

УДК 541.183:661.18.5

## АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2000 г. Н. И. Иванова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Изучены закономерности адсорбции из водных растворов смесей бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) и *p*-трет-октилфенилового эфира полиэтиленгликоля (Triton X-100) различного состава на гидрофильной поверхности карбоната кальция и на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух. Адсорбция смеси ПАВ в обоих случаях зависит от их мольного соотношения в растворе. Показано, что смесь ПАВ обнаруживает эффект синергизма при адсорбции на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух в области низких концентраций СТАВ. Адсорбция смеси ПАВ на твердой поверхности во всем исследованном интервале концентраций оказывается меньше суммы величин адсорбции индивидуальных ПАВ. Минимальная величина адсорбции на твердой поверхности наблюдается при соотношении ПАВ, соответствующем точке максимального синергизма по отношению к мицеллообразованию в растворе и максимальной адсорбции на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух.

Интерес к изучению свойств растворов смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) обусловлен рядом причин, одна из которых связана с явлением синергизма, т.е. усиления того или иного свойства смеси по сравнению с аналогичным свойством индивидуальных ПАВ. Эффект синергизма может проявляться в изменении поверхностных свойств (удельной свободной поверхности энергии, адсорбции на различных границах фаз) и/или в изменении объемных свойств (например, уменьшении критической концентрации мицеллообразования – ККМ) и связан с наличием взаимодействия между компонентами смеси ПАВ. Подавляющее большинство литературных данных относится к изучению влияния состава смеси на поверхностное натяжение и ККМ водных растворов смесей ПАВ. Вместе с тем, большой научный и практический интерес представляет исследование адсорбции из водных растворов смесей ПАВ на твердой поверхности. Ранее нами было показано, что небольшие добавки катионного ПАВ резко изменяют адсорбцию не ионного ПАВ на гидрофильной поверхности твердого тела [1]. В данной работе изучены закономерности адсорбции на гидрофильной твердой поверхности из водных растворов смесей катионного и неионогенного ПАВ при варьировании в широком диапазоне их соотношения в растворе.

В качестве твердой фазы использовали  $\text{CaCO}_3$  с удельной поверхностью  $0.4 \text{ м}^2/\text{г}$  (измерена методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота); бромид цетилтриметиламмония и *p*-трет-октилфениловый эфир полиэтиленгликоля – Triton X-100 (ТХ-100). СТАВ предварительно очищали перекристаллизацией из смеси этанола и ацетона.

Мольную долю неионогенного ПАВ в смеси изменяли от 0.2 до 1, в качестве фонового электролита использовали раствор  $\text{KBr}$  ( $C = 10^{-3} \text{ М}$ ).

Измерения адсорбции проведены по методике, описанной в [1]. Общее количество адсорбированного на твердой поверхности вещества определяли по изменению концентрации ПАВ в растворе в результате адсорбции. Общую концентрацию ПАВ определяли по изотерме поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение измеряли методом Вильгельми. Концентрацию ТХ-100 в растворе после адсорбции определяли по изменению поглощения в УФ-области на длине волны 280 нм. Одним из косвенных методов изучения адсорбции ПАВ является исследование свойств твердой поверхности до и после адсорбции. В данной работе с этой целью было изучено влияние адсорбции ПАВ на электрокинетический потенциал частиц  $\text{CaCO}_3$  и смачиваемость водой модельной твердой поверхности.

Электрокинетический потенциал определяли методом электроосмоса и рассчитывали по уравнению Гельмгольца–Смолуховского. Влияние адсорбции ПАВ на смачивание изучали на образцах мрамора с содержанием кальцита 99.9%. Определяли краевой угол натекания капли воды на поверхности, модифицированной в растворах смесей ПАВ разной концентрации. Измерения краевых углов приводили с помощью горизонтального микроскопа, снабженного гониометрической приставкой.

Ранее [2] нами было показано, что исследуемая смесь ПАВ проявляет синергизм в отношении снижения поверхностного натяжения и ККМ.

