

УДК 541.183:532.64

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕИОНОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ТРИТОН-Х100 В СИСТЕМЕ КВАРЦ–ВОДА–ЦИКЛОГЕКСАН ПРИ ИЗБИРАТЕЛЬНОМ СМАЧИВАНИИ

Ю.Г. Богданова, Г.А. Бадун, Н.И. Иванова, В.И. Коробков, З.А. Тясто, М.Г. Чернышева

(кафедры коллоидной химии и радиохимии; e-mail: bogd@colloid.chem.msu.ru)

Методами радиоактивных индикаторов и смачивания исследовано распределение неионогенного ПАВ (ТХ-100) на твердой поверхности при избирательном смачивании кварца водными растворами ТХ-100 в среде циклогексана. Установлено, что в области малых концентраций растворов ПАВ адсорбируется из водной фазы на поверхности кварца преимущественно вблизи линии трехфазного контакта. При увеличении концентрации ТХ-100 адсорбция ПАВ на твердой поверхности происходит из обеих жидких фаз. Показано влияние характера распределения ТХ-100 на кварце на кинетику установления краевого угла избирательного смачивания.

Исследование распределения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системах твердое тело–полярная жидкость(1)–неполярная жидкость(2) представляет фундаментальный интерес для изучения кинетики избирательного смачивания и выяснения механизмов этого процесса, что чрезвычайно важно для решения многих практических задач.

При установлении равновесного краевого угла в условиях избирательного смачивания определяющую роль играет адсорбция ПАВ на границах раздела жидкость(1)–жидкость(2), твердое тело–жидкость(1) и твердое тело–жидкость(2). При этом адсорбция ПАВ на границе твердое тело–жидкость(1) в жидкости(2) во многом зависит от распределения ПАВ между двумя жидкими фазами, поскольку ПАВ может адсорбироваться как из объема капли, так и из окружающей жидкости(2). При этом влияние адсорбционных слоев ПАВ на краевой угол избирательного смачивания может быть различным [1].

Таким образом, при анализе результатов избирательного смачивания важно иметь информацию и о распределении ПАВ между двумя жидкими фазами, и о строении адсорбционных слоев ПАВ на твердой поверхности.

Исследование распределения ПАВ в системе вода–органическая жидкость в условиях избирательного смачивания представляет отдельный интерес. Специфика проведения таких экспериментов связана с различием объемов двух жидких фаз и контролем перераспределения малого количества ПАВ между

двумя жидкостями. Для таких исследований весьма эффективен метод радиоактивных индикаторов [2, 3]. Метод позволяет обнаружить ПАВ при чрезвычайно малом его содержании в жидкой фазе с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖС). При этом отбор аликвот очень малого объема для сцинтилляционного счета позволяет исследовать кинетические закономерности перехода ПАВ при перераспределении в системе вода–органическая жидкость в течение длительного времени [3].

Для исследования строения адсорбционных слоев ПАВ весьма информативен метод автордиографии (АРГ). АРГ – фотографический метод регистрации ионизирующего излучения радиоактивного индикатора, предварительно введенного в исследуемое вещество. Анализ интенсивности почернения автордиограмм позволяет получить информацию не только о количестве вещества, адсорбированного на твердой поверхности, но и о характере распределения ПАВ на твердой поверхности [4].

В работе было исследовано распределение неионогенного ПАВ тритона Х-100 (ТХ-100) в системе кварц–вода–циклогексан в зависимости от концентрации ПАВ в водной фазе и времени контакта капли водной фазы с поверхностью кварца в среде циклогексана (ЦГ). В качестве радиоактивного индикатора использовали тритий [2]. Радиохимическая чистота ТХ-100 (“ч.д.а.”, “Merck”), меченного тритием, составляла не менее 96%. Количество ТХ-100, перешедшего в циклогексан из капли водной фазы, конт-

ролировали методом жидкостного сцинтилляционного счета (метод сцинтиллирующей фазы [2]). Концентрацию ТХ-100 в циклогексане рассчитывали по уравнению

$$C_0 = a / (V \cdot A_{\text{уд}}), \quad (1)$$

где a и V – радиоактивность (dpm) и объем отбираемой пробы соответственно, $A_{\text{уд}} = 2,8$ Ки/моль – удельная радиоактивность ТХ-100. Ошибка определения концентрации составляла не более 10%.

