

УДК 538.9

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ЭФФЕКТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТРИСИЛОКСАНОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА С ОКСИДОМ ТИТАНА МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2023 г. И. В. Гапон<sup>a</sup>, М. О. Кузьменко<sup>b</sup>, М. В. Авдеев<sup>b, c, \*</sup>, Н. А. Иванова<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Центр энергетических исследований, Будапешт, 1121 Венгрия

<sup>b</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

<sup>c</sup>Государственный университет “Дубна”, Дубна, Московская область, 141980 Россия

<sup>d</sup>Лаборатория фотоники и микрофлюидики, Тюменский государственный университет, Тюмень, 625003 Россия

\*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 22.10.2022 г.

Принята к публикации 22.10.2022 г.

Показана возможность применения нейтронной рефлектометрии зеркального отражения для изучения водных трисилоксановых растворов при переходе в состояние суперсмачивания. Рассмотрена адсорбция трисилоксановых поверхностно-активных веществ из раствора на умеренно гидрофобную поверхность (оксидированная пленка титана) с ростом температуры до точки помутнения раствора. Для выяснения роли гидрофобной части молекул трисилоксановых поверхностно-активных веществ в эффекте суперсмачивания проведено сравнение с растворами неионогенного углеводородного поверхностно-активного вещества с аналогичными полиоксиэтиленовыми цепями.

**Ключевые слова:** растворы поверхностно-активных веществ, суперсмачиватели, нейтронная рефлектометрия.

**DOI:** 10.31857/S1028096023040064, **EDN:** JJZKKO

### ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе трисилоксанов известны как суперсмачиватели [1] и широко используются в сельском хозяйстве для снижения поверхностного натяжения водных растворов пестицидов с целью увеличения площади покрытия листьев растений [2, 3]. Однако не всегда свойства ПАВ удовлетворяют экологическим требованиям [4], что обуславливает поиск суперсмачивающих ПАВ, совмещающих высокую эффективность смачивания и бионейтральность. Для расширения класса суперсмачивающих ПАВ важно понимать детально механизм эффекта суперсмачивания, который до сих пор остается открытым вопросом [1]. Предыдущие исследования [5–8] указывают на то, что данный механизм, вероятно, связан с образованием многослойных агрегатов молекул трисилоксанового ПАВ в объеме и на границах раздела. Были предложены два условия, при которых растворы трисилоксановых ПАВ проявляют сверхрастекание на гидрофобных поверхностях: температура растворов близка к точке помутнения  $T_{cp}$  и концентрация ПАВ должна быть выше кри-

тической концентрации смачивания. При данной концентрации переход от частичного смачивания, наблюдаемого при критической концентрации мицеллообразования, к полному смачиванию гидрофобной поверхности.

Целью настоящей работы было исследование влияния изменения температуры на структурную организацию трисилоксановых ПАВ в водных растворах на границе раздела с твердой поверхностью с помощью нейтронной рефлектометрии зеркального отражения. Изучаемые растворы находились в контакте с тонкой металлической пленкой (титан) с приповерхностным оксидом для увеличения угла смачивания растворов до перехода в состояние суперсмачивания. Рассматривали растворы двух типов: коммерческую смесь трисилоксанов Silwet L-77 и раствор одного из компонентов этой смеси ТЕО<sub>9</sub>. Дополнительно проводили сравнение с растворами углеводородного ПАВ (монододециловый эфир октаэтиленгликоля), содержащего в своем составе сравнимое с суперсмачивающими ПАВ число этокси-групп (ЕО<sub>n</sub>). Данный ПАВ широко используется на практике в качестве детергента.

**Таблица 1.** Характеристики исследуемых ПАВ: критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), критическая концентрация суперсмачивания (ККС), молярная масса ( $M_w$ ), температурная точка помутнения ( $T_{cp}$ )

ПАВ	Формула	ККМ, г/л (25°C)	ККС, г/л (25°C)	$M_w$ , г/моль	$T_{cp}$ , °C
Silwet L-77	$((CH_3)_3SiO)_2Si(CH_3)(CH_2)_3(OCH_2CH_2)_{7.5}OCH_3$	0.067–0.1 [6]	0.244 [6]	610	40–41 [5]
ТЕО <sub>9</sub>	$((CH_3)_3SiO)_2Si(CH_3)(CH_2)_3(OCH_2CH_2)_9OH$	0.11 [6]	0.42–0.49 [6]	676	32–35 [5]
C <sub>12</sub> EO <sub>8</sub>	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_8OH$	0.0361 [9]	–	538.75	78 [9]

