

УДК 541.183:532.64

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПЛЮРОНИКА L61 С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова

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

**Исследованы поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей высокомолекулярного неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) плюроники L61 и низкомолекулярных ПАВ различного типа (ионогенные, неионогенные) – поверхностное натяжение, мицеллообразование, смачивающее и модифицирующее действие по отношению к гидрофобным и гидрофильным твердым поверхностям. В области малых общих концентраций ПАВ обнаружен синергизм понижения поверхностного натяжения и смачивания твердых поверхностей. Степень проявления эффекта зависит от природы низкомолекулярного ПАВ и от состава смеси. Показано, что поведение смесей при смачивании гидрофобных поверхностей можно прогнозировать на основании изотерм поверхностного натяжения соответствующих растворов.**

Использование бинарных смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет более эффективно регулировать свойства дисперсных систем по сравнению с индивидуальными компонентами, составляющими данный смешанный раствор. Это связано с синергизмом адсорбции компонентов смесей на различных межфазных границах раздела [1–3]. В частности, смачивающее и модифицирующее действие растворов бинарных смесей по отношению к твердым телам разной природы сильно отличается от действия растворов ПАВ, входящих в их состав [4]. Показано, что при смачивании низкоэнергетических поверхностей поведение смесей можно прогнозировать на основании изотерм поверхностного натяжения соответствующих растворов. При этом выявлен неаддитивный вклад компонентов смесей в значения краевых углов, обусловленный синергизмом адсорбции ПАВ – компонентов смесей на границах раздела раствор/воздух и раствор/твердое тело [5]. Величина неаддитивного эффекта зависит от концентрации и состава смеси, а также поверхностной энергии гидрофобной подложки.

Более сложным представляется анализ смачивающего и модифицирующего действия растворов бинарных смесей ПАВ в отношении высокоэнергетических, как правило, заряженных поверхностей [6]. Однако и в этом случае обнаружены неаддитивные эффекты, зависящие от концентрации и состава смешанного раствора. Например, для поверхности стекла и кварца синергетический эффект при смачивании и модифицировании контролируется природой катиона катионоактивного ПАВ, что связано с особенностями

формирования и строения смешанных адсорбционных слоев на твердой поверхности [7].

Эти результаты были получены для водных растворов бинарных смесей классических низкомолекулярных мицеллообразующих ПАВ (неионогенных и ионогенных). Несомненный интерес представляет исследование поверхностных и объемных свойств растворов бинарных смесей мицеллообразующих и высокомолекулярных ПАВ, например, плюроников, которые также способны образовывать мицеллы в водных растворах и находят широкое применение в медицине [8, 9].

Цель данной работы – исследование объемных и поверхностных свойств водных растворов бинарных смесей плюроники L61 с низкомолекулярными мицеллообразующими ПАВ различного типа, установление закономерностей взаимного влияния компонентов смесей на поверхностное натяжение растворов, мицеллообразование, а также смачивающее и модифицирующее действие по отношению к твердым поверхностям различной природы.

В работе использовали плюроник L61, анионное ПАВ (АПАВ) – додецилсульфат натрия (ДДСН), катионное ПАВ (КПАВ) – тетрадецилтриметиламоний хлорид (ТДТМАС1), неионогенное ПАВ (НПАВ) – тритон X-100 (ТХ-100) (табл. 1). Все вещества фирмы «Fluka» (чистота >99,9%). Плюроник L61 представляет собой неионогенное ПАВ – блок-сополимер (типа АВА) полиэтиленоксида и полипропиленоксида  $(\text{CH}_2\text{CHO})_m (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n (\text{CH}_2\text{CHO})_m$ , где  $n = 30$ ,  $m = 2$ . Растворы смесей L61 с низкомолекулярными ПАВ готовили на ди-

Т а б л и ц а 1

## Характеристики поверхностно-активных веществ

ПАВ	Молекулярная масса	Поверхностная активность (G), мН·м <sup>-1</sup> /кмоль·м <sup>-3</sup>	Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), М
ДДСН, C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	288	6,5·10 <sup>5</sup>	8·10 <sup>-3</sup>
ТДТМАСI, C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> CN	292	8,5·10 <sup>5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>
ТХ-100, C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	646	3,9·10 <sup>6</sup>	2,4·10 <sup>-4</sup>
L61	2090	5,0·10 <sup>7</sup>	2,0·10 <sup>-4</sup>

стиллированной воде смешением растворов равных концентраций в соответствующих пропорциях. Мольная доля L61 в растворах смесей (б) составляла 0,2; 0,5; 0,8. Растворы смесей выдерживали перед измерениями поверхностного натяжения в течение 1 сут. Область исследованных концентраций  $c = 10^{-7}$ – $10^{-3}$  М.

