

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183:532.64

О строении адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на границе раствор – твердое тело

В.Д. Должикова, Б.Д. Сумм

(кафедра коллоидной химии)

Методом пьезоэлектрического микровзвешивания в широкой области концентраций изучена адсорбция ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ на гидрофильных и гидрофобных поверхностях (полимеры, парафин, кварц, золото). Адсорбционные слои изучены также методом краевых углов смачивания. Сопоставление изотерм адсорбции и смачивания показало, что в области малых концентраций адсорбционный слой может быть представлен «островковой» моделью. Острова являются результатом агрегирования молекул поверхностно-активных веществ непосредственно на границе раздела раствор – твердое тело и лишь частично покрывают твердую поверхность.

Изучение строения адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) на межфазных границах раздела представляет несомненный интерес для физико-химии поверхностных явлений. Один из аспектов этой проблемы – управление свойствами межфазных поверхностей и регулирование смачивания и адгезии.

Наиболее полно изучено состояние адсорбционных слоев на жидких границах раздела (жидкость – газ и жидкость – жидкость). В отношении поверхности твердое тело – жидкость остается много нерешенных вопросов. Здесь мнения различных авторов расходятся по таким важным вопросам, как ориентация молекул, характер взаимодействия ионогенных ПАВ с высокоэнергетическими поверхностями, влияние ассоциации ПАВ в растворе на строение адсорбционного слоя [1, 2].

Для изучения строения адсорбционных слоев ПАВ на твердой поверхности применяют две группы методов. Первая основана на измерении убыли вещества в растворе в результате адсорбции. На основании изотерм адсорбции $\Gamma(c)$ рассчитывают площадь S_0 , занимаемую молекулой в адсорбционном слое, и толщину слоя δ . Однако эти усредненные данные не дают информации о распределении адсорбированного вещества на поверхности. Кроме того, определение изотерм адсорбции требует использования порошков с известной удельной поверхностью, а ее определение в ряде случаев представляет достаточно сложную самостоятельную проблему.

Вторая группа методов основана на изучении адсорбционных слоев непосредственно на поверхности, например метод радиоактивных индикаторов, ИК-спектроскопия, метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) и др. [3]. При использовании этих методов также возникает ряд трудностей. Например, в случае ИК-спектроскопии жидкая фаза затрудняет регистрацию ИК-спектров поверхностных слоев, особенно если это жидкости, сильно поглощающие ИК-излучение.

В данной работе использован новый подход к изучению адсорбционных слоев ПАВ на поверхности твердых тел различной природы, который заключается в измерении на одних и тех же образцах адсорбции Γ высокочувствительным методом пьезоэлектрического микровзвешивания (ПМ) и краевых углов θ . Сочетание этих методов позволяет получить информацию и о количестве адсорбированного вещества, и о его распределении на поверхности.

Метод ПМ создан на базе кварцевых микровесов и основан на зависимости частоты колебаний f кварцевого резонатора – датчика микровесов от количества вещества m , нанесенного на его поверхность. Детальный анализ пьезовзвешивания проведен впервые Зауэрбеем [4]. Эта работа является классической и используется в настоящее время как основополагающая [5, 6]. При равномерном распределении вещества на поверхности зависимость между изменением частоты в результате адсорбции Δf и массой адсорбированного

вещества Δm определяется уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = - C_f \Delta m / s, \quad (1)$$

где s – площадь чувствительной области датчика (электрода резонатора), C_f – коэффициент массовой чувствительности, который определяется свойствами кварцевого кристалла (находят его расчетным путем) [4].

Метод ПМ является прямым методом измерения адсорбции и обладает следующими достоинствами:

1. Адсорбентом может быть любое вещество, нанесенное тонкой пленкой на пьезокристалл, при этом необходимым условием является соотношение $d/h > 20$, где d – диаметр чувствительной части датчика (электрода), h – толщина слоя [7].

2. Сравнительно большая рабочая поверхность пьезокварца ($s \sim 0.5 \text{ см}^2$) позволяет на тех же образцах измерять краевые углы, что дает информацию о степени модифицирования твердой поверхности в результате адсорбции, а также о распределении вещества на поверхности и преимущественной ориентации молекул ПАВ в адсорбционном слое.