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Характеристики исследуемых ПАВ и их водных растворов приведены в табл. 1. Коммерческую смесь трисилоксанов Silwet L-77 (среднее число этокси-звеньев  $n = 7.5$ ) и отдельный компонент ТЕО<sub>9</sub> (число этокси-звеньев  $n = 9$ ) растворяли в тяжелой воде (D<sub>2</sub>O) концентрацией  $c = 1.5$  ККС (ККС – критическая концентрация смачивания). Углеводородный ПАВ C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> (Sigma-Aldrich) растворяли в D<sub>2</sub>O концентрацией  $c = 5$  ККМ (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования). Во всех случаях при растворении использовали ультразвуковую ванну.

Эксперимент по нейтронной рефлектометрии повторял концепцию, реализованную ранее в электрохимической ячейке [10–12]. В такой ячейке используется массивная кремниевая подложка (продукция Holm GmbH) в виде прямоугольного параллелепипеда размером  $8.5 \times 5 \times 1.5$  см с шероховатостью рабочей поверхности менее 1 нм и предварительно напыленной (магнетронное напыление, ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина) на нее металлической пленкой (толщина 50.2 нм, шероховатость менее 0.8 нм по контрольным данным рентгеновской рефлектометрии зеркального отражения). После напыления пленку выдерживали на воздухе при нормальных условиях ( $T = 20^\circ C$ ), что обеспечивало ее окисление до диоксида титана на глубину до 2.7 нм с достаточно размытой внутренней границей (внутренняя шероховатость более 1 нм) согласно [13]. Характеристики смачивания поверхности диоксида титана измеряли методом сидячей капли с помощью гониометра OSA 15 (DataPhysics Instruments, Германия). Статистический краевой угол ( $\Theta_c$ ) капли дистиллированной воды на данной поверхности составил около  $80^\circ$ . Критическое поверхностное натяжение поверхности, измеренное методом Зисмана,  $\gamma_c = 39.2 \pm 1.1$  мН/м. Свободную энергию поверхности определяли по модели межфазного взаимодействия Оуэнса–Вендта–Рабея–Кьельбле с использованием дистиллированной воды и дийодметана. Величины полярной и дисперсионной компонент свободной энергии рабочей поверхности составили  $\gamma_p = 6.76$  и  $\gamma_d = 34.22$  мН/м, что говорит о ее умеренной гидрофобности. Кинетику смачивания поверхности диоксида титана водными растворами исследуемых ПАВ (Silwet L-77 и ТЕО<sub>9</sub> при  $c = 1.5$  ККС и C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> при  $c = 5$  ККМ)

измеряли как зависимость косинуса краевого угла смачивания ( $\cos\Theta$ ) от времени растекания капля объемом 3 мкл.

Измерения методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения проводили на времяпролетном рефлектометре ГРЭИНС с горизонтальной плоскостью образца на импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ (г. Дубна, Россия) [14]. Плоскоколлимированный нейтронный пучок направляли на границу раздела с раствором через кристалл. Использовали геометрию “пучок снизу” [11, 12]. Диапазон длин волн нейтронов составлял  $\lambda = 0.1–0.9$  нм (тепловой режим замедлителя,  $T = 300$  К), угол скольжения пучка относительно границы раздела  $\theta = 7$  мрад. Использование тяжелой воды в качестве растворителя обеспечивало положительный контраст между жидкой фазой и подложкой, что позволяло наблюдать полное отражение от границы раздела при некотором критическом значении перпендикулярной (относительно поверхности подложки) составляющей вектора рассеяния  $q_z = 4\pi\theta/\lambda$ . В случае растворов трисилоксановых ПАВ перед экспериментом флакон с исследуемым раствором и подложку в ячейке раздельно охлаждали до  $15^\circ C$ , после чего заливали раствор в ячейку. Раствор C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> заливали в ячейку при комнатной температуре  $T = 20^\circ C$ . Измерения кривой отражения проводили при разных температурах, ступенчато повышая ее на  $5–15^\circ C$  до достижения точки помутнения  $T_{cp}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для сравнения представлены химические структуры молекул исследуемых ПАВ. Задачей эксперимента по нейтронной рефлектометрии была оценка по кривым отражения различий в организации водных растворов данных ПАВ в приграничной области с поверхностью диоксида титана и сравнение эволюций кривых отражения при повышении температуры системы. На рис. 2 показаны кривые отражения для трех исследуемых растворов с приблизительно одинаковой концентрацией ПАВ (1.5 ККС для трисилоксанов и 5 ККМ для C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>) при минимальной температуре измерения (для C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> она несколько выше вследствие более высокой точки помутнения). Модуляция кривой отражения в виде последовательности пиков для всех систем есть результат присутствия тонкой пленки Ti на поверхности