Поверхностное натяжение растворов  $y_{жг}$  измеряли методом максимального давления в пузырьке с точностью 0,5 мДж/м<sup>2</sup> при температуре 20°C. Измерения поверхностного натяжения растворов L61 и смешанных растворов, особенно в области малых концентраций  $c = 10^{-7}$ – $10^{-6}$  М, показали, что величина  $y_{жг}$  зависит от времени формирования адсорбционного слоя ПАВ на границе раствор–воздух: для установления постоянного значения  $y$  необходимо было формировать пузырек в течение 20 мин. Твердые подложки (тефлон, полистирол, кварцевое стекло) очищали по известным методикам [4] и отбирали по краевым углам натекания  $i_a$  и оттекаания  $i_r$  воды. Они составили 120 и 118°, 86 и 83°, 3 и 0° для тефлона, полистирола и стекла соответственно. Небольшой гистерезис краевых углов  $D = i_a - i_r$  свидетельствует о достаточной чистоте и однородности твердых поверхностей. Краевые углы измеряли гониометрически в условиях, близких к равновесным [10]. Точность измерений 1°.

При модифицировании твердых подложек образцы выдерживали в течение 30 мин в соответствующих растворах. После высушивания на них измеряли краевые углы капель воды  $i_w$ . Степень модифицирования поверхности рассчитывали по уравнению:

$$\cos i_w = x \cos i_1 + (1-x) \cos i_2, \quad (1)$$

где  $x$  и  $(1-x)$  – доля гидрофильных и гидрофобных участков на твердой поверхности соответственно,  $i_1$  и  $i_2$  – краевые углы на гидрофильных и гидрофобных участках соответственно [11].

Измерение поверхностного натяжения растворов смесей  $y_{жг}$  показало, что для всех изученных смесей

наблюдается синергизм снижения поверхностного натяжения (рис. 1). Синергизм наглядно иллюстрируют зависимости  $y_{жг} = f(b)$  (рис. 2). Если компоненты смеси вносят аддитивный вклад в понижение поверхностного натяжения (адсорбируются на границе раствор–воздух независимо), должна наблюдаться линейная зависимость  $y_{жг} = f(b)$ . Отрицательное отклонение от линейности свидетельствует о синергетическом эффекте. Степень проявления эффекта зависит от природы ПАВ, общей концентрации раствора и состава смеси. Для смесей L61/ТХ-100 синергизм наблюдается в узком интервале концентраций  $c = (5 \cdot 10^{-4} - 10^{-4})$  М. Для смесей, содержащих ионогенные ПАВ, синергизм проявляется в области малых концентраций, причем в большей степени для смесей, содержащих катионное ПАВ. Максимальное снижение поверхностного натяжения наблюдается для растворов L61/ТДТМАСI в области малых общих концентраций ( $c = 10^{-7}$ – $10^{-6}$  М) и  $b = 0,5$  и составляет 19 мДж/м<sup>2</sup>.

Использование экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от концентрации и состава смесей в соответствии с подходом Рубина–Розена [12, 1] позволило рассчитать параметры избыточного (по сравнению с молекулами и ионами одного типа) взаимодействия ( $\beta^\sigma$ ) молекул (ионов) L61 и низкомолекулярных ПАВ в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор–воздух и состав этих слоев. Расчеты проводили по уравнениям

$$(X^\sigma)^2 \ln(\alpha C_{12}^\sigma / X^\sigma C_1^\sigma) / ((1-X^\sigma)^2 \ln[(1-\alpha) C_{12}^\sigma / (1-X) C_2^\sigma]) = 1, \quad (2)$$

$$\beta^\sigma = \ln(\alpha C_{12}^\sigma / X^\sigma C_1^\sigma) / (1-X^\sigma), \quad (3)$$