3. Благодаря высокой стабильности колебаний пьезокварца точность метода может достигать 10^{-12} г/см^2 , что позволяет надежно измерять адсорбцию в области малых концентраций ($c = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ М}$) и использовать пьезокристаллы в качестве биосенсоров [8].

Методика проведения экспериментов

Нанесение пленок адсорбента. Пленки полимерных материалов и парафина наносят на датчик из органического растворителя. Для этого готовят 0.05% ра-

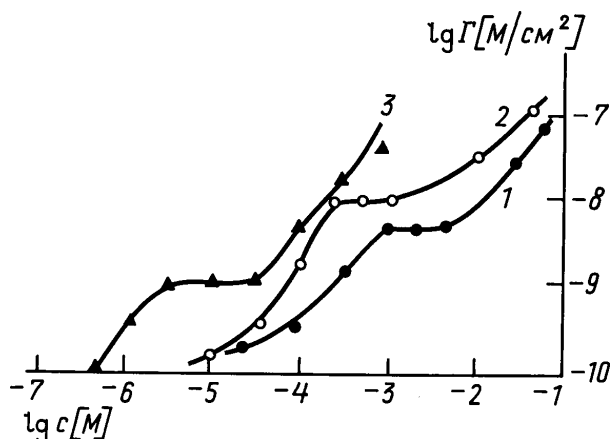


Рис. 1. Изотермы адсорбции: 1 – ДДСН, 2 – ЦПХ, 3 – тритона X-100 на полиэтилене

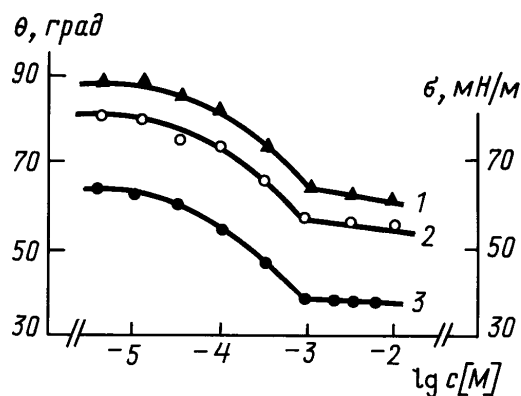


Рис. 3. Изотермы смачивания полиэтилена (1), полипропилена (2) и поверхностного натяжения (3) для растворов ЦПХ

створ полимера в соответствующем растворителе [9], выдерживают датчик в растворе в течение 1–2 мин, затем вынимают и высушивают. Эту операцию повторяют 2–3 раза. Качество пленок контролируют, используя электронную микроскопию и метод смачивания. Результаты экспериментальных данных по нанесению пленок полиэтилена, полипропилена и парафина показали, что пленки получаются без разрывов, но довольно шероховатые. Коэффициент шероховатости K можно приближенно оценить по уравнению Венцеля–Дерягина [10]:

$$\cos \theta = K \cos \theta_0, \quad (2)$$

где θ и θ_0 – краевые углы воды на шероховатой и гладкой поверхностях.

Металлические пленки обычно наносят на пьезокристалл напылением в вакууме.

На полученных пленках измеряли краевые углы натекания θ_a и оттекания θ_r капль дистиллированной воды. По гистерезису краевых углов $\Delta \theta = \theta_a - \theta_r$ можно оценить степень однородности нанесенных пленок. Измеренные на пленках краевые углы θ_a и θ_r дистиллированной воды показали, что пленки достаточно однородны (табл.1).

Измерение краевых углов. Краевые углы θ измеряли в следующих условиях:

1. Краевые углы натекания θ_a воды или растворов ПАВ при нанесении капли жидкости на поверхность образца.

2. Краевые углы оттекания θ_r при подведении пузырька воздуха к поверхности образца, находящегося в жидкости.

3. Краевые углы капль воды θ_w на модифицированной поверхности (после адсорбции ПАВ на поверхности и высушивания).