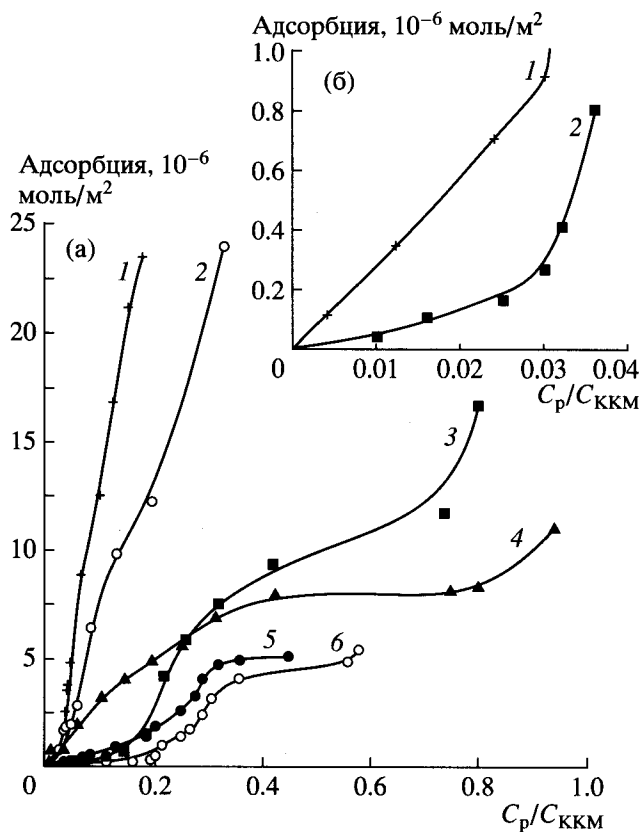


Рис. 1. Зависимости адсорбции ПАВ на поверхности кальцита от их относительной концентрации в растворе 1 – СТАВ, 4 – Triton X-100, 2, 3, 5, 6 – смесей ПАВ с мольной долей Triton X-100: 2 – 0.2, 3 – 0.4, 5 – 0.6, 6 – 0.8.

Этот эффект обусловлен взаимодействием между катионами  $\text{STA}^+$  и молекулами неионогенного ПАВ в смешанном адсорбционном слое на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух и в смешанных мицеллах. В качестве характеристики энергии взаимодействия между разнородными

Влияние мольной доли Triton X-100 ( $\alpha$ ) в объеме раствора на максимальную адсорбцию  $\Gamma_m$  смеси ПАВ на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух, параметр взаимодействия в поверхностном слое ( $\beta^\sigma$ ), состав поверхностного слоя ( $X^s$ ) и свободную энергию мицеллообразования  $-\Delta G_{\text{миц}}$

$\alpha$	$\Gamma_m \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$\Gamma_m \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup> (расчет)	$\beta^\sigma$	$X^s$	$-\Delta G_{\text{миц}}$ , кДж/моль
0	4.1				27.9
0.2	4.85	3.84	-4.8	0.53	30.0
0.4	5.0	3.58	-5.63	0.62	30.8
0.6	5.47	3.33	-6.98	0.62	34.1
0.8	6.8	3.07	-8.7	0.77	33.8
1	2.81				30.0

молекулами ПАВ в [3] было предложено использовать параметр взаимодействия  $\beta$

$$\beta = N(W_{11} + W_{22} - 2W_{12})/RT, \quad (1)$$

где  $N$  – число Авогадро,  $W$  – потенциальная энергия взаимодействия молекул ПАВ (индексы 1 и 2 относятся к молекулам первого и второго ПАВ),  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура. Отрицательное значение  $\beta$ , как следует из (1), отвечает притяжению между молекулами ПАВ разной природы. Значение параметра  $\beta^\sigma$ , характеризующее межмолекулярное взаимодействие в смешанном монослое на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух, и  $\beta^m$  – характеристика взаимодействия в смешанной мицелле, а также составы смешанного поверхностного слоя и мицелл могут быть рассчитаны из изотерм поверхностного натяжения растворов индивидуальных ПАВ и их смесей по уравнениям, предложенным в [4, 5]. Для системы СТАВ – TX-100 эти параметры были определены нами в [2]. В таблице приведены рассчитанные значения  $\beta^\sigma$  и мольной доли неионогенного ПАВ  $X^s$  в смешанном адсорбционном слое в зависимости от его мольной доли ( $\alpha$ ) в растворе. Вместе с тем, используя уравнение Гиббса