где  $C_1^\sigma$ ,  $C_2^\sigma$  и  $C_{12}^\sigma$  – концентрация растворов индивидуальных компонентов 1, 2 и общая концентрация смеси, необходимая для понижения поверхностного натяжения до некоторого данного значения;  $\alpha$  и  $X^\sigma$  – мольные доли первого компонента в объеме раствора и в смешанном адсорбционном слое

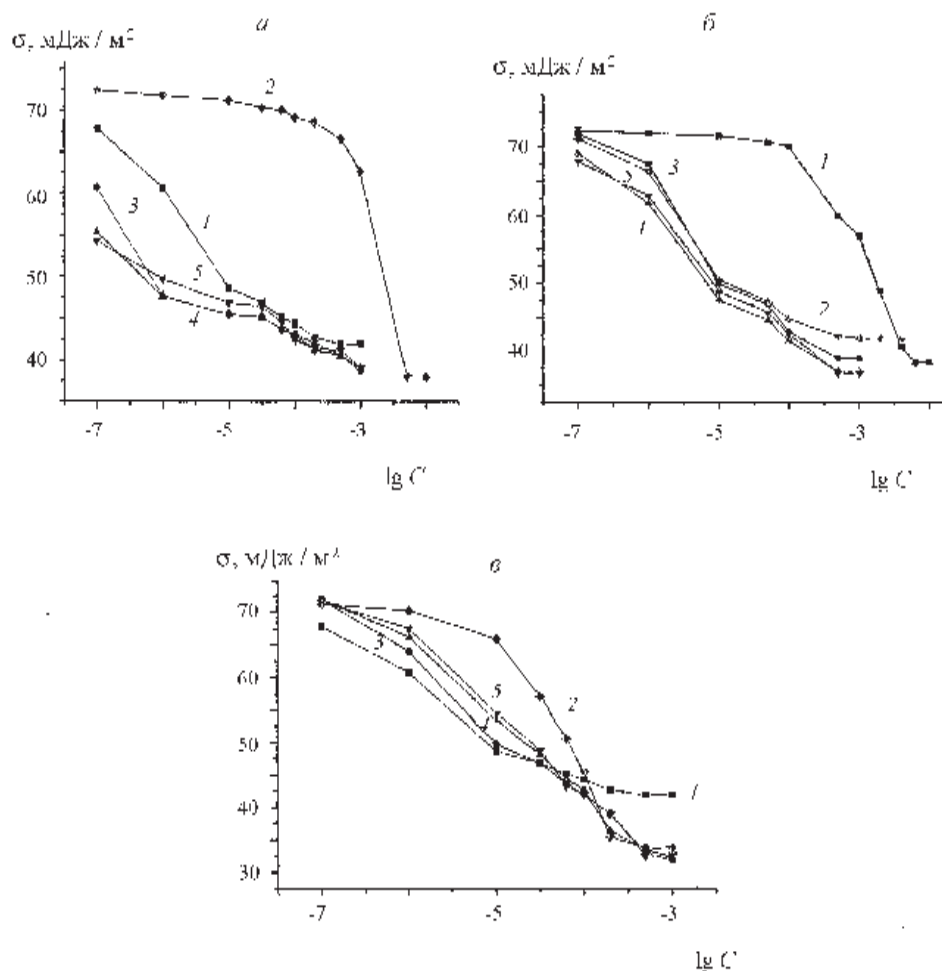


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов L61 (1), низкомолекулярных ПАВ (2) и их смесей при мольной доле L61  $\alpha$ : 3 – 0,8; 4 – 0,5; 5 – 0,2; а – смесь L61/ТДТМАСІ; б – смесь L61/ДДСН; в – смесь L61/ТХ-100; г – (М)

на границе раствор–воздух соответственно. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Анализ экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения показал, что смешанные адсорбционные слои L61/ПАВ обогащены более поверхностно-активным плуроником при его содержании (б) в объеме раствора от 0,2 до 0,5. Слои L61/ТДТМАСІ имеют постоянный состав, а в смешанных слоях L61/ДДСН и L61/ТХ-100 мольная доля L61 уменьшается с ростом общей концентрации ПАВ в смеси (что соответствует уменьшению поверхностного натяжения).