Краевые углы измеряли с помощью горизонтального микроскопа с гониометром. Точность измерений составляла 1° . Капли объемом 0.01 мл наносили дозированным шприцем. Для одной концентрации проводили измерения краевых углов 10–12 капель.

Измерение адсорбции. Для измерения адсорбции методом ПМ использовали кварцевые резонаторы с серебряными и золотыми электродами (собственная частота колебаний $f_0 = 5$ мГц). Коэффициент массовой чувствительности таких пьезокристаллов $C_f = 2.27 \cdot 10^6$ ($f_0^2 = 56.75$ Гц см²/г) [7]. Колбу резонатора перед работой вскрывали, поверхность обрабатывали ацетоном, затем сушили. При последующих измерениях отбирали такие резонаторы, для которых угол натекания воды на поверхности серебряного электрода составлял 70° , а на поверхности золотого – 65° . Постоянное значение f_0 резонаторов устанавливалось через 1–2 ч после включения в электрическую сеть. Точность измерения частоты колебаний составляла 1 Гц для резонаторов с серебряными электродами и 0.1 Гц – с золотыми. Измерения проводили при $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. В интервале температур 10–40 $^\circ\text{C}$ температурный коэффициент потери частоты составил 2.5 Гц/град [7].

На поверхность резонаторов наносили пленки полимеров и измеряли частоту f_1 .

Толщину пленок рассчитывали по уравнению

$$h = -1.76 \cdot 10^{-8} \Delta f / \rho, \quad (3)$$

где ρ – плотность материала пленки, $\Delta f = f_1 - f_0$. Резонаторы с пленками помещали в растворы ПАВ различной концентрации на 30 мин, вынимали и вы-

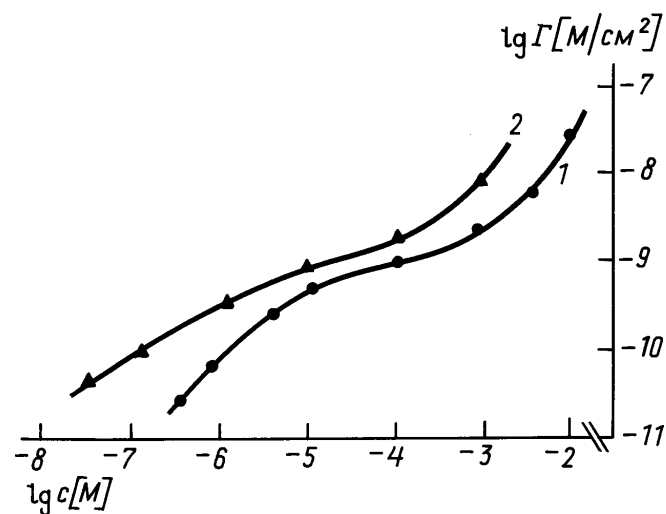


Рис. 2. Изотермы адсорбции: 1 – ДДСН, 2 – ЦТАБ на золоте

сушивали в эксикаторе в течение 2 ч, а затем измеряли частоту колебаний f_2 . По уравнению (1) рассчитывали адсорбцию $\Gamma = -1.76 \cdot 10^{-8} \Delta f$ при $\Delta f = f_2 - f_1$. Для каждой концентрации было проведено 10–12 измерений.

Далее на тех же резонаторах измеряли краевые углы θ_w . Достаточно большая рабочая поверхность резонатора позволяла наносить на один образец 2–3 капли объемом 0.01 мл.

Для учета влияния примесей, содержащихся в воде, на изменение частоты колебаний в отдельной серии опытов резонаторы с пленкой выдерживали в дистиллированной воде. Адсорбция примесей из воды вызывает уменьшение частоты колебаний на 6 Гц. Эту величину учитывали при расчете адсорбции ПАВ. Краевые углы воды после выдерживания пленок полимеров в воде в течение 1 ч практически не менялись.

В работе использовали водные растворы ионогенных и неионогенных ПАВ (*Serva*, 99.8%), (табл. 2). Растворы готовили последовательным разбавлением исходных растворов ($c = 10^{-1}$ М). Поверхностное натяжение растворов определяли методом максимального давления в пузырьке и с помощью пластинки Вильгельми.

