

№ 7 (109) ▪ 2021

Часть 1 ▪ Июль

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЖУРНАЛ**

INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

ISSN 2227-6017 ONLINE

Екатеринбург
2021

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.109.7.028>**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ ПАВ
НА ИЗМЕНЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК**

Научная статья

Вилкова Н.Г.¹, Мишина С. И.^{2,*}, Агафонова Е.С.³, Гришина С.С.⁴¹ ORCID: 0000-0002-0695-373X;² ORCID: 0000-0003-1610-208X;¹ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия;^{2, 3, 4} Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

* Корреспондирующий автор (elancv[at]mail.ru)

Аннотация

В ходе исследования определены краевые углы смачивания кремнезема марки Ludox-HS40 (2%, масс.), модифицированного катионным ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (10^{-7} - 10^{-1} моль/л) на стеклянной и алюминиевой подложке. Проведено сравнение полученных данных и сделаны выводы о влиянии адсорбции катионного ПАВ на поверхности твердых частиц кремнезема на краевые углы смачивания алюминиевой и стеклянной подложек. Показано, что увеличение концентрации ПАВ, добавляемого к исходному золю кремнезема, приводило к росту значений краевых углов смачивания твердых частиц и твердых подложек, но лишь до определенных значений. Дальнейшее увеличение ПАВ выше значений, соответствующих коагуляции золя, вызывало снижение значений краевых углов. Материал подложки, используемой в эксперименте, не оказал заметного влияния на значения измеренных краевых углов смачивания.

Ключевые слова: краевой угол, смачивание, адсорбция.**AN ANALYSIS OF THE EFFECT OF ADSORPTION OF LONG-CHAIN SURFACTANTS ON THE CHANGE
IN THE WATER CONTACT ANGLE OF SOLID SUPPORTS**

Research article

Vilkova N.G.¹, Mishina S.I.^{2,*}, Agafonova E.S.³, Grishina S.S.⁴¹ ORCID: 0000-0002-0695-373X;² ORCID: 0000-0003-1610-208X;¹ Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia;^{2, 3, 4} Penza State University, Penza, Russia

* Corresponding author (elancv[at]mail.ru)

Abstract

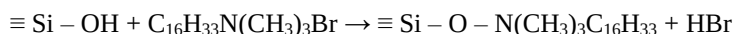
The study determines the water contact angles of Ludox-HS40 grade silica (2%, wt.) modified with a cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (10^{-7} - 10^{-1} mol/l) on a glass and aluminum support. The study compares the obtained data and draws conclusions about the effect of the adsorption of cationic surfactant on the surface of solid silica particles on the interfacial angle wetting of aluminum and glass support. It is shown that an increase in the concentration of surfactants added to the initial silica sol leads to an increase in the values of wetting the interfacial angles of solid particles and solid support, but only to certain values. A further increase in surfactants above the values corresponding to sol coagulation caused a decrease in the values of the interfacial angles. The material of the substrate used in the experiment is not observed to have a noticeable effect on the values of the measured angles of wetting.

Keywords: angle, wetting, adsorption.

Хорошо известно, что устойчивость пен и эмульсий зависит от распределения и положения стабилизаторов на межфазной поверхности которое, в свою очередь, связано с их гидрофобностью [1], [2]. Стабилизацию дисперсных систем нельзя объяснить только снижением межфазного натяжения. Например, короткоцепочечные спирты с числом углеродов меньше 8 не являются типичными эмульгаторами. Наибольшей поверхностной активностью обладают ПАВ с числом углеродов 10-18, а дальше опять наблюдается снижение поверхностной активности [3], [4]. В случае твердых стабилизаторов влияние гидрофильности частиц на устойчивость дисперсных систем проявляется особенно наглядно. Таким образом, для успешной стабилизации важно некоторое оптимальное соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств молекулы ПАВ или твердых частиц, или так называемый гидрофильно-липофильный баланс. Гидрофобные свойства поверхности можно оценить через соотношение работ адсорбции гидрофильной и липофильной частей молекулы [5]. Другим критерием ГЛБ является коэффициент фальности, то есть отношение теплот смачивания частиц водой и масел [6]. Однако при стабилизации пен и эмульсий твердыми частицами в качестве характеристики гидрофильности и гидрофобности используется краевой угол [7]. Он возникает при контакте частиц с поверхностью раздела и отражающий баланс трех поверхностей энергии. Обычно для маленьких твердых частиц краевые углы измеряют на макроскопической поверхности такого же или подобного химического состава. Наиболее простым и удобным методом является метод прижатого пузырька [8]. Для кремнезема традиционно используется стеклянная подложка. А вот значение краевых углов смачивания частиц, например, диоксида титана, оксида цинка и т.д., измеренные на стекле, вызывают сомнения. Поэтому дополнительно была использована алюминиевая подложка, соответствующая методике измерения краевого угла, применяемой на кафедре коллоидной химии МГУ [9]. Таким образом, целью работы является анализ влияния адсорбции ПАВ на краевой угол смачивания