Отрицательные значения параметров взаимодействия свидетельствуют об избыточном взаимном притяжении молекул и ионов компонентов смесей в смешанных адсорбционных слоях (табл. 2). Избыточное притяжение в слое усиливается в ряду L61/ТДТМА<sup>+</sup>>L61/ДДС<sup>-</sup>>>L61/ТХ-100. Об этом свидетельствует возрастание абсолютных значений в в указанном ряду. Вероятно, это связано с более

сильным взаимодействием оксиэтильных групп L61, несущих частичный отрицательный заряд, с катионом ТДТМА<sup>+</sup> по сравнению с анионом ДДС<sup>-</sup> и молекулами ТХ-100. Известно, что для смесей низкомолекулярных ПАВ, в которых один из компонентов содержит длинную (более 5 звеньев) полиоксиэтиленовую цепь (ОЭНПАВ), избыточное межмолекулярное притяжение в смешанных адсорбционных слоях и мицеллах реализуется за счет координации полиоксиэтиленовой цепи около поверхностно-активного катиона или противоиона поверхностно-активного аниона и усиливается в ряду ОЭНПАВ/АПАВ>ОЭНПАВ/КПАВ>ОЭНПАВ/НПАВ [2]. Несоответствие результатов расчета этим представлениям объясняется наличием слишком коротких оксиэтиленовых фрагментов у молекул L61. Для смеси, содержащей ТДТМАСІ, избыточное притяжение компонентов реализуется за счет ион-дипольного взаимодействия оксиэтиленовых цепей L61 и катиона ТДТМА<sup>+</sup>, который может координировать около

Т а б л и ц а 2

Параметры взаимодействия ( $\beta^\sigma$ ) и молярная доля ( $X^\sigma$ ) L61 в смешанных адсорбционных слоях L61/ПАВ на границе раствор–воздух

Смесь						
$\alpha$	L61/ТДТМАС1		L61/ДДСН		L61/ТХ-100	
	$\sigma = 55 \text{ мДж/м}^2$					
	$X^\sigma$	$\beta^\sigma$	$X^\sigma$	$\beta^\sigma$	$X^\sigma$	$\beta^\sigma$
	0,6	-24	0,7	-9	0,7	-2
	0,6	-25	0,8	-8	0,8	-1
	0,7	-21	1,0	-	0,8	-4
$\sigma = 45 \text{ мДж/м}^2$						
0,2	0,6	-9	0,6	-10	0,6	-3
0,5	0,6	-14	0,6	-11	0,6	-2
0,8	0,7	-14	0,7	-9	0,7	-2

себя две молекулы L61. Об этом свидетельствуют расчеты состава смешанных адсорбционных слоев: в разреженных слоях на 3 молекулы L61 приходится 2 катиона ТДТМА<sup>+</sup> (табл. 2).

Расчеты показывают, что для всех изученных смесей L61/ионогенное ПАВ соблюдаются оба условия синергизма, сформулированные Розеном [1]:  $\beta^\sigma < 0$  и  $|\ln C_1^\sigma / C_2^\sigma| < |\beta^\sigma|$ . Для смесей

L61/ТХ-100 эти условия соблюдаются только при  $y_{жг} = 45 \text{ мДж/м}^2$ .

Поскольку максимальный синергизм понижения поверхностного натяжения наблюдался для смеси L61/ТДТМАС1, было проведено сопоставление поведения L61 и ТДТМАС1 в индивидуальных растворах и смесях при мицеллообразовании, а также (для смеси  $b = 0,5$ ) при смачивании и адсорбционном модифицировании поверхностей твердых тел.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), экспериментально полученная по изотермам поверхностного натяжения, составляет для L61 и для ТДТМАС1  $1,4 \times 10^{-4}$  и  $5 \times 10^{-3}$  М соответственно. На изотермах поверхностного натяжения растворов смесей обнаружены два значения ККМ (рис. 1, а и табл. 3), что может быть связано с ассоциацией полимер–ПАВ. По уравнениям, аналогичным (2) и (3), в соответствии с подходом Рубина [12] были рассчитаны параметры взаимодействия молекул и ионов ПАВ в мицеллах ( $\beta^m$ ) и состав мицелл ( $X^m$  – молярная доля L61 в мицелле). При проведении расчетов использовали значения ККМ<sub>1</sub>, полученные по изотермам  $y_{жг} = f(c)$ .