Распределение ТХ-100 на поверхности кварца оценивали визуально по интенсивности почернения авто-радиограмм. В качестве фотодетектора использовали радиографическую пленку “Retina XBM” с чувствительностью 1300 p^{-1} . В работе были использованы предварительно перегнанный циклогексан (“х.ч.”) и бидистиллированная вода с удельной электропроводностью $\chi = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Перед проведением экспериментов жидкости взаимно насыщали при температуре 20°C в течение 20 сут, так как растворимость воды в ЦГ составляет $1,48 \cdot 10^{-2} \text{ М/кг}$ (25°C) [5], а растворимость ЦГ в воде – $1,19 \cdot 10^{-3} \text{ М/кг}$ [6].

Кварцевые пластинки очищали последовательным кипячением в хромовой смеси (10 мин) и в дистиллированной воде (3 раза по 20 мин). Для экспериментов отбирали образцы, на которых краевые углы натекания воды $\theta_a \leq 5^\circ$, а краевые углы оттекания $\theta_r = 0^\circ$ [7].

Эксперимент проводили следующим образом. Вначале кварцевую пластинку выдерживали в циклогексане ($V = 5$ мл) в течение 30 мин, на поверхность кварца наносили каплю водного раствора ТХ-100 (объем капли 10–15 мкл), циклогексан осторожно удаляли из кюветы, причем аликвоту ЦГ ($V = 1$ мл) отбирали для определения количества ТХ-100, перешедшего из капли водного раствора в циклогексан, методом ЖС. Затем каплю удаляли с поверхности и вынимали пластину из кюветы. После высушивания пластины помещали в закрытую камеру с фотодетектором для получения изображения. Время экспонирования (контакта кварцевых пластин с фотодетектором) составляло 30 сут. Все эксперименты проводили при 20°C .

Распределение ТХ-100 в системе кварц–вода–циклогексан исследовали при разных концентрациях ТХ-100 в воде и разном времени контакта капли водного раствора ТХ-100 с поверхностью кварца. Концентрация ТХ-100 в воде составляла $2,5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-5} и $4 \cdot 10^{-4}$ М. Критическая концентрация мицеллообразо-

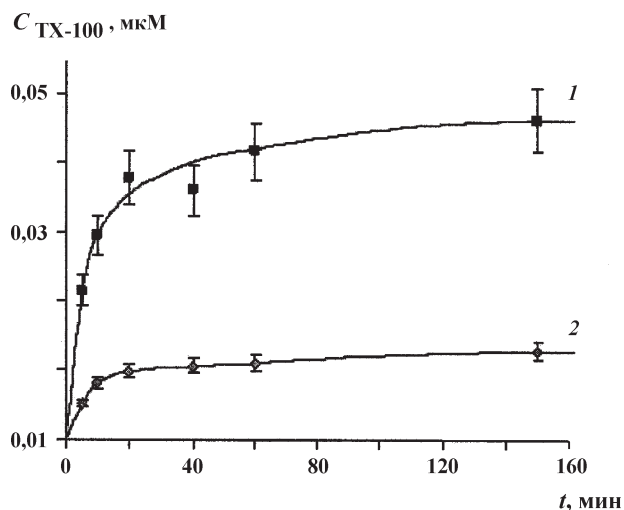


Рис. 1. Зависимость концентрации ТХ-100 в ЦГ от времени контакта капель водных растворов ТХ-100 концентрации (мкМ): 1 – 2,5; 2 – 10 с циклогексаном