твердых подложек с последующим сравнением значений краевых углов смачивания, полученных на стеклянной и алюминиевой подложке.

В ходе исследования изучали смачивание кремнезема марки Ludox-HS40 (Merck), модифицированного катионным ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (СТрАВ) при концентрации $10^{-6} - 10^{-2}$ моль/л методом прижатого пузырька с использованием алюминиевой и стеклянной подложек. Катионы СТрАВ могут адсорбироваться на поверхности диоксида кремния, начиная с концентрации ПАВ в растворе $10^{-8} - 10^{-7}$ моль/л [10]. Визуально Ludox с процентной концентрацией твердых частиц 2% (масс.) представляет собой опалесцирующий золь, кинетически устойчивый. При контакте частиц кремнезема с раствором СТрАВ органический поверхностно-активный катион химически адсорбируется на твердой поверхности.



Адсорбция идет до тех пор, пока не образуется монослой ПАВ на твердой поверхности частицы, при этом поверхность становится все более гидрофобной. Значения краевых углов смачивания для кремнезема, модифицированного СТрАВ, представлены на рисунке 1 (на рисунке [СТрАВ] – начальная молярная концентрация СТрАВ в растворе). Увеличение концентрации СТрАВ от 10^{-7} до 10^{-4} моль/л приводило к росту краевого угла смачивания. При этом вид подложки не оказывал заметного влияния на полученные значения величин краевых углов. При дальнейшем росте концентрации СТрАВ измеренные краевые углы имели постоянное значение $\theta = 43-45^\circ$.

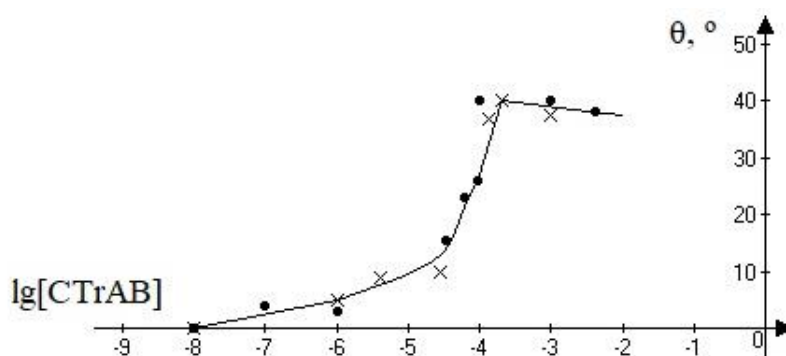


Рис. 1 – Изотермы краевых углов смачивания твердых подложек для кремнезема (2% Ludox), модифицированного СТрАВ:

× – алюминиевая подложка; • – стеклянная подложка

При концентрации СТрАВ выше 10^{-3} моль/л на первичном адсорбционном слое происходит дополнительная адсорбция вследствие ван-дер-ваальсового притяжения между углеводородными хвостами. При этом полярные группы ориентируются уже наружу, сообщая поверхности кремнезема гидрофильные свойства.

Кроме того, увеличение концентрации анионного ПАВ в указанных интервалах значений вызывало агрегирование твердых частиц, и, следовательно, приводило к росту размеров частиц диоксида кремнезема (рисунок 2). Для определения размеров агрегатов частиц использовался турбидиметрический метод [11].

