточно мало, оно все же может быть зарегистрировано в экспериментах.

По мере сжатия монослоя происходит переход, подобный фазовому переходу первого рода, и формируется жидко-расширенная фаза монослоя (или растянутая жидкая пленка). Эти пленки обладают достаточно высокой сжимаемостью, однако они являются однородными. Сжимаемость

монослоя — $\frac{1}{s_m} \left(\frac{\partial s_m}{\partial \pi} \right)_T$ здесь уже значительно меньше, чем в газообразной фазе.

Дальнейшее сжатие монослоя вызывает переход от жидко-расширенного к *жидко-конденсированному состоянию* (или конденсированным жидким пленкам). При дальнейшем сжатии монослоя на изотерме наблюдается излом, что говорит о переходе монослоя в *твердое или кристаллическое состояние*.

При дальнейшем повышении давления монослой перестает выдерживать нагрузку. Двумерному давлению в 40 мН/м соответствует трехмерное давление около 200 атм. В одних случаях монослой разрушается, как говорят, происходит его *коллапс*. По другому сценарию происходит *наползание* одной части монослоя на другую, и формируется регулярная многослойная структура.

Также по аналогии с уравнением состояния ван-дер-Ваальса для реальных газов Ленгмюром было предложено для описания монослоев использовать уравнение

$$\pi = \frac{k_B T}{s_m - s_0} - \frac{\alpha_L}{s_m^2}, \quad (2)$$
$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

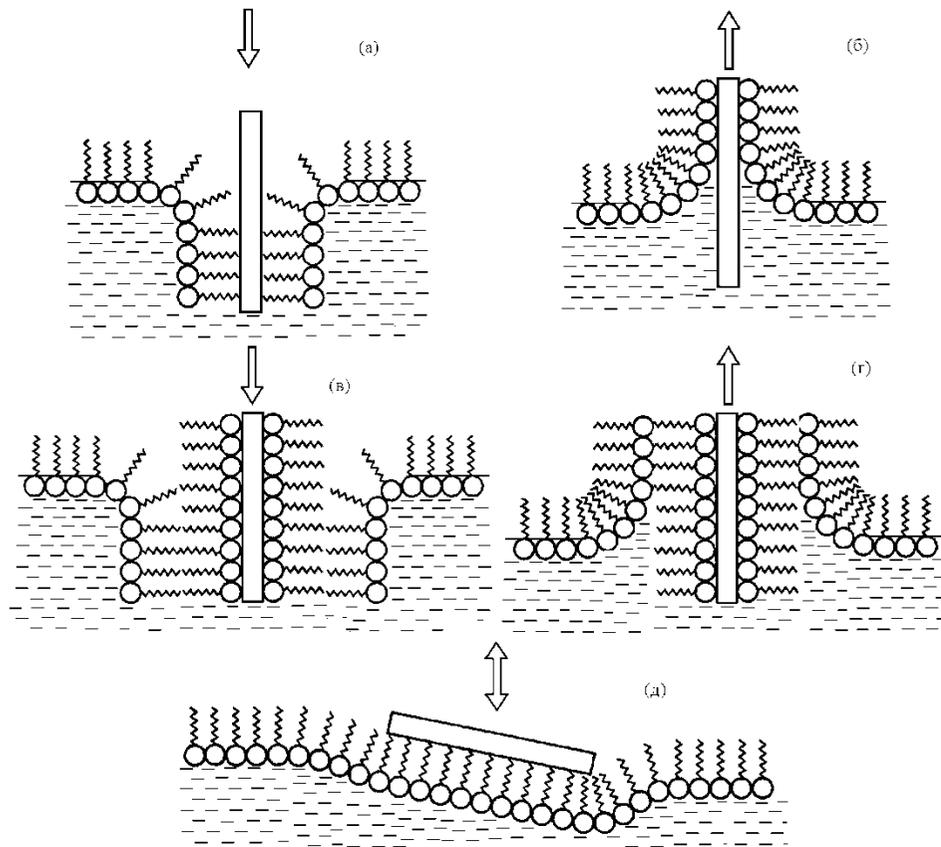
где s_0 - исключенная поверхность, α_L - параметр, характеризующий притяжение между молекулами в монослое.

Уравнение вида (2) хорошо описывает поведение монослоев в областях газового и жидко-расширенного состояний.