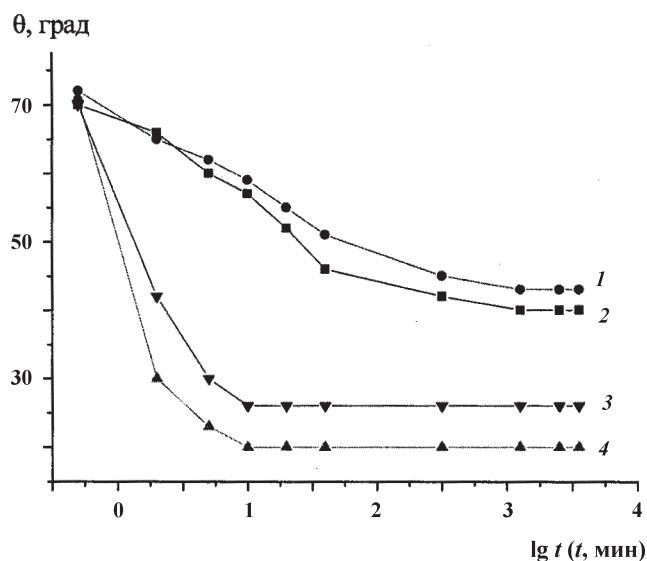


Рис. 2. Зависимость краевого угла избирательного смачивания кварца водными растворами ТХ-100 в среде циклогексана от времени. Концентрация ТХ-100, М: 1 – 10^{-5} , 2 – $4 \cdot 10^{-4}$, 3 – $2,6 \cdot 10^{-6}$, 4 – вода

вания ТХ-100 в водных растворах и ЦГ составляет $2,4 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ М соответственно [8]. Время контакта капли водного раствора ТХ-100 с поверхностью кварца в среде циклогексана составляло 5, 20, 40 мин и 21 ч. Выбор именно такого времени контакта обусловлен следующими причинами:

1) ранее было показано, что перераспределение ТХ-100 в системе вода ($V = 10\text{--}20$ мкл)–циклогексан ($V = 3$ мл) происходит в течение 40 мин (рис. 1) [2];

2) равновесное значение краевого угла в системе кварц–вода–циклогексан устанавливается в течение 21 ч (рис. 2).