$$-d\sigma/d \ln c = RT(\Gamma_1 + 2\Gamma_2), \quad (2)$$

из изотерм поверхностного натяжения можно определить максимальную адсорбцию  $\Gamma_m$  для смеси неионогенного и катионного ПАВ и сопоставить полученные значения с суммарной величиной адсорбции индивидуальных ПАВ, вычисленной с учетом содержания их в смеси. Расчетные и экспериментально определенные значения  $\Gamma_m$  для индивидуальных ПАВ и их смесей также представлены в таблице.

Положительные отклонения экспериментально определенных значений  $\Gamma_m$  от расчетных, так же как и вычисленные значения  $\beta^\sigma$ , свидетельствуют о проявлении синергетических свойств смеси ПАВ в адсорбционном слое на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух. Важно отметить, что наибольшие изменения  $\Gamma_m$ ,  $\beta^\sigma$  и  $\Delta G_{\text{миц}}$  наблюдаются при низком содержании СТАВ в растворе, тогда как доля TX-100 в адсорбционном слое, особенно при малых значениях  $\alpha$ , оказывается больше, чем в объеме раствора, т.е. адсорбционный слой обогащен молекулами неионогенного ПАВ (таблица). Обычно, подобного рода эффект связывается с уменьшением плотности поверхностного заряда [6].

Рассмотрим адсорбцию индивидуальных ПАВ и их смесей на поверхности кальцита. Адсорбция ионогенных ПАВ на полярных поверхностях обычно рассматривается как результат электростатического взаимодействия между противоположно заряженными твердой поверхностью и ио-

ном ПАВ [7]. В данной системе электрокинетический потенциал частиц карбоната кальция близок к нулю. Несмотря на это, катион СТА<sup>+</sup> адсорбируется на поверхности, причем адсорбция резко увеличивается в очень узком интервале концентраций СТАВ (рис. 1а, кривая 1). Электрокинетический потенциал в процессе адсорбции возрастает до значений, близких к +40 мВ. Нами было также установлено, что монослой адсорбированных катионов СТА<sup>+</sup> многократным промыванием не удаляется. Эти данные позволяют предположить, что адсорбция является следствием специфического взаимодействия иона СТА<sup>+</sup> с твердой поверхностью.

Полученную зависимость адсорбции от концентрации можно объяснить с точки зрения модели псевдофазного разделения, предложенной в [8] для случая адсорбции ПАВ из водных растворов на полярной твердой поверхности.

Из рис. 1б (кривая 1) видно, что в области очень низких концентраций СТАВ адсорбция прямо пропорциональна его концентрации в растворе, т.е. на твердой поверхности адсорбируются индивидуальные ионы СТА<sup>+</sup>. При этом образуется разреженный адсорбционный монослой, в котором полярные группы ионов достаточно прочно связаны с поверхностью кальцита, а их углеводородные радикалы располагаются под некоторым углом к поверхности. Подобная ориентация ПАВ должна приводить к гидрофобизации твердой поверхности. Оценка площади поверхности, занимаемой ионом в этой области концентраций, дает значение  $\approx 160 \text{ \AA}^2$ , что примерно в 4 раза превышает площадь, приходящуюся на ион в плотном монослое на границе фаз раствор ПАВ/воздух (по нашим и литературным данным [9] эта площадь составляет  $44 \text{ \AA}^2$ ).

Однако уже небольшое увеличение концентрации СТАВ в растворе приводит к чрезвычайно резкому увеличению адсорбции (следует отметить, что эта область концентраций по крайней мере на порядок меньше ККМ). Столь резкое увеличение адсорбции может быть связано с ассоциацией углеводородных радикалов катионов ПАВ из раствора и катионов, закрепленных на твердой поверхности, с последующим образованием агрегатов, в которых полярные группы ориентированы в объем раствора. Процесс ассоциации ионов на твердой поверхности подобен процессу мицеллообразования в объеме раствора и является результатом латерального взаимодействия между углеводородными радикалами ионов ПАВ. При этом ион ПАВ, закрепленный на твердой поверхности, может быть связан с двумя и более ионами из раствора. Логично предположить, что ион СТА<sup>+</sup>, закрепленный на твердой поверхности, играет более важную роль в агрегировании, чем ион в объеме раствора, а процессы ассо-

