

УДК 532.64:532.68

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ СМАЧИВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАСТВОРАМИ ПАВ

О.А. Соболева

(кафедра коллоидной химии; e-mail: soboleva@colloid.chem.msu.ru)

Изучено избирательное смачивание стеклянных пластин, модифицированных диметилдихлорсиланом, растворами катионного ПАВ бромид тетрадецилтриметиламмония (ТДТАБ) в среде *пара*-ксилола. Показано, что при концентрации ПАВ ниже ККМ увеличение доли гидрофобных участков на поверхности твердого тела приводит к росту краевых углов избирательного смачивания. При концентрации ПАВ выше ККМ углы одинаковы на всех изученных подложках. Полученные результаты объяснены с учетом адсорбции ПАВ на гидрофильных и гидрофобных участках гетерогенной поверхности, а также с учетом устойчивости смачивающих пленок.

Избирательное смачивание, т.е. смачивание в системах твердое тело–жидкость(1)–жидкость(2), играет важную роль во многих природных, биологических и промышленных процессах [1–3]. Тем не менее многие вопросы, касающиеся механизма процесса избирательного смачивания, остаются открытыми. Недостаточно изученным является вопрос о влиянии природы твердой подложки, ее поверхностной энергии на устойчивость смачивающих пленок и на краевые углы избирательного смачивания θ_{12} . Добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) сложным образом влияют на избирательное смачивание: с одной стороны, при добавлении ПАВ снижаются межфазные энергии различных межфазных поверхностей вследствие адсорбции ПАВ, что, как правило, способствует смачиванию. С другой стороны, ПАВ обладают стабилизирующим действием по отношению к поверхности полярная–неполярная фаза и к смачивающим пленкам, что препятствует растеканию капель в избирательных условиях [4–5]. Влияние ПАВ на избирательное смачивание гетерогенных поверхностей практически не исследовано.

Цель данной работы состояла в сопоставительном изучении влияния доли гидрофобных участков на твердой поверхности на их смачивание растворами ПАВ на воздухе и в избирательных условиях (в среде несмешивающейся жидкости).

Объекты и методы исследования

В качестве ПАВ использовали бромид тетрадецилтриметиламмония (ТДТАБ) фирмы “Merck”, в качестве неполярной жидкости – *пара*-ксилол марки

“х.ч.”. Растворы ТДТАБ с концентрацией C от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л получали последовательным разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. В эксперименте использовали стеклянные пластины, обработанные диметилдихлорсиланом (ДМДХС).

Изотермы поверхностного натяжения на границах водный раствор ТДТАБ–воздух и раствор–*пара*-ксилол были получены методом уравнивания пластины (метод Вильгельми) (рис. 1). Определенная по излому на изотерме поверхностного натяжения величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ТДТАБ составляет 4×10^{-3} моль/л, что совпадает с литературными данными [6, 7]. Межфазное натяжение с ростом концентрации ТДТАБ сильно уменьшается и вблизи ККМ принимает постоянное значение 4 мН/м. Следует отметить, что это нижний предел для метода Вильгельми. Меньшие значения определить не удастся, поскольку пластина не уравнивается на межфазной поверхности.

Для очищения исходные стеклянные пластины выдерживали в хромпике в течение суток, затем трехкратно кипятили в дистиллированной воде и высушивали на воздухе. Краевой угол воды на очищенных пластинах составлял 5 град. Для определения краевых углов использовали горизонтальный микроскоп с цифровой видеокамерой, соединенной с компьютером. Краевые углы определяли с помощью анализа видеозображения сидящей капли. Для получения полностью гидрофобизованной поверхности очищенные стеклянные пластины обрабатывали в парах ДМДХС в течение суток с последующим промыванием в хлороформе. В результате такой обработки гидрофиль-