Результаты измерений и обсуждение

Изотермы адсорбции ПАВ из водных растворов на полимерных материалах и золоте принадлежат к классу лэнгмюровских изотерм ступенчатого типа L-4 [1] и имеют три характерных участка (рис.1, 2): 1 – возрастание адсорбции в области малых концентраций (10^{-7} – 10^{-5} М); 2 – $\Gamma = \text{const}$ в области концентраций,

Таблица 1

Краевые углы натекания θ_a и оттекания θ_r воды на пленках (град)

Поверхность	θ_a	θ_r	Коэффициент шероховатости, K
Золото	65	63	1
Кварц	5	3	1
Парафин	105	104	1
Полипропилен	101	98	2
Полиэтилен	100	96	2

Т а б л и ц а 2
Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ПАВ, определенная по изотермам $\sigma(c)$

ПАВ	ККМ (М)
Додецилсульфат натрия (ДДСН)	$8 \cdot 10^{-3}$
Цетилтриметиаммоний бромистый (ЦТАБ)	$8 \cdot 10^{-4}$
Цетилпиридиний хлористый (ЦПХ)	10^{-3}
Тритон X-100	$2.5 \cdot 10^{-4}$

не превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ); 3 – резкое возрастание адсорбции при $c > \text{ККМ}$. Изотермы $\theta_a(c)$ при смачивании полимерных пленок растворами ПАВ повторяют соответствующие изотермы $\sigma(c)$ и имеют излом в точке ККМ (рис. 3, 4). Краевые углы θ_r монотонно уменьшаются при увеличении концентрации ПАВ и при $c > \text{ККМ}$ $\theta_r = 0$ (Рис. 4). При измерении краевых углов воды на модифицированной поверхности θ_w наблюдается разброс значений краевых углов, в ряде случаев капли асимметричны. Средние значения θ_w выявляют тенденцию к гидрофилизации твердой поверхности после модифицирования растворами ПАВ.

Возрастание адсорбции при $c > \text{ККМ}$ обычно связывают с адсорбцией мицелл [1, 2]. Плато $\Gamma = \text{const}$ соответствует насыщенному адсорбционному слою. Наиболее интересной для обсуждения является область малых концентраций. В этой области адсорбция сравнима со значениями предельной адсорбции соответствующих ПАВ на границе вода – воздух. В соответствии с моделью равномерного распределения ПАВ на поверхности и правилом уравнивания полярностей Ребиндера можно ожидать значительную гидрофилизацию поверхности адсорбента. Однако краевые углы θ_a и θ_r имеют довольно высокие значения (рис.3, 4). При этом имеет место значительный гистерезис краевых углов $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 30^\circ$, что указывает на мозаичность адсорбционного слоя.

При измерении краевых углов θ_w наблюдается большой разброс. Поэтому были построены гистограммы распределения [11]. Для каждой концентрации модифицирующего слоя было сделано не менее 30 измерений. Гистограммы показали, что уже при $c=5 \cdot 10^{-7} \text{М}$

модифицированная поверхность неоднородна. Наблюдается также значительная асимметрия капель воды: при измерении краевого угла слева и справа $\Delta\theta=13-15^\circ$. Поэтому можно сделать вывод, что адсорбционный слой распределен на поверхности неравномерно и имеет участки с различной ориентацией молекул ПАВ. Большая доля краевых углов $\theta_w=95-104^\circ$ на гистограммах указывает на то, что поверхность полимера на полностью заполнена адсорбционным слоем.

Анализ изотерм $\Gamma(c)$ и $\theta(c)$ позволяет предположить, что уже в области малых концентраций (более низких, чем ККМ) происходит агрегирование молекул ПАВ на поверхности с образованием «островков», лишь частично покрывающих твердую поверхность.