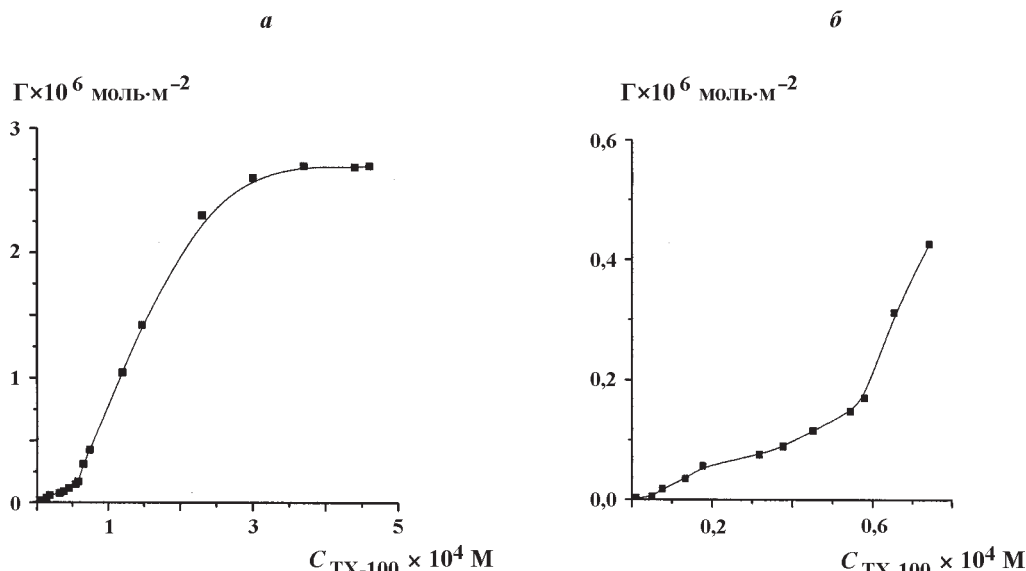


Рис. 3. Изотерма адсорбции TX-100 из водных растворов на поверхности кварца

Из литературных данных [9] следует, что оксиэтилированные ПАВ из водных растворов адсорбируются на полярных поверхностях за счет образования водородных связей между твердой поверхностью и оксиэтильными группами ПАВ:



Ранее [10] было показано, что адсорбция TX на поверхности кварца включает три последовательные стадии (рис. 3). На первой стадии, в области концентраций $C < C_{\text{ККМ}}$, адсорбция мала по величине и медленно возрастает, при $C \approx 0,5$ ККМ наблюдается резкое увеличение адсорбции, а при $C \approx C_{\text{ККМ}}$ она достигает максимального значения. Анализ результатов изменения краевого угла оттекания θ_r (при подведении пузырька воздуха к поверхности кварца, погруженной в раствор TX-100) от концентрации TX-100 (рис. 4) позволяет предположить, что на первой стадии происходит адсорбция индивидуальных молекул TX-100, не взаимодействующих между собой. Поверхность кварца становится более гидрофобной по сравнению с исходной, поскольку углеводородные радикалы ориентируются в объем раствора под некоторым углом к твердой поверхности. При дальнейшем увеличении концентрации TX-100 возрастает роль взаимодействий углеводородных радикалов этих молекул, адсорбированных на твердой поверхности, с молекулами TX-100 в объеме раствора. Гидрофобные взаимодействия между углеводородными радикалами приводят к образованию на твердой поверхности агрегатов ПАВ, в которых полярные группы ориентируются в

объем раствора и гидрофилизуют поверхность, что приводит к уменьшению θ_r .

Изменение краевого угла смачивания в системе кварц–водный раствор TX-100–циклогексан определяется адсорбцией ПАВ на различных границах раздела фаз. Анализ автордиограмм в сочетании с данными метода ЖС позволил выявить следующие особенности формирования адсорбционного слоя TX-100 на поверхности кварца. Из раствора малой концентрации ($2,5 \cdot 10^{-6}$ М), соответствующей образованию разреженного монослоя ПАВ на кварце (рис. 3), TX-100 адсорбируется преимущественно на линии периметра смачивания (рис. 5). Эффект концентрирования

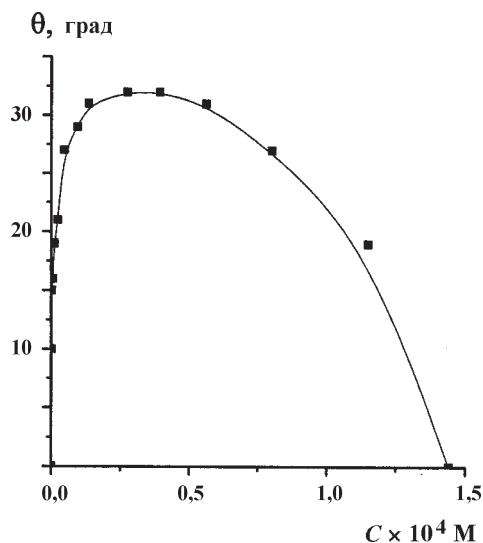


Рис. 4. Зависимость краевых углов оттекания водных растворов TX-100 на кварце от концентрации ПАВ