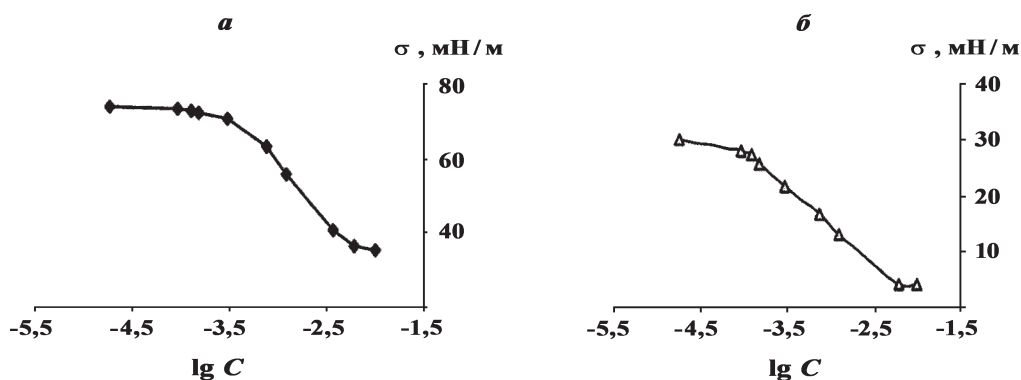


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения на границах водный раствор ТДТАБ–воздух (а) и раствор–пара-ксилол (б) (C , моль/л)

ные силанольные группы на поверхности стекла замещаются на гидрофобные метильные группы. Краевой угол воды на гидрофобизованных пластинах составил 105 град.

Для получения гетерогенных поверхностей очищенные стеклянные пластины помещали в раствор ДМДХС в хлороформе. Концентрацию раствора и время модифицирования меняли для достижения заданной степени модифицирования поверхности (табл.1). После выдерживания пластин в растворе их промывали в хлороформе и высушивали на воздухе. Долю гидрофобных участков рассчитывали по уравнению Кассье–Бакстера [8]:

$$\cos \theta = X \cos \theta_1 + (1 - X) \cos \theta_2, \quad (1)$$

где θ – краевой угол воды на гетерогенной поверхности на воздухе, θ_1 – краевой угол воды на гидрофобной поверхности (105 град, $\cos \theta_1 = -0,259$), θ_2 – угол на гидрофильной поверхности ($\theta_2 = 5$ град, $\cos \theta_2 = 0,996$), X – доля гидрофобных участков на поверхности стеклянной пластины. В результате мо-

дифицирования получены пластины с долей гидрофобных участков на поверхности 0,20, 0,46 и 0,60 (табл. 1). Было достигнуто весьма равномерное модифицирование пластин – разброс значений краевых углов капель воды, нанесенных на различные участки поверхности пластины, не превышал 3 град (данные по 10–15 измерениям).

Результаты и обсуждение

Изотермы смачивания растворами ТДТАБ стекла и гидрофобизованного стекла на воздухе (рис. 2) сильно различаются. Краевые углы на исходных стеклянных пластинах (рис. 2, кривая 1) с ростом концентрации ТДТАБ сначала увеличиваются вследствие адсорбции поверхностно-активных катионов на отрицательно заряженных адсорбционных центрах

Таблица 1

Модифицирование стекла в растворах ДМДХС в хлороформе

Концентрация ДМДХС, об.%	Время модифицирования, с	Краевой угол воды θ , град	Доля гидрофобных участков, X
0,1	5	41	0,20
1	30	66	0,46
1	600	76	0,60

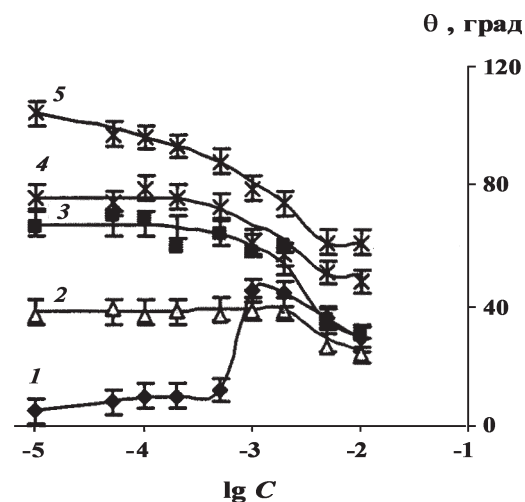


Рис. 2. Смачивание стекла (1), гидрофобизованного стекла (5) и гетерогенных поверхностей с долей гидрофобных участков на поверхности 0,20 (2), 0,46 (3), 0,60 (4) растворами ТДТАБ на воздухе (C , моль/л)

поверхности стекла. Затем при дальнейшем увеличении концентрации ТДАБ углы уменьшаются в связи с образованием бислоя или с адсорбцией агрегатов, обеспечивающих гидрофилизацию твердой поверхности [9–11]. При смачивании гидрофобизованного стекла углы с ростом концентрации уменьшаются и принимают постоянное значение при $C > \text{ККМ}$ (рис. 2, кривая 5). Такая изотерма смачивания гидрофобных поверхностей характерна для мицеллообразующих ПАВ [12].

