

УДК 532.614:541.18

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕПОЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ КАТИОННОГО И НЕИОНОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Н.И. Иванова, А.М. Парфенова, Е.А. Амелина

(кафедра коллоидной химии, e-mail: ini@colloid.chem.msu.ru)

Исследовано влияние концентрации водных растворов катионного (додецилпиридиний бромида) и неионогенного (Triton X-100) ПАВ, а также их смешанных растворов на энергию взаимодействия гидрофобизированных частиц SiO₂. Показано, что эффект синергизма в растворах смесей ПАВ проявляется в уменьшении концентрации смеси ПАВ, необходимой для достижения данной энергии взаимодействия по сравнению с той же величиной энергии взаимодействия в растворах индивидуальных ПАВ. С использованием представления Розена рассчитаны параметры взаимодействия между молекулами в смеси ПАВ. Предполагается, что основной причиной синергизма являются взаимодействия между углеводородными радикалами неионного и катионного ПАВ.

Известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладая дифильным строением, могут адсорбироваться на границе раздела различных фаз, в том числе твердое тело/раствор ПАВ. Такая адсорбция может резко изменять свойства границы раздела и влиять на смачивание твердой поверхности, взаимодействие частиц твердой фазы между собой в той или иной среде, т.е. на устойчивость дисперсных систем [1]. В последнее время интенсивно развиваются исследования систем, содержащих смеси ПАВ. Это связано с тем, что в растворах смесей ПАВ разной природы может проявляться эффект синергизма – способность ПАВ усиливать действие друг друга. Эффект синергизма может проявляться: в снижении поверхностного натяжения на границе раздела раствор ПАВ/воздух, мицеллообразовании в растворах ПАВ, адсорбции ПАВ на границе раздела раствор/воздух, адсорбции ПАВ на границе раздела твердая поверхность/раствор ПАВ и ряде других свойств [2].

Данная работа посвящена изучению энергии взаимодействия двух твердых неполярных поверхностей в водных растворах смесей катионного и неионогенного ПАВ и сопоставлению взаимодействий между катионным и неионогенным ПАВ на границе раздела твердая неполярная поверхность/раствор ПАВ и раствор ПАВ/воздух.

Методика эксперимента

В работе использованы катионное ПАВ (к-ПАВ) – додецилпиридиний бромид (ДДПБ) и неионогенное ПАВ (н-ПАВ) – Triton X-100 (ТХ-100). ДДПБ был предварительно очищен перекристаллизацией из этила-

цетата по методике [3]. Степень очистки контролировали по отсутствию минимума на изотерме поверхностного натяжения. ТХ-100 – *пара*-третоктилфениловый эфир полиоксиэтиленгликоля со средним числом оксиэтильных групп 9,5 (“Ferak”, Германия, “ч.д.а.”) – был использован без дополнительной очистки.

Для приготовления водных растворов смеси ПАВ использовали бидистиллированную воду с поверхностным натяжением 72,5 мДж/м² и электропроводностью $(2-3) \times 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Мольную долю н-ПАВ (α) варьировали следующим образом: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0.

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом Вильгельми (платиновая пластинка) с использованием тензиометра ВТ-5 (“Techniprot”, Польша). Точность измерений составляла $\pm 0,5$ мДж/м².

Образцы, между которыми измеряли силы сцепления, получали оплавлением в сферическую каплю концов стеклянных капилляров (диаметр ~1 мм), вытянутых из стеклянной трубки. Размер полученного сферического образца определяли с помощью микроскопа (диаметр 1,5–2 мм). Метилирование поверхности осуществляли при комнатной температуре в течение 10 ч в парах диметилдихлорсилана с последующей промывкой образцов в хлороформе.

Подготовленные образцы погружали в воду, сводили до соприкосновения и измеряли силу, необходимую для их разведения, т.е. силу сцепления в воде. Далее, не вынимая образцов на воздух, в воду (а потом в раствор) вводили предварительно рассчитанное количество раствора-концентрата ПАВ, при этом общее количество раствора составляло около 100 мл. Образцы выдерживали в разведенном состоянии 3 ч.

Затем образцы сводили до соприкосновения без поджима, выдерживали в контакте 10 с и, прилагая отрывающее усилие, измеряли силу сцепления, т.е. силу, необходимую для отрыва частиц друг от друга. Опыт повторяли не менее 10 раз, отклонение от среднего не превышало 10%. Для измерения сил сцепления использовали магнитоэлектрический прибор, разработанный на кафедре коллоидной химии МГУ [4]. Энергию взаимодействия (U) рассчитывали на основании экспериментально измеренных сил взаимодействия F по формуле [5]:

$$U = F / \pi r,$$

где r – радиус контактирующих сферических частиц.