Расчет показал, что при концентрациях, соответствующих ККМ<sub>1</sub>, образуются смешанные ассоциаты L61/ТДТМАС1 (табл. 4). Параметры взаимодействия

Т а б л и ц а 3

Критическая концентрация мицеллообразования растворов смесей L61/ТДТМАС1

$\alpha$	ККМ <sub>1</sub> × 10 <sup>6</sup> М	ККМ <sub>2</sub> × 10 <sup>4</sup> М
0,2	14,8	9,3
0,5	9,9	11
0,8	9,8	10

Т а б л и ц а 4

Параметры взаимодействия ( $\beta^m$ ) и молярная доля ( $X^m$ ) L61 в смешанных мицеллах L61/ТДТМАС1

$\alpha$	ККМ <sub>1</sub>	
	$\beta^m$	$X^m$
0,2	-16,6	0,6
0,5	-18,0	0,6
0,8	-18,3	0,6

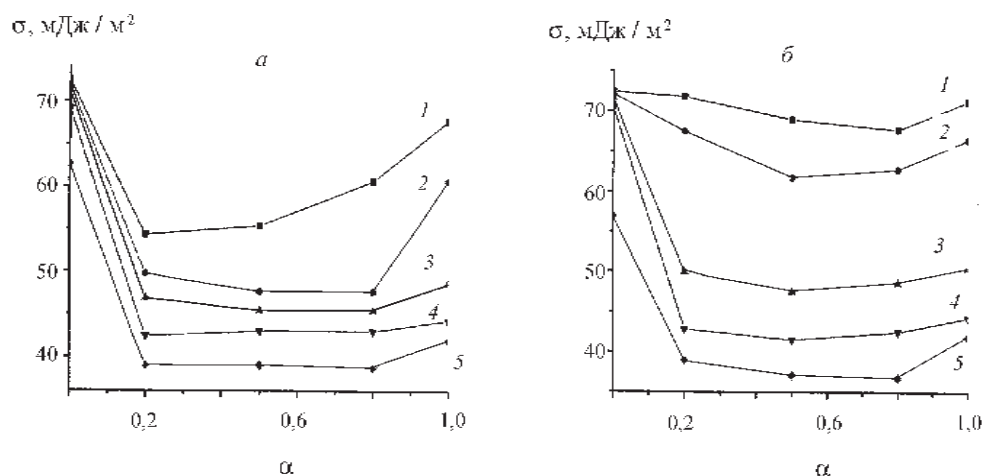


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения растворов смесей L61/ТДТМАСI (а), L61/ДДСН (б) от мольной доли ( $\alpha$ ) L61; общая концентрация ПАВ в смеси, М:  $10^{-7}$  (1),  $10^{-6}$  (2),  $10^{-5}$  (3),  $10^{-4}$  (4),  $10^{-3}$  (5)