Пленки Ленгмюра-Блоджетт

Ленгмюром совместно с Блоджетт был предложен способ переноса монослоев с поверхности жидкой субфазы на твердые подложки. Можно перенести несколько слоев. Такие полислоенные структуры называются *пленками Ленгмюра-Блоджетт*.

Рисунок: (а) – (г) метод Ленгмюра-Блоджетт, (д) - метод Ленгмюра-Шефера .



Если к подложке ориентированы углеводородные радикалы молекул, и эта ориентация присуща всем слоям, то пленки называются пленками **X**-типа. Если к подложке направлены полярные головные группы, то такие пленки относятся к **Z**-типу. Возможно также создание

полислоев с чередующейся ориентацией молекул, которые называются пленками **Y**-типа.

Свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт

Данные дифракции рентгеновских лучей и электронов показали, что структура полислоенных пленок обладает ярко выраженным *пространственным порядком* в направлении поперек слоя.

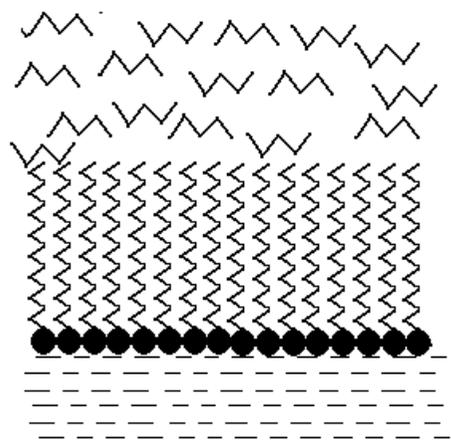
Пленки Ленгмюра-Блоджетт обладают и уникальными *оптическими* свойствами. Из комбинированных пленок Ленгмюра-Блоджетт можно формировать и *световоды*. Прививая к молекулам группы, обладающие оптической активностью, можно формировать и пленки, обладающие дихроизмом (избирательное поглощение света различных длин волн в зависимости от направления поляризации).

Пленки Ленгмюра-Блоджетт обладают и уникальными *электронными* свойствами. Имеются возможности придания этим пленкам и определенных *магнитных свойств*, а также осуществления с их участием *фотохимических реакций*. В последнее время метод Ленгмюра-Блоджетт стал использоваться и для получения полислоенных пленок не только из поверхностно-активных молекул, *но и из наночастиц*.

Адсорбция ПАВ на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей

Рассмотренные ранее закономерности адсорбции применимы и в случае адсорбции на границе конденсированных фаз.

Ребиндером было сформулировано *правило уравнивания полярностей*, согласно которому поверхностно-активным является компонент, способный скомпенсировать скачок полярностей, существующий на границе раздела двух разнородных фаз, которые ограничено взаимно растворимы или практически нерастворимы.



В зависимости от способности растворяться в водной или масляной фазах ПАВ делят на *масло- и водорастворимые*, а также *ПАВ промежуточной природы*. Водорастворимые ПАВ обычно несут *заряженную полярную группу*, либо *протяженную полиоксиэтиленовую группу* и имеют короткий углеводородный радикал (16 - 18 атомов углерода). К маслорастворимым ПАВ относятся вещества, практически не растворяющиеся в воде, способные образовывать пленки Ленгмюра. Эти ПАВ имеют *две или три длинные углеводородных цепи* и *слабодиссоциирующую или неионогенную группу*. Заметной растворимостью и в водной, и в органической фазах обладают ПАВ с *короткой углеводородной цепью*, например низшие гомологи спиртов и кислот.

В условиях равновесия эти ПАВ распределяются между водной и масляной фазой. При низкой концентрации справедлив закон Генри

$$\frac{C_w}{C_o} = K_d, \quad (3)$$

где C_w - концентрация в водной фазе, C_o - концентрация в масляной фазе, K_d - константа распределения.

Имеется *определенная аналогия* между адсорбцией водорастворимых ПАВ на межфазной границе водный раствор/масло и на границе раздела водный раствор/воздух. Энергетика адсорбции носит *энтропийную природу*. *Справедливо уравнение Шишковского*.

В случае маслорастворимых ПАВ их растворимость в масле растет с длиной углеводородного радикала. Энергетика адсорбции определяется *гидратацией полярных групп* при выходе на межфазную поверхность.

В случае масло- и водорастворимых ПАВ адсорбционное поведение определяется двумя факторами.