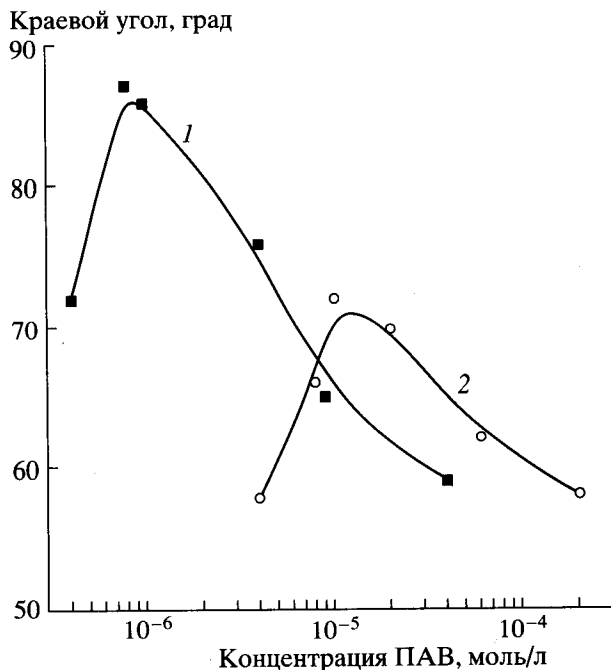


Рис. 2. Смачиваемость водой поверхности мрамора модифицированной в растворах: 1 – СТАВ, 2 – Triton X-100.

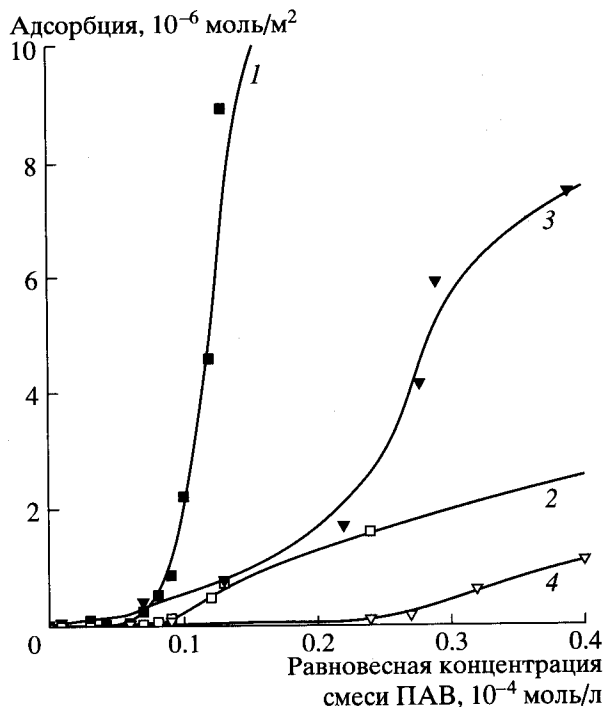


Рис. 3. Зависимости общей адсорбции (1, 3) смеси ПАВ и адсорбции Triton X-100 (2, 4) на кальците от суммарной равновесной концентрации смеси ПАВ в растворе при мольной доле Triton X-100, равной 0.2 (1, 2) и 0.4 (3, 4).

циации в межфазной области представляются более кооперативными и протекают в узком интервале концентраций. Поскольку полярные группы ассоциированных ионов СТА<sup>+</sup> ориенти-

рованы в объем раствора, поверхность становится гидрофильной с ростом концентрации ПАВ.