Для экспериментов отбирали те образцы, для которых энергия взаимодействия в воде составляла 48 ± 2 мДж/м². Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Ранее [6] было показано, что для неполярных твердых поверхностей энергия взаимодействия равна удвоенному значению удельной свободной энергии этих поверхностей. В случае взаимодействия неполярных поверхностей в растворах ПАВ зависимость $U/2 = f(C)$ представляет изотерму поверхностного натяжения на границе раздела неполярная поверхность/раствор ПАВ [4, 5], при описании которой может быть использовано уравнение Гиббса [7, 8]:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d(U/2)}{dC}, \quad (1)$$

где Γ – адсорбция на поверхности раздела твердое тело/раствор ПАВ, C – концентрация ПАВ в растворе, R – газовая постоянная, T – температура.

Результаты измерения сил сцепления в растворах индивидуальных ПАВ и их смесей приведены на рис. 1. Из приведенных данных следует, что: 1) в растворах индивидуальных ПАВ энергия взаимодействия двух неполярных поверхностей снижается сильнее в ТХ-100, чем в растворах ДДПБ; 2) для растворов, в которых мольная доля н-ПАВ составляла 0,4; 0,6; 0,8 зависимость $U/2 = f(\lg C)$ в широкой области концентраций располагается ниже аналогичных зависимостей для ДДПБ и ТХ-100, а это свидетельствует о наличии специфических взаимодействий между адсорбированными молекулами ПАВ [2]; 3) при определенной концентрации ПАВ достигается минимальное значение $U/2$, которое не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ.

Очевидно, что уменьшение энергии взаимодействия двух гидрофобизированных поверхностей в растворах ПАВ обусловлено адсорбцией ПАВ на твердой поверхности. Адсорбция в данном случае обусловлена действием дисперсионных сил между углеводородным радикалом ПАВ и неполярной твердой поверхностью [1, 9]. Вследствие этих взаимодействий полярная группа ПАВ ориентируется на объем раствора, и гидрофильность поверхности будет возрастать с ростом концентрации ПАВ вплоть до образования насыщенного адсорбционного слоя на твердой поверхности. Концентрация, при которой происходит образование насыщенного адсорбционного слоя, назы-