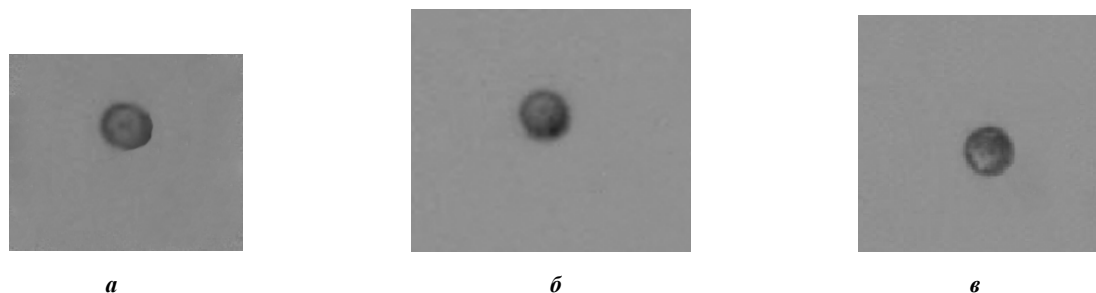


Рис. 5. Авторадиограммы поверхности кварца после контакта с каплями водных растворов TX-100 ($C = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М); время контакта 5 (а), 20 (б) и 40 (в) мин. Объем капли 10 мкл

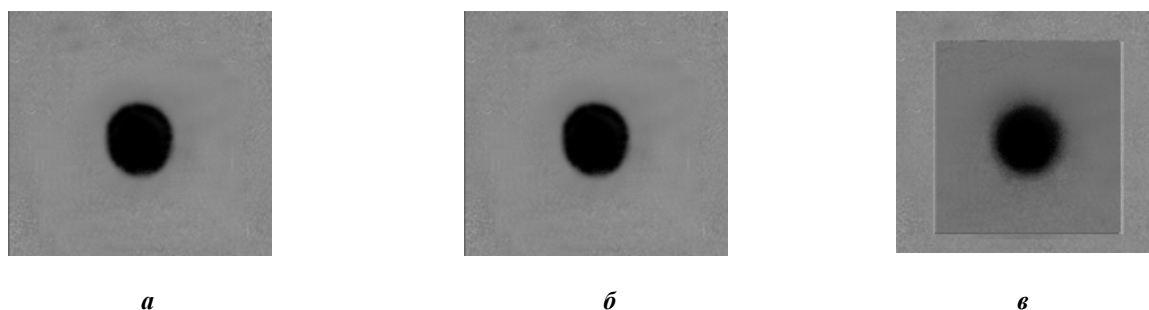


Рис. 6. Авторадиограммы поверхности кварца после контакта с каплями водных растворов TX-100 ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ М); время контакта 5 (а), 20 (б) и 40 (в) мин. Объем капли 15 мкл

ПАВ вблизи линии трехфазного контакта (ЛТК) при смачивании на воздухе ранее был показан методом АРГ [11], а также наблюдался и на других системах [12].

При увеличении времени контакта от 5 до 40 мин количество TX-100, адсорбированного на линии периметра смачивания, практически не изменяется и незначительно увеличивается на всей смоченной площади (рис. 5, а–в). Важно отметить, что за пределами капли адсорбции TX-100 не наблюдается и капля имеет четкие границы. Такой характер распределения ПАВ приводит к быстрому установлению постоянного значения краевого угла избирательного смачивания кварца водным раствором TX-100 в среде циклогексана (рис. 2).

При концентрации TX-100 $C = 10^{-5}$ М адсорбция ПАВ на кварце резко возрастает (рис. 6) с образованием агрегатов ПАВ [9, 10]. Интенсивность почернения поверхности кварца, контактирующего с каплей, не изменяется во времени (рис. 6, а–в). Это означает, что в течение 5 мин на границе кварц–водный раствор TX-100 завершается формирование адсорбционного слоя ПАВ. Вместе с тем увеличение продолжительности времени эксперимента приводит к тому, что TX-100 распределяется по поверхности кварца и

за пределами капли, о чем свидетельствует равномерное почернение кварцевой пластины. Этот результат связан с массопереносом ПАВ из капли воды в циклогексан и адсорбцией TX-100 из циклогексана на поверхности кварца. Границы смоченной площади при этом становятся менее четкими, что указывает на распространение TX-100 по поверхности кварца в тонкой смачивающей пленке (рис. 6, в).