Дополнительная информация о строении адсорбционных слоев на твердой поверхности может быть получена из экспериментов по изучению смачиваемости твердой поверхности, модифицированной в растворах ПАВ различной концентрации. На рис. 2 показано влияние модифицирования поверхности  $\text{CaCO}_3$  в растворах СТАВ разной концентрации на смачивание ее водой (значение краевого угла воды на исходной (не модифицированной) поверхности составляет  $55^\circ$ ). Из полученных данных следует, что в области очень низких концентраций ПАВ наблюдается увеличение краевого угла, т.е. гидрофобизация поверхности. С ростом концентрации СТАВ краевой угол уменьшается, поверхность становится более гидрофильной. Следует отметить, что многократное промывание водой модифицированной поверхности вновь приводит к увеличению краевого угла. В то же время монослой адсорбированных катионов  $\text{STA}^+$  многократным промыванием не удаляется. Таким образом, предполагаемое строение адсорбционных слоев подтверждается данными по смачиванию модифицированной СТАВ поверхности кальцита.

Адсорбция неионного ПАВ на поверхности  $\text{CaCO}_3$  является следствием образования водород-

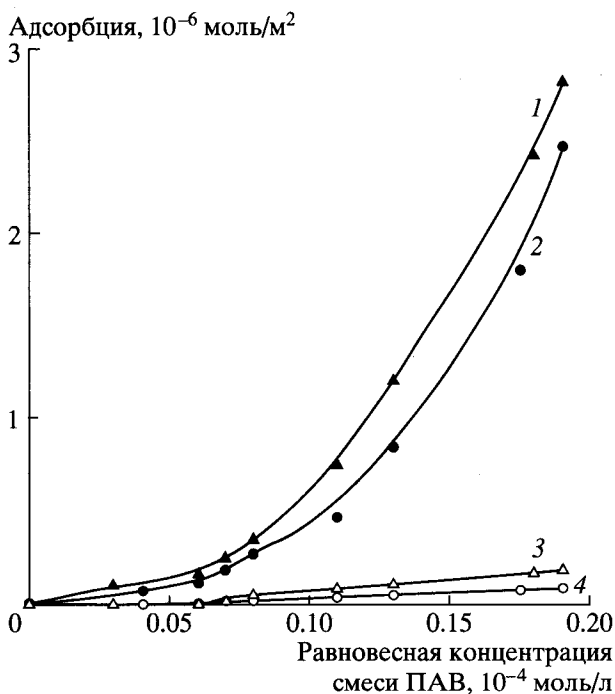


Рис. 4. Зависимости общей адсорбции смеси ПАВ (1, 2) и адсорбции Triton X-100 (3, 4) на кальците от суммарной равновесной концентрации смеси ПАВ в растворе — при мольной доле Triton X-100, равной 0.6 (1, 3) и 0.8 (2, 4).

ных связей между полиоксиэтиленовой цепью мономера и гидроксильными группами на гидрофильной твердой поверхности.

Изотерма адсорбции TX-100 на твердой поверхности (рис. 1, кривая 4) имеет характерную ленгмюровскую форму с ярко выраженным плато в широком интервале концентраций ПАВ и резким увеличением адсорбции вблизи ККМ. Данные по смачиваемости водой поверхности  $\text{CaCO}_3$ , модифицированной в растворах TX-100 различной концентрации, приведенные на рис. 2 (кривая 2), позволяют предположить, что при низких концентрациях TX-100 на твердой поверхности также адсорбируются индивидуальные молекулы ПАВ. Не столь резкое увеличение краевого угла по сравнению с предыдущей системой может быть связано с меньшей длиной углеводородного радикала и большим размером полярной группы молекулы TX-100 по сравнению со СТАВ.

При концентрациях, превышающих  $C_p/C_{\text{ККМ}} = 0.25$ , адсорбция TX-100 в достаточно широком интервале концентраций остается постоянной. Площадь, занимаемая молекулой TX-100 на поверхности раздела твердое тело/раствор ПАВ в области концентраций, соответствующих плато, составляет  $26 \text{ \AA}^2$ . Эта величина примерно вдвое меньше аналогичного значения для поверхности раздела раствор ПАВ/воздух. Площадь, занимаемая одной молекулой TX-100 в насыщенном адсорбционном слое на границе фаз раствор ПАВ/воздух, определенная из изотермы поверхностного натяжения составляет  $S_0 = 55 \text{ \AA}^2$ , что хорошо согласуется с литературными данными, приведенными в [10], согласно которым  $S_0 = 52 \text{ \AA}^2$ .