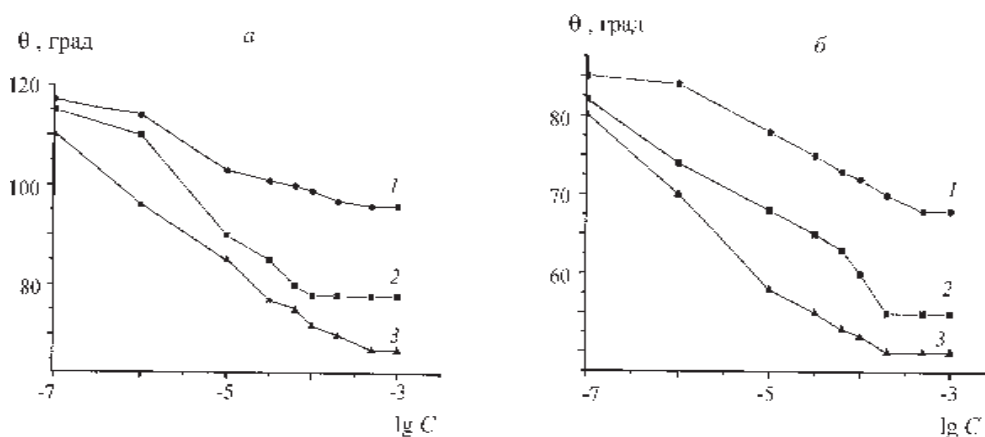


Рис. 3. Изотермы смачивания тефлона (а) и полистирола (б) растворами ТДТМАСI (1), L61 (2) и их смеси при  $\alpha = 0,5$  (3);  $c$ , М

компонентов в смешанных мицеллах меньше по абсолютному значению, чем для смешанных адсорбционных слоев на границе раствор–воздух (табл. 2, 4), что обычно связывают с разной плотностью упаковки молекул [1].

При смачивании тефлона и полистирола растворами смесей L61/ТДТМАСI наблюдается синергетический эффект: растворы смесей смачивают поверхности полимеров лучше, чем растворы индивидуальных компонентов (рис. 3, а, б). При этом наблюдается корреляция изотерм краевых углов с изотермами поверхностного натяжения соответствующих растворов (рис. 1, а и 3, а, б). Таким образом, предложенный нами ранее способ прогноза синергизма смачивания низкоэнергетических поверхностей раство-

рами смесей низкомолекулярных ПАВ по изотермам поверхностного натяжения [5, 7] можно использовать и для смесей высокомолекулярного ПАВ с низкомолекулярным.

Для анализа смачивающего действия растворов смесей по отношению к тефлону и полистиролу был использован подход Розена [3], который на основании анализа изотерм напряжения смачивания  $\gamma_{жг} \cos \theta = f(c)$  позволяет рассчитать параметры взаимодействия молекул (ионов) ПАВ  $v_{гж}$  в смешанных адсорбционных слоях на границе гидрофобная поверхность–раствор и состав этих слоев ( $X_{гж}$  – мольная доля L61 в смешанном адсорбционном слое на твердой поверхности). Результаты расчета (табл. 5) показывают, что смешанные слои на

Т а б л и ц а 5

Параметры взаимодействия ( $\beta_{тж}$ ) и мольная доля ( $X_{тж}$ ) L61 в смешанных адсорбционных слоях L61/ТДТМАС1 на границе твердое тело–раствор при  $\alpha = 0,5$

Тефлон, $\sigma_{тж} = 3 \text{ мДж/м}^2$		Полистирол, $\sigma_{тж} = 36 \text{ мДж/м}^2$	
$\beta_{тж}$	$X_{тж}$	$\beta_{тж}$	$X_{тж}$
-23	0,6	-11	0,7

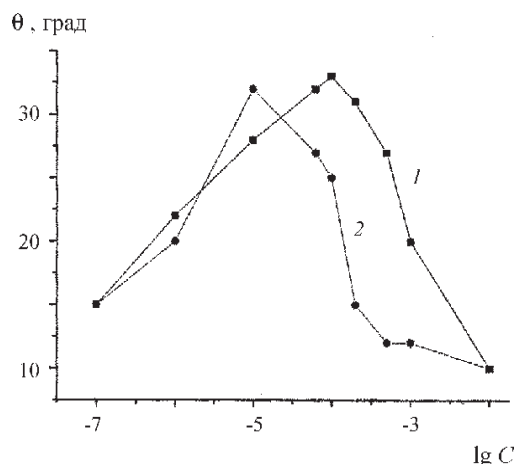


Рис. 4. Изотермы смачивания стекла растворами ТДТМАС1 (1) и смеси L61/ ТДТМАС1 при  $\alpha = 0,5$  (2);  $c, \text{ M}$