При смачивании гетерогенных поверхностей с ростом доли гидрофобных участков на поверхности стекла краевые углы увеличиваются (при смачивании растворами ТДАБ одинаковой концентрации) (рис. 2). Вид изотерм смачивания гетерогенных поверхностей напоминает изотерму смачивания гидрофобизованного стекла – с ростом концентрации ПАВ углы уменьшаются и после достижения ККМ принимают постоянные значения. Адсорбция ПАВ на гетерогенной поверхности сложным образом влияет на смачивание, так как адсорбция на гидрофильных участках приводит к гидрофобизации поверхности и росту энергии на границе твердое тело–водный раствор ($\sigma_{\text{ТЖ}}$), а адсорбция на гидрофобных участках способствует гидрофилизации поверхности и снижению $\sigma_{\text{ТЖ}}$. На основании данных измерения краевых углов и поверхностного натяжения на границе водный раствор–воздух ($\sigma_{\text{ЖГ}}$) с помощью уравнения Юнга (2) можно оценить, в какую сторону изменится величина $\sigma_{\text{ТЖ}}$,

$$\sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta = \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} \quad (2)$$

В табл. 2 приведены величины произведения ($\sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta$) при концентрации ТДАБ в растворе 10^{-5} моль/л (самая малая из изученных концентра-

ций), $C = 10^{-3}$ моль/л (концентрация, соответствующая максимальным величинам углов для смачивания немодифицированного стекла) и $C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (концентрация, близкая к ККМ). При изменении C от 10^{-5} моль/л до ККМ величина ($\sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta$) снижается для стекла и гетерогенных поверхностей с мольной долей гидрофобных участков $X = 0,20$. Для поверхности с $X = 0,46$ значение ($\sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta$) остается постоянным, а для поверхности с $X = 0,60$ и гидрофобного стекла ($\sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta$) увеличивается. Величина $\sigma_{\text{ТГ}}$ при смачивании или уменьшается, или остается постоянной, поэтому рост разности ($\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$) возможен только при снижении $\sigma_{\text{ТЖ}}$. Отсюда можно сделать вывод, что ТДАБ адсорбируется на подложках с большой долей гидрофобных участков именно на этих участках. Уменьшение разности ($\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$) происходит как при снижении $\sigma_{\text{ТГ}}$, так и при увеличении $\sigma_{\text{ТЖ}}$. Такие изменения поверхностной энергии наблюдаются в тех случаях, когда ТДАБ адсорбируется преимущественно на гидрофильных участках. Таким образом, при малой доле гидрофобных участков X на поверхности пластин адсорбция ПАВ происходит на гидрофильных участках, а при больших значениях X – на гидрофобных. По-видимому, адсорбция на гидрофильных участках, близкая по энергии взаимодействия к хемосорбции [10], является более выгодной, чем физическая адсорбция на неполярных участках.

При нанесении капель водных растворов ТДАБ на твердые поверхности не на воздухе, а в среде пара-ксилола, сначала необходимо получить информацию о распределении ТДАБ в двухфазной системе вода–пара-ксилол. Распределение ПАВ в двухфазной системе изучали методом сцинтиллирующей фазы [13, 14]. Найдено, что коэффициент распределе-

Таблица 2

Расчет произведения ($\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta$) при смачивании твердых поверхностей растворами ТДАБ

C, моль/л	$(\sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta)$, мДж/м ²				
	стекло	X = 0,20	X = 0,46	X = 0,60	гидрофобизованное стекло
10^{-5}	72	57	29	17	-17
10^{-3}	39	43	30	22	11
5×10^{-3}	30	32	31	31	18

ния ТДТАБ в двухфазной системе при концентрации ТДТАБ ниже ККМ ($K_{ОВ} = C_О/C_В = 1,8 \times 10^{-3}$, где $C_О$ и $C_В$ – концентрация ТДТАБ в органической и водной фазах соответственно). При формировании мицелл в водном растворе уменьшается тенденция ПАВ к переходу в органическую фазу и величина $K_{ОВ}$ снижается примерно в два раза. Полученное малое значение величины $K_{ОВ}$ означает, что исследуемое вещество преимущественно концентрируется в водной фазе, его концентрация в органической фазе мала. Это позволяет пренебречь массопереносом ПАВ из водной фазы в органическую с последующей адсорбцией на твердой поверхности, т.е. можно принять, что поверхностная энергия на границе твердое тело–*para*-ксилол не меняется при добавлении в водный раствор ПАВ.