Из уравнения Гиббса для обеих фаз имеем

$$\Gamma = -\frac{c_o}{RT} \frac{d\sigma}{dc_o} = -\frac{c_w}{RT} \frac{d\sigma}{dc_w}. \quad (4)$$

Следовательно,

$$G_o = G_w \frac{c_w}{c_o} = G_w K_d, \quad (5)$$

где G_o, G_w - поверхностные активности при адсорбции из масляной и водной фаз, соответственно.

Поскольку коэффициент распределения падает с ростом длины углеводородной цепи на одну группу CH_2 , в 3-3,5 раза, а поверхностная активность при адсорбции из водной фазы растет во столько же раз, то *поверхностная активность при адсорбции из масляной фазы изменяется слабо.*

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)

Важно: нахождение коэффициента распределения для ПАВ затруднено из-за малой их растворимости. Поэтому для характеристики ПАВ часто используют величину, называемую *гидрофильно-липофильным балансом*. Значения ГЛБ *определяются по группам, входящим в молекулу*, для которых вводятся так называемые *групповые числа* B_i , которые находятся из эксперимента:

$$\text{ГЛБ} = \sum_i B_i + 7. \quad (6)$$

ГЛБ связан и с коэффициентом распределения

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0.36 \ln(K_d). \quad (7)$$

Значения коэффициентов B_i для некоторых групп

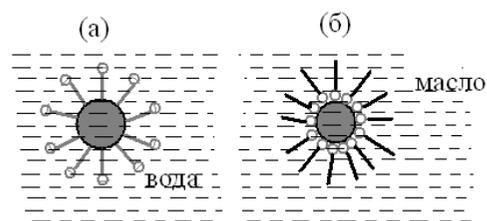
Группа	B_i
$-\text{SO}_4\text{Na}$	38,7
$-\text{COOH}$	2,1
$-\text{OH}$	1,9
$-\text{CH}_2$	-0,475

Значения ГЛБ для ряда ПАВ

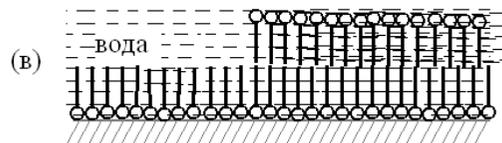
ПАВ	ГЛБ
Лаурилсульфат натрия	40
Олеат калия	20
Олеат натрия	18
Бутанол	7,0
Олеиновая кислота	1,0

Адсорбция ПАВ из раствора на поверхности твердых тел

Адсорбционные явления в случае твердых тел изучаются обычно на порошках, удельная поверхность S_s которых определяется независимо (как правило, по адсорбции газов). При этом, как правило, определяется количество вещества Γ^* , поглощенное единицей массы порошка



$$\Gamma^* = \frac{\Delta c V}{M_1}, \quad (8)$$



где Δc – изменение концентрации в растворе объемом V , M_1 – масса порошка. Величина адсорбции при этом равна

$$\Gamma = \Gamma^* / s_s. \quad (9)$$

В соответствии с правилом уравнивания полярностей наибольшей адсорбционной способностью обладают ПАВ, с промежуточной (между твердым телом и жидкостью) полярностью. Характер адсорбции ПАВ на поверхности показан на рисунке.

Существенной особенностью адсорбции на твердых телах является возможность *формирования химических связей* между молекулами ПАВ и твердым телом.

ПАВ используют:

- для гидрофилизации и гидрофобизации твердой поверхности.
- управления процессами смачивания и избирательного смачивания.

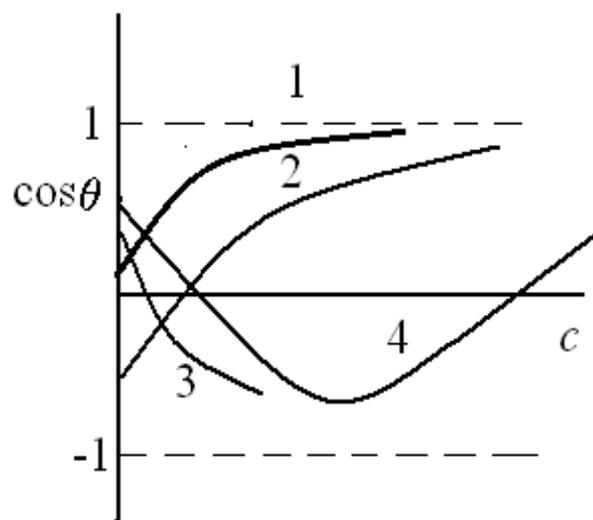
При адсорбции ПАВ на твердых частицах из растворов идет адсорбция и на границе раздела воздух/жидкая среда, то есть радикально изменяется величина краевого

угла

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}. \quad (10)$$

Уменьшение σ_{lv} приводит к уменьшению краевого угла и улучшению смачивания. Вещества, адсорбирующиеся на поверхности жидкость/газ играют роль *смачивателей*.