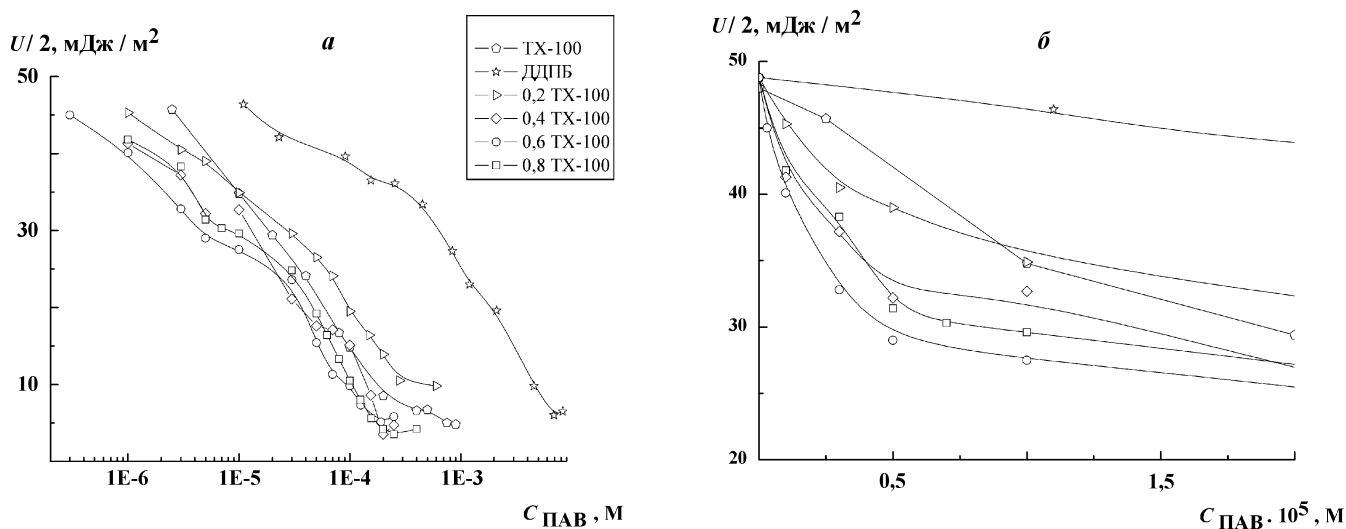


Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействия двух неполярных твердых поверхностей от концентрации растворов ДДПБ, ТХ-100 и их смесей с мольной долей ТХ-100 $\alpha = 0,2; 0,4; 0,6$ и $0,8$ от общей концентрации ПАВ в растворе (а); начальный участок (б)

Т а б л и ц а 1

Значения поверхностной (G^σ) и адсорбционной (G^Γ) активности, максимальной адсорбции (Γ_m) и площади (s), приходящейся на молекулу при максимальной адсорбции на границах раздела раствор ПАВ/воздух (Ж/Г) и твердая неполярная поверхность/раствор ПАВ (Т/Ж) при различной мольной доле (α) ТХ-100 в водном растворе смеси ПАВ

α	G^σ ,	G^Γ ,	$\Gamma_m, 10^{-6}$ моль/м ²		$s, 10^{-20}$ м ²	
	мДж/м ² моль		Ж/Г	Т/Ж	Ж/Г	Т/Ж
	Ж/Г	Т/Ж				
0	$1,4 \times 10^4$	$2,0 \times 10^5$	3,2	4,7	52	35
0,2	$4,2 \times 10^5$	$3,7 \times 10^6$	2,8	3,8	59	44
0,4	$1,1 \times 10^6$	$7,9 \times 10^6$	3,2	6,2	52	27
0,6	$7,7 \times 10^5$	$1,2 \times 10^7$	3,2	3,3	52	51
0,8	$1,2 \times 10^6$	$6,7 \times 10^5$	3,6	5,2	48	32
1,0	$5,3 \times 10^5$	$1,4 \times 10^6$	2,9	3,4	57	47

вается критической концентрацией адмицеллообразования (ККА) [10]. В табл. 1 представлены значения максимальной адсорбции, найденные из зависимости $U/2 = f(C)$.

Концентрация, при которой происходит образование насыщенного адсорбционного слоя, определяется по излому на кривой зависимости $U/2 = f(C)$ (рис. 1, а). В случае идеальной системы, концентрация, соответствующая ККА для смеси ПАВ (C_{12}), зависит от состава смеси и описывается соотношением:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{\alpha_1}{C_1^0} + \frac{(1-\alpha_1)}{C_2^0}, \tag{2}$$

где α_1 – мольная доля неионогенного ПАВ в растворе, C_1^0 и C_2^0 – значения ККА в растворах ТХ-100 и ДДПБ соответственно.

Как показано на рис. 2, экспериментальная зависимость $C_{12} = f(\alpha_1)$ имеет отрицательное отклонение от зависимости для идеальной системы (пунктирная линия). Максимальное отрицательное отклонение от идеальной системы наблюдается при $\alpha_1 = 0,6$. Таким образом, синергетический эффект в данном случае проявляется как уменьшение общей концентрации ПАВ, необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности. В соответствии с представлениями Розена [2] отрицательное отклоне-

ние от идеальной системы связано с действием сил притяжения между молекулами ПАВ разной природы, которые характеризуются величиной параметра взаимодействия β :

$$\beta = \frac{E_{11} + E_{22} - 2E_{12}}{RT}, \tag{3}$$

где E_{11} , E_{22} , E_{12} – энергия взаимодействия между однотипными молекулами ПАВ₁ или ПАВ₂, E_{12} – энергия взаимодействия между молекулами ПАВ₁ и ПАВ₂. Параметр взаимодействия на границе раздела гидрофобная поверхность/раствор ПАВ при образовании смешанного насыщенного адсорбционного слоя рассчитывается с использованием следующих уравнений [9, 11]:

$$\frac{X_1^2 \ln(\alpha_1 C_{12} / X_1 C_1^0)}{(1-X_1)^2 \ln[(1-\alpha_1) C_{12} / (1-X_1) C_2^0]} = 1, \tag{4}$$

$$\beta_\Gamma = \frac{\ln(\alpha_1 C_{12} / X_1 C_1^0)}{(1-X_1)^2}, \tag{5}$$

где X_1 – мольная доля ТХ-100 в смешанном слое на поверхности раздела твердое тело/раствор ПАВ, C_1^0 , C_2^0 и C_{12} – значения концентрации, требуемой для достижения максимально насыщенного адсорбционного слоя ТХ-100, ДДПБ и смеси соответственно.