При нанесении капель растворов ТДТАБ на стекло, погруженное в *para*-ксилол, наблюдается увеличение краевых углов в той же области концентраций, что и на воздухе (рис. 3, кривая 1). Однако в случае избирательного смачивания углы меняются более резко – происходит переход от смачивания к несмачиванию. С ростом концентрации ТДТАБ углы не уменьшаются, как на воздухе, а сохраняют значения, большие 90 град.

При нанесении капель растворов ТДТАБ на гидрофобизованное стекло, погруженное в *para*-ксилол, капли “катались” по поверхности, не прилипая к ней, независимо от концентрации раствора. С ростом концентрации ПАВ капли деформировались, их форма сильно отличалась от сферического сегмента (рис. 4). Макроскопические краевые углы с ростом

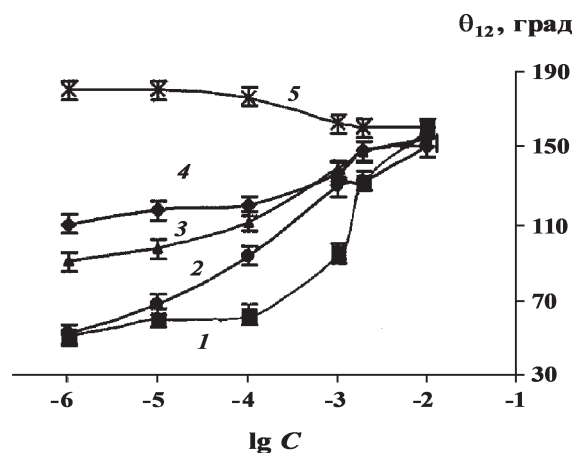


Рис. 3. Смачивание стекла (1), гидрофобизованного стекла (5) и гетерогенных поверхностей с долей гидрофобных участков на поверхности 0,20 (2), 0,46 (3), 0,60 (4) растворами ТДТАБ в среде *para*-ксилола (C , моль/л)

концентрации ТДТАБ незначительно уменьшаются (рис. 3, кривая 5). Однако данные метода авторадииграфии [14] показывают, что на гидрофобизованном стекле отсутствуют следы ТДТАБ при избирательном смачивании. Поэтому можно сделать вывод, что между каплей и гидрофобной поверхностью сохраняется устойчивая пленка, которая препятствует контакту капли водного раствора ПАВ с поверхностью. Такая пленка *para*-ксилола на поверхности гидрофобизованного стекла устойчива и не разрушается при подведении к подложке капель воды или водных растворов ПАВ. Для межфазной поверхности гидрофобизованное стекло–*para*-ксилол характерно низкое значение межфазного натяжения, и замена этой поверхности на поверхность гидрофобизованное стекло–

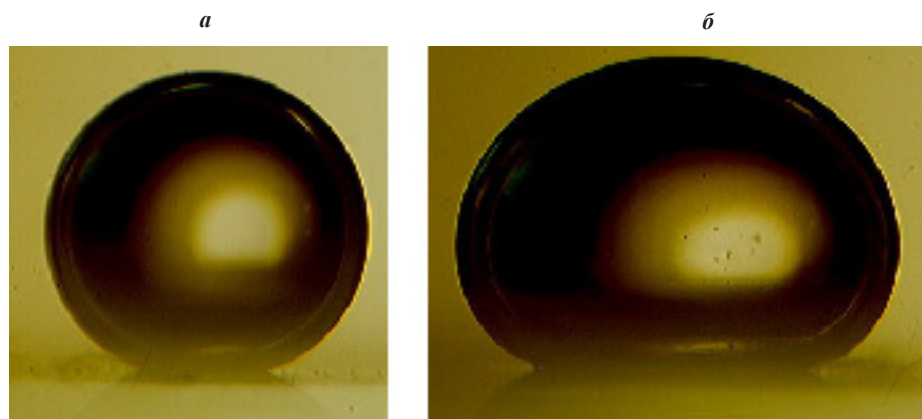


Рис. 4. Фото капель растворов ТДТАБ концентрацией 1×10^{-4} М (а) и 1×10^{-2} М (б) на пластинах гидрофобизованного стекла в среде *para*-ксилола.