Поверхностное агрегирование ПАВ при $c < \text{ККМ}$ не является специфическим свойством изучаемых систем. Островковая структура обсуждается как возможная модель строения адсорбционных слоев ПАВ на твердой поверхности в ряде работ [1, 2, 12–14]. В частности отмечается процесс ассоциации молекул ПАВ в поверхностной фазе раньше наступления ККМ в объеме [1, 2]. Возможность формирования ассоциатов в адсорбционном слое на гидрофобной углеродной по-

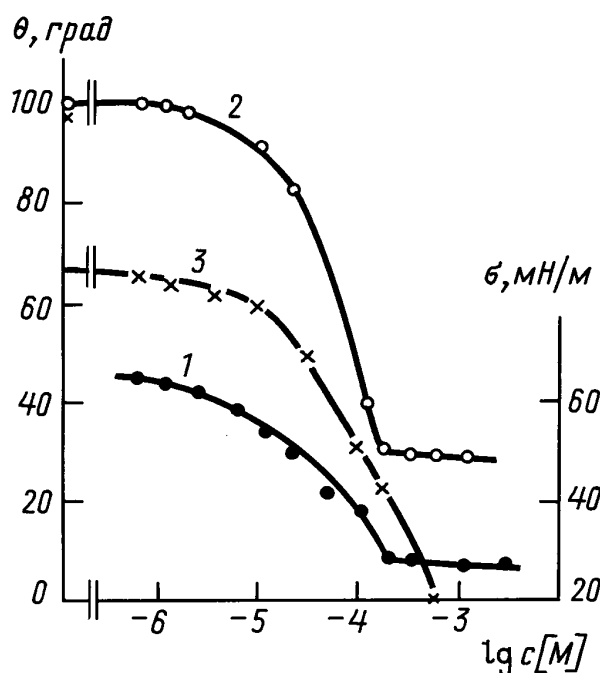


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения (1) и краевых углов натекания (2) и оттекания (3) растворов тритона X-100 на полиэтилене

верхности показана прямыми калориметрическими измерениями [2]. Авторы [12] указывают на неполное заполнение поликарбонатных мембран адсорбционным слоем тритона X-100, возможно, в виде адсорбционных «островков».

В работе [14] обсуждается «островковая» структура привитого (модифицирующего) слоя на поверхности кремнезема. При малой степени заполнения образуются «островки», более плотная упаковка имеет место на стадии роста и слияния островков. Предлагаемая модель подтверждена методами люминесценции и ЭПР.

В работе [15] с помощью метода исследования твердой поверхности при использовании нематических

жидких кристаллов показано, что поверхность тefлона и кварца не полностью экранирована адсорбционным слоем.

Представленные в данной работе результаты показывают, что изотермы $\Gamma(c)$ и $\theta(c)$ (при условии измерения этих параметров на одних и тех же образцах) дают возможность получения информации о распределении адсорбированного вещества на твердой поверхности и подтверждают существующие представления об «островковой» структуре адсорбционного слоя ПАВ. При этом весьма информативными оказались гистограммы распределения краевых углов, указывающие на мозаичное распределение адсорбированного вещества на твердой поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М., 1986.
2. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990.
3. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М., 1988.
4. Sauerbrey G. // Z. Physik. 1959. **169**. P. 206.
5. Laatikainen M, Lindstrom M. // J. Colloid. Interface Sci. 1988. **125**. P. 610.
6. Kurosava S., Tamara E., Kamo N., Kobatake Y. // Analitica Acta. 1990. **230**. P. 41.
7. Малиновская Л.М. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1984.
8. Ngeh-Ngwainbi J., Suleiman A.A., Guilbaut G.G. // Biosensors & Bioelectronics. 1990. **5**. P. 13.
9. Энциклопедия полимеров. М., 1972.
10. Дерягин Б.В. // ДАН СССР. 1946. **51**. С. 357.
11. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия. 1995. **36**. С. 262.
12. Bisio P.D., Cartledge J.G., Keesom W.H., Radke C.J. // J. Colloid Interface Sci. 1980. **78**. P. 225.
13. Gerenser L.J., Pochan J.M., Mason M.G., Elman J.F. // Langmur. 1985. **1**. P. 305.
14. Кудрявцев Г.В., Староверов С.М. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. **34**. С. 308.
15. Крехова М.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.

Поступила в редакцию 04.03.97