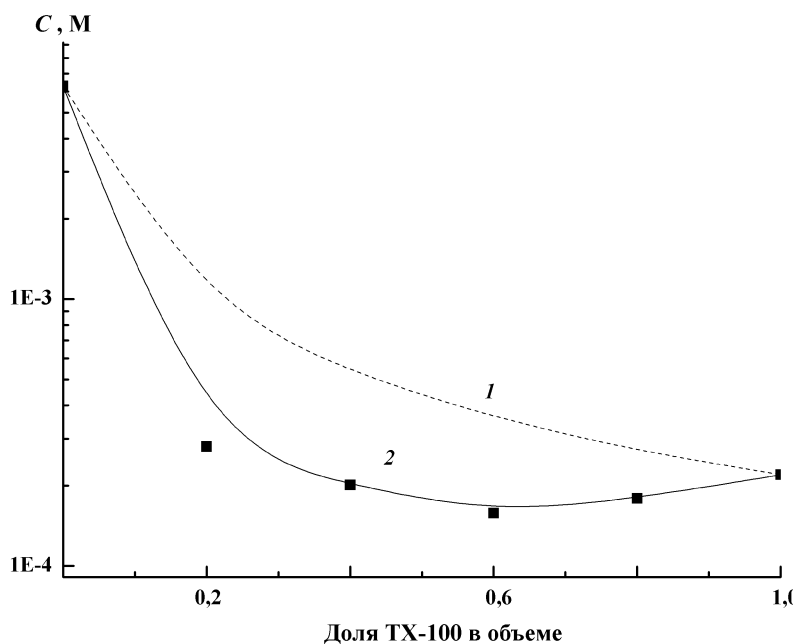


Рис. 2. Зависимость концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности в растворах ДДПБ и TX-100 и их смесей, от мольной доли TX-100: 1 – рассчитанная для идеальной смеси, 2 – экспериментальная зависимость

Уравнение (4) решается численно относительно X_1 , которое затем подставляется в (5) для расчета параметра взаимодействия между молекулами и ионами ПАВ в адсорбционном слое (β^Γ).

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что при значениях $\alpha_1 < 0,6$ смешанный адсорбционный слой на твердой поверхности обогащен молекулами неионогенного ПАВ. Эффект синергизма при образовании насыщенного смешанного адсорбционного слоя на твердой поверхности наблюдается во всем исследованном интервале соотношений TX-100 – ДДПБ. Максимальное (по абсолютной величине) отклонение от идеальности обнаружено в смеси ПАВ с мольной долей TX-100 равной 0,6.

Соотношение, аналогичное (1), может быть использовано для описания образования разреженного адсорбционного слоя на границе раздела твердое тело/раствор смеси ПАВ. В этом случае C_1^0 , C_2^0 и C_{12} – значения концентрации TX-100, ДДПБ и смеси соответственно, необходимой для достижения заданного значения $U/2$. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 3 для двух значений $U/2$ (45 и 40 мДж/м²), из которых видно, что максимальное отклонение от идеальности наблюдается также при $\alpha_1 = 0,6$. В табл. 3 приведены результаты расчета состава разреженного адсорбционного слоя при $U/2 = 45$ мДж/м². Из полученных данных следует, что эффект синергизма в области низких концентраций

ПАВ при образовании разреженных адсорбционных слоев проявляется в большей степени (большее по абсолютной величине значение параметра β^Γ), а адсорбционные слои при малых α_1 также оказываются обогащенными молекулами TX-100. Преобладание н-ПАВ в адсорбционном слое может быть связано с большей активностью на поверхности раздела твердое тело/раствор ПАВ молекул TX-100 по

Таблица 2

Параметр взаимодействия β^Γ и мольная доля TX-100 в насыщенном смешанном адсорбционном слое

Мольная доля TX-100 в объеме раствора смеси ПАВ	Параметр взаимодействия β^Γ	Мольная доля TX-100 в смешанном адсорбционном слое
0	–	0
0,2	–6,5	0,6
0,4	–6,8	0,7
0,6	–8,3	0,7
0,8	–5,4	0,8
1	–	1