Т а б л и ц а 3

Расчет произведения ($\sigma_{Ж1Ж2} \cos \theta_{12}$) при избирательном смачивании твердых поверхностей растворами ТДАБ

C, моль/л	$(\sigma_{Ж1Ж2} \cos \theta_{12}), \text{ мДж/м}^2$			
	стекло	X = 0,20	X = 0,46	X = 0,60
10^{-5}	19	18	0	-10
5×10^{-3}	-3	-3	-3	-3

водный раствор ПАВ термодинамически невыгодна, поскольку ведет к росту межфазной энергии.

При избирательном смачивании гетерогенных поверхностей были также рассчитаны изменения произведения $\sigma_{Ж1Ж2} \cos \theta_{12} = \sigma_{ТЖ1} - \sigma_{ТЖ2}$ (Ж1 – пара-ксилол, Ж2 – водный раствор) (табл. 3). Уменьшение значения ($\sigma_{Ж1Ж2} \cos \theta_{12}$) возможно при увеличении $\sigma_{ТЖ2}$. Рост $\sigma_{ТЖ2}$ возможен вследствие адсорбции ТДАБ на гидрофильных участках гетерогенной поверхности. Такой рост происходит на стекле и на гетерогенной поверхности при значениях X, равных 0,20 и 0,46 (в последнем случае рост весьма незначителен). Для подложки при X = 0,60 значение $\sigma_{ТЖ2}$ уменьшается вследствие адсорбции ТДАБ на гидрофобных участках твердой поверхности. В целом эти закономерности согласуются с результатами, полученными при смачивании соответствующих пластин на воздухе, несмотря на качественные отличия в виде изотерм смачивания, приведенных на рис. 2, 3. Несмотря на то, что углы θ на воздухе уменьшаются, а углы избирательного смачивания θ_{12} увеличива-

ются, произведения ($\sigma_{ЖГ} \cos \theta$) (для избирательного смачивания $\sigma_{Ж1Ж2} \cos \theta_{12}$) с ростом концентрации ТДАБ меняются в одинаковом направлении. Это происходит потому, что при увеличении концентрации ПАВ значение $\sigma_{Ж1Ж2}$ снижается более резко (примерно в 8 раз), чем $\sigma_{ЖГ}$ (менее чем в 2 раза). Таким образом, ход изотерм смачивания гетерогенных поверхностей в домицеллярной области концентраций как при смачивании на воздухе, так и при избирательном смачивании объясняется одними и теми же закономерностями адсорбции ТДАБ на твердых поверхностях.

При постоянной концентрации ТДАБ в растворе, увеличение доли гидрофобных участков на твердой поверхности приводит к росту краевых углов избирательного смачивания (рис. 5, а). Однако такая зависимость наблюдается только при концентрации ПАВ ниже ККМ. При концентрации выше ККМ величины θ_{12} практически не зависят от доли гидрофобных участков на поверхности и примерно одинаковы на стекле, гетерогенных поверхностях и полностью гидрофобизованном стекле (рис. 5, б). Эта область концентраций ТДАБ соответствует очень низким значениям межфазного натяжения (рис. 1, б), форма капли сильно отличается от сферической и близка к приведенной на рис. 4, б. При этом вид капли на подложке практически не зависит от степени гидрофобности подложки. Можно предположить, что при концентрациях ПАВ выше ККМ происходит заметная стабилизация пленки пара-ксилола, препятствующая контакту капли с твердой поверхностью. Причина устойчивости пленки может быть связана с образо-

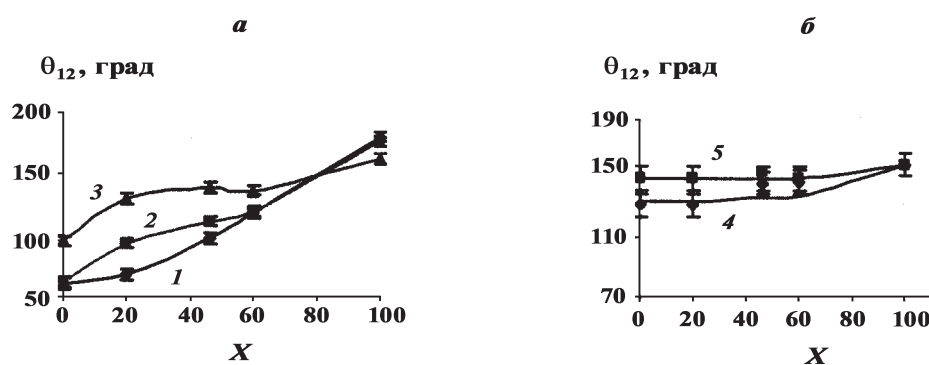


Рис. 5. Зависимость краевых углов в системе капля раствора ТДАБ–пара-ксилол–твердая поверхность от доли гидрофобных участков на твердой поверхности. Концентрация растворов ТДАБ C, моль/л: 1 – 10^{-5} , 2 – 10^{-4} , 3 – 10^{-3} , 4 – 5×10^{-3} , 5 – 10^{-2}