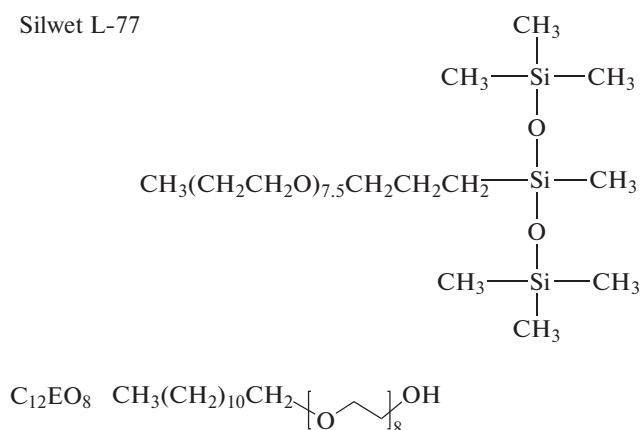


Рис. 1. Химическая структура молекул исследуемых ПАВ.

кремния. Для сравнения на рис. 2 показана кривая отражения, которая наблюдалась бы в случае отсутствия ПАВ в растворителе ( $\text{D}_2\text{O}$ ) при полном контакте растворителя с пленкой (в реальности осуществление такого контакта из-за высокого краевого угла невозможно). Наблюдается существенное различие, так как в случае растворов ПАВ адсорбция молекул ПАВ на приповерхностный диоксид титана приводит к появлению эффективного слоя (или слоев), что дополнительно модулирует кривую отражения. Также из-за сильного различия в амплитуде пиков модельной кривой для чистой  $\text{D}_2\text{O}$  можно говорить о существенном различии в соотношении контрастов между компонентами на границе раздела, из чего следует, что концентрация ПАВ в приповерхностной области существенно влияет на плотность длины рассеяния (ПДР) раствора. Действительно, ПДР раствора в окрестности границы раздела можно оценить исходя из критической точки  $q_{zc} \approx 0.138 \text{ nm}^{-1}$  для полного отражения на кривых на рис. 2 согласно выражению:

$$q_{zc} = 4[\pi(\rho_2 - \rho_1)]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\rho_2$ ,  $\rho_1$  – ПДР раствора и подложки соответственно. ПДР подложки (Si) составляет  $\rho_1 = 2.074 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Из (1) следует, что  $\rho_2 = 5.86 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , что существенно меньше ПДР тяжелой воды ( $6.34 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). Если учесть факт, что ПДР ПАВ лежит в окрестности нулевой плотности, то оценка объемной доли ПАВ в приповерхностной области дает порядка 8%. Таким образом, можно говорить о сильном взаимодействии молекул ПАВ с адсорбционным слоем в приповерхностной области.

Приближение однородного слоя на поверхности оксида титана для раствора  $\text{C}_{12}\text{EO}_8$  дает наилучшую подгонку, представленную на рис. 3. Видно, что эта модель очень грубо передает особенности кривой отражения. Характерные толщина и ПДР дополнительного слоя составляю

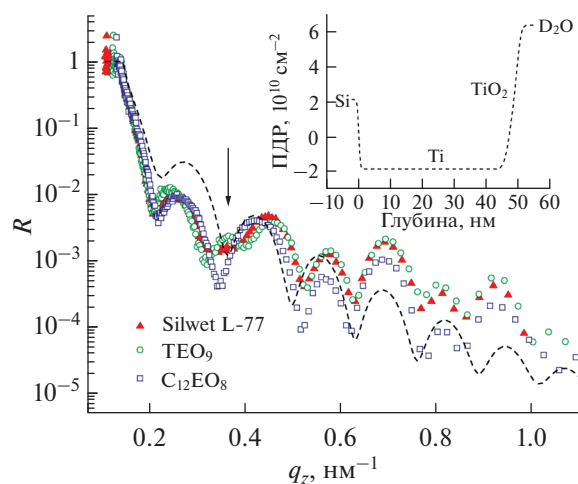


Рис. 2. Экспериментальные кривые отражения (точки) исследуемых водных растворов ПАВ при минимальной температуре: Silwet L-77 (концентрация 1.5 ККС,  $T = 15^\circ\text{C}$ ),  $\text{TEO}_9$  (концентрация 1.5 ККС,  $T = 15^\circ\text{C}$ ),  $\text{C}_{12}\text{EO}_8$  (концентрация 5 ККС,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Стрелкой отмечено существенное различие в поведении кривых отражения для растворов трисилоксанов Silwet L-77 и  $\text{TEO}_9$ . Штриховая кривая – кривая отражения, ожидаемая для исследуемой границы раздела в отсутствие ПАВ в растворителе при условии полного смачивания; на вставке показан соответствующий профиль распределения ПДР по глубине.