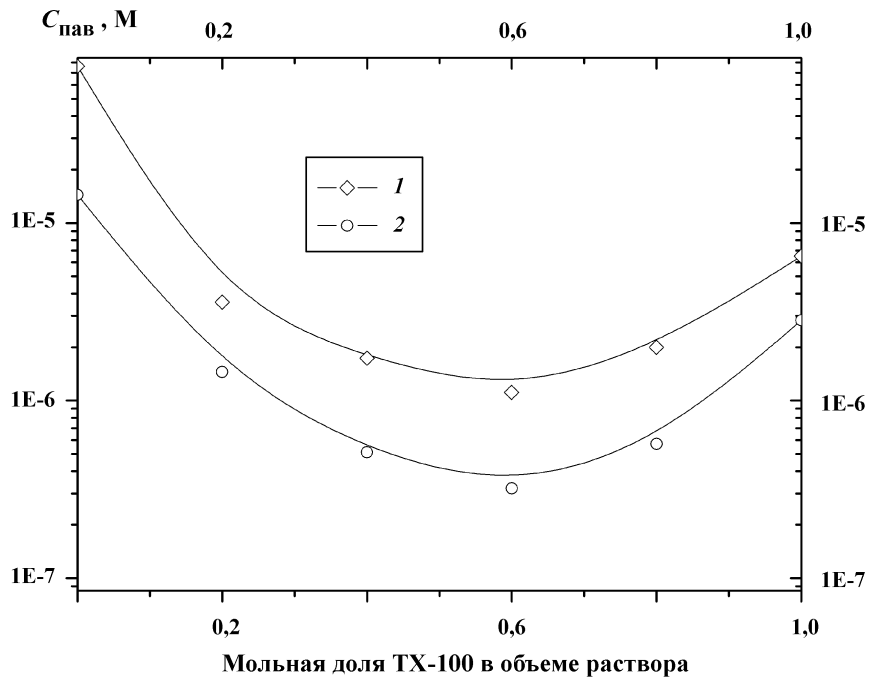


Рис. 3. Зависимость концентрации смеси ДДПБ с TX-100, необходимой для достижения заданного значения $U/2$, мДж/м²: 40 (1) и 45 (2) от мольной доли TX-100 в растворе

сравнению с ДДПБ. Активность ПАВ на поверхности раздела неполярная поверхность/водный раствор ПАВ (табл. 1) можно определить по аналогии с поверхностной активностью как

$$G^\Gamma = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{dU/2}{dC} \right).$$

Адсорбционная активность ПАВ немонотонно изменяется в зависимости от состава смеси, и ее наибольшее значение наблюдается в растворе с мольной долей н-ПАВ равной 0,6 (табл. 1).

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что во всем исследованном интервале соотношений ДДПБ и TX-100 в смеси наблюдается эффект синергизма при адсорбции ПАВ на гидрофобной поверхности. Максимум синергизма наблюдается в растворах смеси с $\alpha_1 = 0,6$. Предполагается, что основной причиной образования смешанных агрегатов на твердой поверхности могут быть дисперсионные взаимодействия между углеводородными радикалами ПАВ, адсорбированными на неполярной твердой поверхности.

Ранее [12] было показано, что в смеси ДДПБ/TX-100 эффект синергизма обнаруживается только по отношению к снижению поверхностного натяжения на границе раздела водный раствор смеси ПАВ/воздух и отсутствует при мицеллообразовании. Смешанный адсорбционный слой на поверхности раздела водный

раствор/воздух обогащен молекулами неионогенного ПАВ, а максимальное значение (по абсолютной величине) параметра взаимодействия между молекулами н-ПАВ и к-ПАВ соответствует $\alpha_1 = 0,6$.

Следует отметить, что значения параметров взаимодействия при данной мольной доле TX-100 на грани-

Таблица 3

Параметр взаимодействия β^Γ и мольная доля TX-100 в разреженном адсорбционном слое при значении $U/2 = 45 \text{ мДж/м}^2$

Мольная доля TX-100 в объеме раствора смеси ПАВ	Параметр взаимодействия β^Γ	Мольная доля TX-100 в смешанном адсорбционном слое
0	—	0
0,2	-6,9	0,5
0,4	-10	0,5
0,6	-11,7	0,6
0,8	-9,8	0,8
1	—	1

це раздела неполярная твердая поверхность/водный раствор ПАВ близки (по абсолютному значению) с параметрами взаимодействия на границе водный раствор ПАВ/воздух.