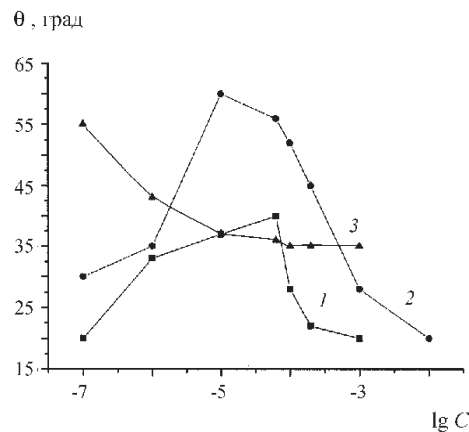


Рис. 5. Зависимость краевых углы капель воды на поверхности стекла, модифицированной растворами L61 (1), ТДТМАС1 (2) и смеси L61/ ТДТМАС1 при  $\alpha = 0,5$  (3) от концентрации ПАВ;  $c, \text{ M}$

полистироле и тефлоне обогащены L61, а параметры взаимодействия уменьшаются в ряду раствор–воздух > тефлон–раствор > полистирол–раствор. Эти результаты согласуются с литературными данными [3], полученными при смачивании гидрофобных поверхностей растворами бинарных смесей низкомолекулярных ПАВ.

Модифицирующее действие растворов смесей по отношению к тефлону и полистиролу практически не отличается от модифицирующего действия растворов индивидуальных компонентов: во всех случаях наблюдается незначительная (около 6%) гидрофилизация твердой поверхности, при этом модифицирующие слои полностью смываются с поверхности полимера при промывании в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 02-03-32128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rosen M.J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems. Washington, 1986. P. 144.
- Плетнев М.Ю. Успехи коллоидной химии. Л., 1991. С. 60.
- Rosen M.J., Gu B. // Colloids and Surfaces. 1987. 23. P. 119.
- Богданова Ю.Г. // Дис ... канд. хим. наук. М., 2001.
- Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. / Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2226.
- Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоид журн. 2003. 65. № 3. С. 323.

Растворы L61 хорошо смачивают стекло во всей области исследованных концентраций (величина краевых углов составляет  $\sim 20^\circ$  во всем интервале концентраций). Изотермы смачивания стекла растворами L61/ТДТМАС1 подобны соответствующим изотермам смачивания растворами катионного компонента (ТДТМАС1): изотермы  $\theta = f(c)$  имеют максимум. Однако для растворов смесей максимум краевых углов смещается в область более низких концентраций (рис. 4). Такое же поведение при смачивании стекла наблюдалось для водных растворов бинарных смесей низкомолекулярных неионогенного и катионного ПАВ [6].

При модифицировании стекла растворами смесей и растворами индивидуальных компонентов (L61 и ТДТМАС1) наблюдается экстремальная зависимость краевых углов капель воды от концентрации модифицирующего раствора (рис. 5), однако модифицирующее действие растворов смесей L61/ТДТМАС1 по отношению к поверхности стекла весьма эффективно уже в области малых ( $5 \times 10^{-7}$ ) М. Максимальная степень гидрофобизации поверхности стекла, рассчитанная по уравнению (1), составляет 20, 40 и 35% для растворов L61, ТДТМАС1 и их смеси соответственно.

7. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. **45**. № 3. С. 186.
8. Venne A., Li Sh., Mondeville R., Kabanov A., Alakhov V. // Concer Research. 1996. **56**. P. 3625.
9. Melik-Nubarov N.S., Koslov M. Yu. // Colloid Polym. Sci. 1998. **276**. P. 381.
10. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2003. **65**. № 3. С. 316.
11. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
12. Rubingh D.N. Solution Chemistry of Surfactant Systems. N.Y. 1979. **1**. P. 337.

Поступила в редакцию 27.01.05

## THE BULK AND INTERFACIAL PROPERTIES OF AQUEOUS BINARY MIXED SOLUTIONS OF PLURONIC L61 WITH LOW-MOLECULAR SURFACTANTS

Yu.G. Bogdanova, V.D. Dolzhikova

*(Division of Colloid Chemistry)*

The bulk and interfacial properties of polymer non-ionic surfactant pluronic L61 with single surfactants of different type (ionic, non-ionic) – surface tension, micellization, wetting and modifying action on hydrophilic and hydrophobic solids – were investigated. In the low concentration range the synergistic effect of surface tension decrease and wetting action increase was discovered. Extend of effect's displaying depends on the type of single surfactant and mole ratio of components in mixture. It was showed that the wetting behaviour of hydrophobic solids can be predicted by surface tension isotherms analysis.