На рисунке показано, как ведет себя краевой угол в зависимости от концентрации ПАВ. 1, 2 - гидрофилизация; 3 – гидрофобизация, 4 – гидрофобизация с последующей гидрофилизацией.



Классификация органических ПАВ по молекулярному строению

ПАВ делятся на две основные группы – *ионогенные* и *неионогенные*. К группе ионогенных относят ПАВ, *полярные группы которых диссоциируют* в водной среде. Ионогенные ПАВ, в свою очередь, подразделяются на *анионные* и *катионные* ПАВ. Катионными называют ПАВ, полярная группа которых получает *положительный заряд*, а анионными – *отрицательный*. Есть также группа амфотерных ПАВ, в молекуле которых содержатся и катионная, и анионная группа.

1. *Анионные ПАВ.* Это ПАВ, которые диссоциируют на анион с длинным углеводородным радикалом. Основная группа – *соли карбоновых кислот* общей формулы $\text{RCOO}^- \text{Me}^+$, где **R** – углеводородный радикал $\text{C}_8\text{-C}_{20}$, **Me** – Na, K или NH_4 .

Алкиларилсульфонаты – соли ароматических сульфокислот с общей формулой $\text{RArSO}_3^- \text{Me}^+$.

Алкилсульфаты $\text{ROSO}_3^- \text{Me}^+$ ($\text{R} = \text{C}_{10}\text{-C}_{18}$).

Алкилсульфонаты $\text{RSO}_3^- \text{Me}^+$ ($\text{R} = \text{C}_{10}\text{-C}_{20}$).

2. Катионные ПАВ.

Соли алкиламинов $\text{RNH}_3^+ \text{X}^-$.

Соли четвертичных аммониевых оснований. $[\text{RN}(\text{R}')_3]^+ \text{X}^-$ (где $\text{R} = \text{C}_{12}\text{-C}_{18}$, $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Соли пиридиновых оснований.

3. Амфотерные ПАВ – алкиламиноуксусная кислота – цетиламиноуксусная кислота $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH-CH}_2\text{COOH}$ (заряд зависит от значения pH)

4. Неионогенные ПАВ. Вещества, полученные при присоединении оксиэтиленовых групп (окиси этилена) к веществам с развитыми углеводородными радикалами.

1. Оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот

$\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ и т.д. R – обычно $\text{C}_8\text{-C}_9$.

2. Плуроники – блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена с молекулярной массой 2000 – 20 000 (гидрофильная часть - оксиэтилен, гидрофобная- окипропилен).

3. Липиды – сложные эфиры глицерина и жирных кислот (предельных и непредельных), содержащих углеводородные радикалы $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$. Большинство липидов содержит две гидрофобные цепи.

4. *Белки* также обладают поверхностной активностью. В глобулярном состоянии их поверхность содержит полярные и неполярные группы. На границе фаз белок адсорбируется в глобулярной форме.

Основное требование к используемым ПАВ – их биоразлагаемость. Они широко применяются как моющие средства, в горнодобывающей промышленности, в нефтяной промышленности, в пищевой промышленности, в медицине, в парфюмерии и т.д.

Классификация ПАВ по механизму их действия

1. *Смачиватели*. Это – ПАВ, адсорбирующиеся на границе раздела вода/воздух. За счет снижения поверхностного натяжения они обеспечивают смачивание твердых поверхностей раствором. Эти же вещества используются и как пенообразователи, а некоторые и как пеногасители.

2. *Диспергаторы*. Это ПАВ, адсорбирующиеся на твердых поверхностях или границе раздела жидкость/жидкость. Они способствуют улучшению смачивания твердого тела жидкостью или снижению межфазной энергии.

3. *Стабилизаторы*. ПАВ этой группы (обычно высокомолекулярные вещества с полярными группами) используются для обеспечения устойчивости пен, эмульсий, дисперсий.

4. *Моющие вещества*. Это – ПАВ, обладающие моющим действием. Они объединяют свойства предыдущих трех групп и способных к самопроизвольному образованию коллоидных частиц (*мицелл*), которые в свои ядра включают отмываемые загрязнения (*солюбилизация*).