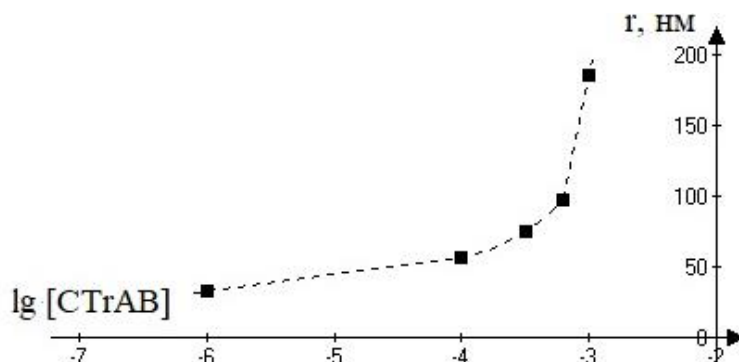


Рис. 2 – Зависимость радиусов агрегатов Ludox от концентрации СТрАВ

Гидрофобные радикалы, адсорбируясь на поверхности частиц людокса, снижают поверхностную плотность заряда. При невысоких концентрациях СТрАВ, и соответственно незначительной степени гидрофобизации твердой поверхности, частицы еще несут на поверхности отрицательный заряд. Поэтому между ними действуют электростатические силы отталкивания. Так частицы были не агрегированы (а точнее агрегированы незначительно) при краевых углах до 30° . С ростом исходной концентрации СТрАВ и с увеличением степени гидрофобизации твердой поверхности частицы теряют отрицательный заряд, поверхность становится слабо заряженной (или не заряженной вообще). Контакт таких не заряженных поверхностей приводит к флокуляции частиц и, соответственно, росту размеров агрегатов. Критическая концентрация СТрАВ, вызывающая коагуляцию частиц золя Ludox (2%, масс.), равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и соответствует краевому углу $\theta = 41^\circ$. Поэтому кроме исходной концентрации ПАВ-гидрофобизатора (СТрАВ) в интервале от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л значения краевых углов смачивания зависели также от размера твердых частиц, или от суммарной площади поверхности адсорбента (твердых частиц кремнезема) (рисунок 3).

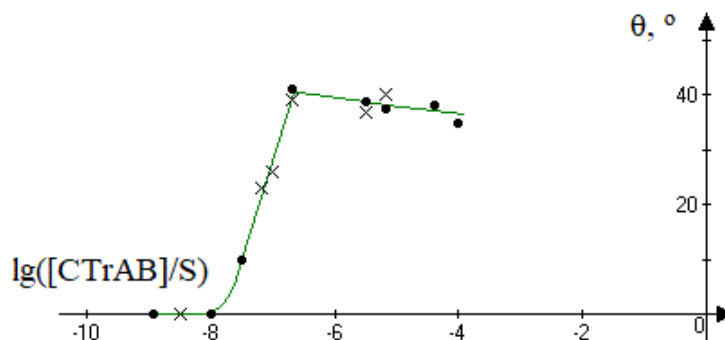


Рис. 3 – Зависимость краевых углов смачивания от относительной концентрации СТгАВ:

× – алюминиевая подложка; • – стеклянная подложка

Относительная концентрация СТгАВ рассчитывалась как $[CTrAB]/S$, моль·л⁻¹·м⁻².

Таким образом, увеличение концентрации как катионного, так и анионного ПАВ, добавляемых к исходному золю диоксида кремния, приводило к росту значений краевых углов смачивания твердых частиц и твердых подложек, но лишь до определенных значений. Дальнейшее увеличение ПАВ выше значений, соответствующих коагуляции золя, вызывало снижение значений краевых углов. Материал подложки, используемой в эксперименте, не оказал заметного влияния на значения краевых углов смачивания.

Конфликт интересов

Не указан.

Conflict of Interest

None declared.