Тенденция к переходу TX-100 в циклогексан с последующей адсорбцией на поверхности кварца усиливается при увеличении концентрации ПАВ в воде. Уже через 20 мин после контакта капли водного раствора TX-100 концентрации $C = 4 \cdot 10^{-4}$ М с поверхностью кварца ПАВ переходит в циклогексан и адсорбируется на поверхности кварца. Об этом свидетельствует заметное почернение площади поверхности кварца за пределами капли. При увеличении времени контакта капли с поверхностью кварца интенсивность почернения возрастает (рис. 7, а–в).

После 21 ч контакта капли раствора TX-100 $C = 4 \cdot 10^{-4}$ М с поверхностью кварца интенсивность почернения авторадиограмм увеличивается (рис. 7, а–в). Границы смоченной площади становятся более четкими (рис. 7, в). Таким образом, при увеличении времени контакта капли от 20 мин до 21 ч меняется

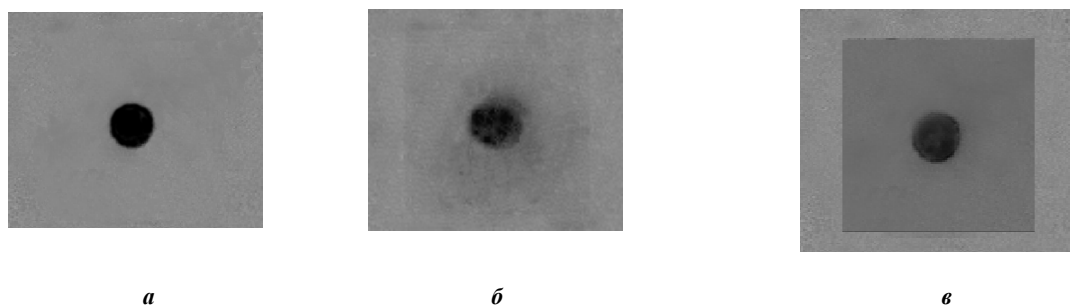


Рис. 7. Авторадиограммы поверхности кварца после контакта с каплями водных растворов TX-100 ($C = 4 \cdot 10^{-4} \text{M}$); время контакта 5 (а), 20 (б) мин и 21 ч (в). Объем капли 10 мкл

характер распределения TX-100 между каплями воды, циклогексаном и твердой поверхностью: TX-100 переходит в ЦГ из тонкой смачивающей пленки и адсорбируется на кварце, распределяясь по поверхности равномерно.

Данные метода АРГ подтверждены методом ЖС. В таблице показано изменение концентрации TX-100, перешедшего из капли водной фазы в циклогексан, от времени контакта капли водного раствора TX-100 с поверхностью кварца в среде ЦГ. Для капель объемом 10–15 мкл коэффициент распределения TX-100 в

системе вода–циклогексан $K_p = C_o/C_w = 0,008$ (где C_o и C_w – концентрации TX-100 в циклогексане и в воде) [3]. С учетом K_p была рассчитана концентрация TX-100, которая должна быть в циклогексане (без учета адсорбции TX-10 на межфазных границах).

Различие экспериментальных и расчетных значений концентрации TX-100 в ЦГ при его исходной концентрации в водной фазе 10^{-5}M резко уменьшается при увеличении времени контакта фаз, участвующих в смачивании. Аналогичные изменения наблюдаются и при концентрации $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ($C \approx 2 \text{ ККМ}$).