Формально, полученные данные позволяют говорить об образовании на твердой поверхности в рассматриваемом интервале концентраций бислоя неогенного ПАВ, в котором молекулы второго слоя ориентированы полярными группами в объем раствора, что увеличивает гидрофильность поверхности. Возможность образования подобных бислоевых структур на гидрофильных поверхностях обсуждалась в ряде работ [11, 12]. Наконец, при концентрациях, близких к ККМ, резкое увеличение адсорбции может быть связано с адсорбцией мицелл TX-100.

Из полученных данных следует, что адсорбционная активность ионов  $\text{STA}^+$  на поверхности раздела  $\text{CaCO}_3$ /раствор ПАВ существенно выше, чем молекул TX-100, а изотермы адсорбции катионного и неионного ПАВ на этой поверхности имеют характерные особенности, связанные с природой взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.

Изотермы адсорбции из растворов смесей ПАВ с различной мольной долей TX-100 приведены на рис. 1 (кривые 2, 3, 5, 6). На рис. 3 и 4 представлены зависимости суммарной адсорбции

смеси ПАВ и адсорбции ТХ-100 на поверхности кальцита от общей концентрации смеси ПАВ в растворе при различных значениях мольного соотношения СТАВ и ТХ-100. Полученные результаты показывают, что для всех исследованных смесей ПАВ общее значение адсорбции оказывается меньше суммы адсорбции индивидуальных компонентов. Вместе с тем, при всех исследованных соотношениях ПАВ в растворе адсорбция СТАВ из смесей существенно превышает адсорбцию ТХ-100. Преимущественная адсорбция СТАВ на кальците из смесей ПАВ подтверждается высоким значением краевого угла воды ( $70^{\circ}$ – $75^{\circ}$ ) на поверхности, предварительно модифицированной в растворах смесей с низкой концентрацией ПАВ. Следовательно, на твердой поверхности образуется смешанный адсорбционный слой. Образование смешанных агрегатов, содержащих катионы  $\text{STA}^+$  и молекулы ТХ-100, по-видимому, затруднено вследствие стерических препятствий.

Таким образом, полученные данные показывают, что адсорбция смеси катионного и неионогенного ПАВ из растворов на  $\text{CaCO}_3$  существенно зависит не только от взаимодействия молекул ПАВ с твердой поверхностью, но и от взаимодействия между молекулами ПАВ в объеме раствора. Для рассматриваемой системы характерны достаточно сильное взаимодействие в смешанном адсорбционном слое на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух, слабые взаимодействия в смешанном адсорбционном слое на межфазной по-

верхности  $\text{CaCO}_3$ /водный раствор ПАВ и уменьшение адсорбции смеси ПАВ на твердой поверхности по сравнению с адсорбцией из растворов индивидуальных ПАВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanova N.I., Shchukin E.D.* // Colloids and Surfaces. 1993. V. 76. № 1. P. 109.
2. *Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Шукин Е.Д.* // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2. С. 188.
3. *Rubingh D.N.* Solution of Surfactants. Mittal K., Ed. New York: Plenum Publishing, 1979.
4. *Gu R.B., Rosen M.J.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 129. № 1. P. 537.
5. *Rosen M.J.* Phenomen in Mixed Surfactant Systems. Scamehorn J.F., Ed. Washington, DC: J. Am. Chem. Soc. 1986.
6. *Scamehorn J.F., Schechter R.S., Wade W.H.* // J. Dispersion Sci. Technol. 1982. V. 3. № 2. P. 261.
7. *Biysterbosch B.H.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. № 1. P. 186.
8. *Harwell J.H., Hoskins J.C., Schechter R.S.* // Langmuir. 1985. V. 1. № 1. P. 251.
9. *Jones M.N., Ibbotson G.* // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. № 574. P. 2394.
10. *Rosen M.J., Gao T., Nakatsuji I., Maduyama A.* // Colloids and Surfaces A. 1994. V. 88. № 1. P. 1.
11. *Harwell J.H.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 8. P. 2346.
12. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел, / Ред. Парфит Г. и Рочестер К. М.: Мир, 1986.