Список литературы / References

1. Адамсон, А. А. Физическая химия поверхностей / А. А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
2. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия. / П.М. Кругляков, А. В. Нуштаева, Н.Г. Вилкова. – Пенза.: ПГУ, 2011. – 80 с.
3. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: справочник / А. А. Абрамзон, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
4. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг и др.; Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 33 с.
5. Кругляков П.М. Работа адсорбции и гидрофильно-липофильный баланс в молекулах ПАВ / П.М. Кругляков, А.Ф. Корецкий // ДАН СССР. – 1971. – Т.197. – №5. – С. 1106-1109.
6. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. М.: Химия, 1976. 232 с.
7. Вилкова Н.Г. Пены и методы их исследования / Н.Г. Вилкова, С.И. Мишина. – Пенза: ПГУАС, 2018. – 160 с.
8. Вилкова Н.Г. Влияние гидрофобности частиц кремнезема на устойчивость пен и пенных пленок / Н.Г. Вилкова, С. И. Еланева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56. – № 9. С. 62-66.
9. Куличихин В.Г. Практикум по коллоидной химии / В.Г. Куличихин. – М.: ИНФРА-М, 2014. – 288 с.
10. Шабанова Н.А. Золь-гель технологии, Нанодисперсный кремнезем / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2015. – 208 с.
11. Григоров О.Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина. – М. -Л.: Химия, 1964. – 326 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Adamson A. A. Fizicheskaya himiya poverhnostei [Physical chemistry of surfaces] / A. A. Adamson. – М.: Mir, 1979. – 568 p. [in Russian]
2. Kruglyakov, P.M. Fizicheskaya i kolloidnaya himiya [Physical and colloidal chemistry] / P.M. Kruglyakov, A.V. Nushtaeva, N.G. Vilkova. – Penza.: PSU, 2011. – 80 p. [in Russian]
3. Abramzon A. A. Poverhnostno-aktivnie veshstva: spravochnik [Surfactants: a reference book] / A. A. Abramzon, G. M. Gayev. – L.: Himiya, 1979. – 376 p. [in Russian]
4. Holmberg K. Poverhnostno-aktivnie veshstva i polimeri v vodnih rastvorah [Surface-active substances and polymers in aqueous solutions] / K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman; Per. from English. – М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. – 33 p. [in Russian]
5. Kruglyakov P.M. Rabota adsorbicii i gidrofilno-lipofilnii balans v molekulah PAV [Adsorption work and hydrophilic-lipophilic balance in surfactant molecules] / P.M.Kruglyakov, A.F.Koretsky //DAN SSSR. – 1971. – V.197. – N5.–P.1106-1109.
6. Summ B.D. Fiziko-himicheskie osnovi smachivaniya i rastekaniya [Physicochemical bases of wetting and spreading] / B.D. Summ, Yu.V. Goryunov– М.: Himiya, 1976. – 232 p. [in Russian]
7. Vilkova N.G. Peni i metodi ih issledovaniya [Foams and methods of their research] / N.G. Vilkova, S.I. Mishina – Penza: PGUAS, 2018. – 160 p. [in Russian]
8. Vilkova N.G. Vliyanie gidrofobnosti chastic kremnezemana ustoichivost pen i pennih plenok [Influence of hydrophobicity of silica particles on the stability of foams and foam films] / N.G. Vilkova, S.I. Elaneva // Izvestiya vishih uchebnykh zavedenii. Seriya: Himiya i himicheskaya tehnologiya [Izvestiya of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology]. – 2013. – V.56. – N 9. – P. 62-66. [in Russian]
9. Kulichikhin V.G. Praktikum po kolloidnoi himii [Workshop on Colloidal Chemistry] / V.G. Kulichikhin. – М.: INFRA-M, 2014. – 288 p. [in Russian]
10. Shabanova N.A. Zol-gel tehnologiya. Nanodispersnii kremnezem [Sol-gel technology. Nanodispersed silica] / N.A. Shabanova, P.D. Sarkisov. – М.: ICC "Akademkniga", 2015. – 208 p. [in Russian]
11. Grigorov O.N. Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po kolloidnoi himii [A guide to practical work in colloidal chemistry] / O.N. Grigorov, I.F. Karpova, Z.P. Kozmina– М.-Л.: Chemistry, 1964. – 326 p. [in Russian]