ванием вблизи поверхности водный раствор–*пара*-ксилол промежуточной микроэмульсионной фазы, стабилизирующей поверхность жидкость–жидкость. Возможность образования такой фазы рассматривалась нами ранее при анализе результатов адсорбции ТДТАБ на границе вода–*пара*-ксилол, полученных методом сцинтиллирующей фазы, а также данных исследования водного раствора ТДТАБ, находящегося в контакте с *пара*-ксилолом, методами спектрофотометрии и фотон-корреляционной спектроскопии [13, 14].

Заключение

При сопоставлении смачивания гетерогенных поверхностей на воздухе и в избирательных условиях отчетливо проявляется двойная роль ПАВ при смачивании. Роль ПАВ – регуляторов поверхностного натяжения – является доминирующей при смачивании гетерогенных подложек на воздухе и в избирательных условиях при концентрации ПАВ ниже ККМ. В этой

области концентраций ход изотерм смачивания объясняется адсорбцией ПАВ на границе водный раствор–воздух (или раствор–*пара*-ксилол в случае избирательного смачивания) и водный раствор–твердое тело. Вызванные адсорбцией ПАВ изменения поверхностной энергии границы раздела фаз твердое тело–водный раствор – увеличение для стекла и подложек с малой долей гидрофобных участков на поверхности и уменьшение межфазной энергии для гидрофобизованного стекла и подложек с большой долей гидрофобных участков – приводит к наблюдаемым изотермам смачивания. При концентрациях ТДТАБ выше ККМ в условиях избирательного смачивания проявляется роль ПАВ – стабилизаторов смачивающих пленок. В постемцеллярной области углы практически не зависят от природы подложки, поскольку между твердой поверхностью и раствором в капле сохраняется устойчивая пленка *пара*-ксилола, стабилизированная ПАВ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Соболева О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 307.
2. Stazkweathe B.A., Counc R.M., Zhang X. // Separ. Sci. Techn. 1999. **34**. P. 1447.
3. Fraunholz N., Dalmijn W.L. // J. Disp. Sci. Tech. 1998. **19**. P. 859.
4. Izmailova V.N., Yampolskaya G.P. // Adv. Coll. Int. Sci. 2000. **88**. P. 99.
5. Marmur A. // J. Coll. Int. Sci. 1997. **186**. P. 462.
6. Маркина З.Н., Паничева Л.П., Задымова Н.М. // Коллоидн. журн. 1996. **58**. С. 795.
7. Medrzycka K., Zwierzykowki W. // J. Coll. Int. Sci. 2000. **230**. P. 67.
8. Cassi A.B. // Disc. Faraday Soc. 1948. **3**. P. 11.
9. Соболева О.А., Ярославцев А.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2004. **66**. С. 525.
10. Сергеева И.П., Муллер В.М., Захарова М.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В. // Коллоидн. журн. 1995. **57**. С. 400.
11. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2003. **65**. С. 323.
12. Должикова В.Д., Соболева О.А. Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 1997. **69**. С. 309.
13. Бадун Г.А., Соболева О.А., Агаев Т.Х. Структура и динамика дисперсных систем. Вып. XIII. Ч. 1. Казань, 2006. С. 49.
14. Соболева О.А., Бадун Г.А., Коробков В.И., Иванова Н.И. // Коллоидн. журн. 2007. **69**. С. 542.

Поступила в редакцию 12.04.07

SELECTIVE WETTING OF HETEROGENIOUS SURFACES BY SURFACTANT SOLUTIONS

O.A. Soboleva

(Division of Colloid Chemistry)

Selective wetting of glass plates, treatment with dimethyldichlorosilane, by aqueous tetradecyltrimethylammonium bromide (TDTAB) solutions in p-xylene medium was investigated. It was demonstrated that when surfactant concentrations were below CMC, contact angles of selective wetting increased with the growth of glass surfaces hydrophobicity. At concentrations above CMC contact angles were the similar on all surfaces investigated. The results obtained were explained by surfactant adsorptions at hydrophobic and hydrophilic parts of heterogeneous surfaces and by the stability of wetting films.