Сопоставим ряд свойств, характеризующих адсорбцию на границе раздела водный раствор смеси ПАВ/воздух и раствор смеси ПАВ/неполярная твердая поверхность. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что как для индивидуальных ПАВ, так и для всех смесей активность на границе раздела неполярная поверхность/раствор ПАВ выше, чем на границе раствор ПАВ/воздух, что может быть связано с наличием дисперсионных взаимодействий молекул или ионов ПАВ с твердой неполярной поверхностью. Значения максимальной адсорбции на твердой поверхности также оказываются выше, а следовательно, и площадь, приходящаяся на молекулу в адсорбционном слое, меньше, чем на границе раствор/воздух. Эти результаты позволяют предположить, что на твердой поверхности ПАВ адсорбируются в виде агрегатов, что согласуется с литературными данными [13–16].

Изучение энергии взаимодействия двух неполярных поверхностей в растворах катионного и неионогенного ПАВ и их смесей показывает, что с ростом концентрации ПАВ энергия взаимодействия уменьшается до достаточно низких значений, меньших 10 мДж/м^2 . Как оказалось, значения энергии взаимодействия в смесях ПАВ ниже соответствующих значений в индивидуальных ПАВ. Сопоставление свойств смеси ПАВ на поверхности раздела водный раствор/воздух и твердая гидрофобная поверхность/раствор смеси ПАВ показывает, что эффект синергизма в обоих случаях проявляется в широкой области концентраций при образовании как насыщенного смешанного адсорбционного слоя, так и разреженного адсорбционного слоя. С помощью теории Рубина–Розена рассчитаны составы адсорбционных слоев на границе твердая неполярная поверхность/раствор смеси ПАВ и показано, что они обогащены неионогенным ПАВ. Предполагается, что основной причиной синергизма являются взаимодействия между углеводородными радикалами неионогенного и катионного ПАВ при образовании смешанных агрегатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-03-32555).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Israelachvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. L., San Diego, N.Y., Boston, Sydney, Tokyo, 1994.
2. *Rosen M.J.* Surfactants and Interfacial Phenomena. 2-nd ed. N.Y., 1989.
3. *Абдулин Н.Г., Балабанова Е.А., Левичев С.А.* // Журн. прикл. химии. 1994. **67**. № 10. С. 1656.
4. *Щукин Е.Д., Юсупов Р.К., Амелина Е.А., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. журн. 1969. **31**. № 6. С. 913.
5. *Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смига В.П.* Адгезия твердых тел. М., 1973.
6. *Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Щукин Е.Д.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М., 1982.
7. *Yaminsky V.V., Claesson P.M., Ericson J.K.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. **161**. P. 91.
8. *Yaminsky V.V., Ninham B.W., Stewart A.H.* // Langmuir. 1996. **12**. P. 836.
9. *Wu Y., Rosen M.J.* // Langmuir. 2002. **18**. P. 2205.
10. *Yeskie M.A., Harwell J.H.* // J. Phys. Chem. 1988. **92**. P. 2346.
11. *Zhou Q., Wu Y., Rosen M.J.* // Langmuir. 2003. **19**. P. 7955.
12. *Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д.* // Коллоидн. журн. 2002. **64**. № 2. С. 249.
13. *Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д.* // Коллоидн. журн. 2006. **68**. № 2. С. 255.
14. *Levitz P., Miri A.E., Keravis D., Damme H.V.* // J. Colloid Interface Sci. 1984. **99**. P. 484.
15. *Desai T.R., Dixit S.G.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. **179**. P. 544.
16. *Ward R.N., Davies P.B., Bain C.D.* // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 1594.

Поступила в редакцию 07.09.06

INTERACTION BETWEEN NONPOLAR SURFACES IN SOLUTIONS OF THE CATIONIC AND NONIONIC SURFACTANT MIXTURES

N.I. Ivanova, A.M. Parfenova, E.A. Amelina

(Division of Colloid Chemistry)

The interaction energy have been measured between hydrophobic silica particles in aqueous solutions of cationic (dodecylpyridinium bromide) and nonionic (Triton X-100) surfactants and their mixtures. The effect of synergism with respect to interaction energy hydrophobic surfaces has been observed in mixed solutions. The values of interaction parameters were calculated based on ROSEN model. The chain-chain interactions between nonionic and cationic surfactants have been proposed to be main reasons for the observed synergism.