Концентрация TX-100 в циклогексане в зависимости от времени контакта капли водного раствора с поверхностью кварца в среде циклогексана (ошибка при определении концентрации составляет 10%)

Исходная концентрация TX-100 в водной фазе, М	Объем капли водной фазы	Время контакта капли с поверхностью кварца, мин	Концентрация TX-100 в ЦГ, определенная экспериментально (С, М)	Концентрация TX-100 в ЦГ, рассчитанная по (1), М
10^{-5}	15	5	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$
	15	20	$1,8 \cdot 10^{-9}$	
	15	40	$9,0 \cdot 10^{-9}$	
	15	1440	$2,0 \cdot 10^{-8}$	
$4 \cdot 10^{-4}$	10	5	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$
	10	20	$2,1 \cdot 10^{-7}$	
	10	40	$2,6 \cdot 10^{-7}$	
	10	1440	$3,5 \cdot 10^{-7}$	

Адсорбция TX-100 на поверхности кварца из ЦГ приводит к изменению краевого угла избирательного смачивания во времени. Молекулы TX-100 в таком адсорбционном слое будут ориентированы полярными группами к поверхности кварца, а углеводородными радикалами в объем неполярной фазы. Гидрофобизация поверхности за пределами капли приводит к замедлению кинетики установления краевого угла избирательного смачивания (рис. 2), а также к тому, что квазиравновесное значение ($\theta = 40\text{--}43^\circ$) оказывается существенно выше исходного значения краевого угла избирательного смачивания воды ($\theta = 20^\circ$). Следует

также отметить, что время установления постоянного значения краевого угла избирательного смачивания при увеличении концентрации (С) ПАВ от $2,5 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ М увеличивается.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что установление краевого угла избирательного смачивания в системе кварц–водный раствор TX-100–циклогексан зависит не только от адсорбции ПАВ на различных границах раздела фаз, но и от распределения ПАВ между полярной и неполярной фазами и возможности адсорбции ПАВ из неполярной фазы на твердой поверхности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 05-03-32555 и 06-03-33036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денщикова Г.И. // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений: Сб. статей. Калинин, 1989. С. 106.
2. Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М. // Радиохимия. 2005. 7. С. 536.
3. Богданова Ю.Г., Бадун Г.А., Тясто З.А., Чернышева М.Г. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XIII, Ч. I. Уфа, 2006. С. 118.
4. Должикова В.Д., Богданова Ю.Г., Сумм Б.Д., Коробков В.И. // Коллоид. журн. 2005. 67. С. 26.
5. Gu T., Schelly Z.A. // Langmuir. 1976. 13. P. 425.
6. Вайсберг А., Проскаутер Э., Риддиг Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
7. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2003. 65. С. 323.
8. Gobel J.G., Joppien G.R. // J.Colloid Int.Sci. 1997. 191. P. 30.
9. Rupprecht H., Gu T. // J.Colloid and Polym. Sci. 1991. 269. P. 506.
10. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2005. 67. С. 1.
11. Соболева О.А., Коробков В.И., Сумм Б.Д., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Абрамов А.А. // Коллоид. журн. 1998. 60. С. 826.
12. Puech P.-H., Borghi N., Karatekin E., Brochard-Wyart F. // Phys. Rev. Lett. 2003. 90. P. 128304.

Поступила в редакцию 29.03.07

DISTRIBUTION PECULIARITIES OF NONIONIC SURFACTANT TRITON X-100 IN SYSTEM QUARTZ-WATER-CYCLOHEXANE AT PREFERENTIAL WETTING

J.G. Bogdanova, G.A. Badun, N.I. Ivanova, V.I. Korobkov, Z.A. Tyasto, M.G. Chernysheva

(Colloid and Radiochemistry divisions, e-mail: bogd@colloid.chem.msu.ru)

Distribution of nonionic surfactant Triton X-100 (TX-100) on solid surface at preferential wetting of quartz by aqueous solutions of TX-100 in cyclohexane environment was investigated by radioactive label and wetting methods. It was established that surfactant adsorbes on quartz surface mainly in three-phase contact line when one's concentration in water is small. After concentration increase adsorption of TX-100 on solid surface occurs from liquid phases both. Influence of definition character of TX-100 on kinetics of contact angle of preferential wetting formation was demonstrated.