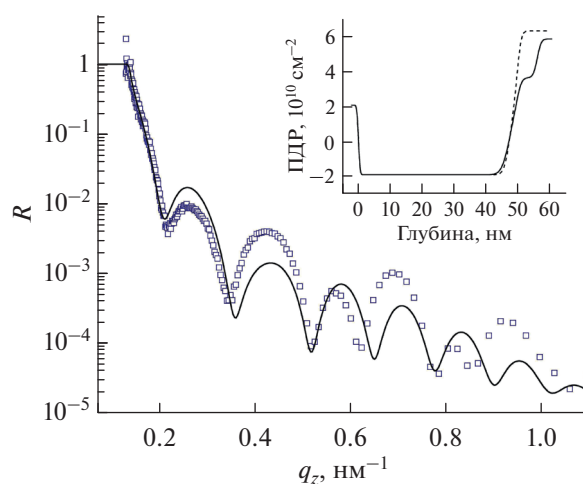
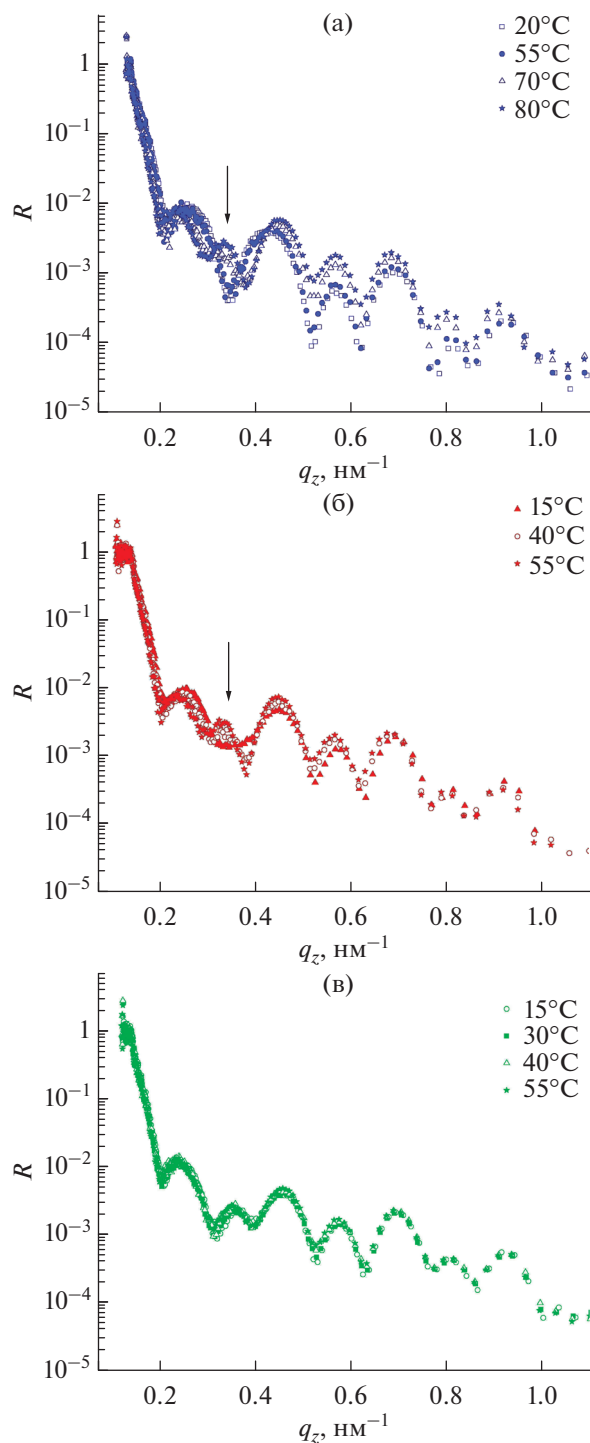


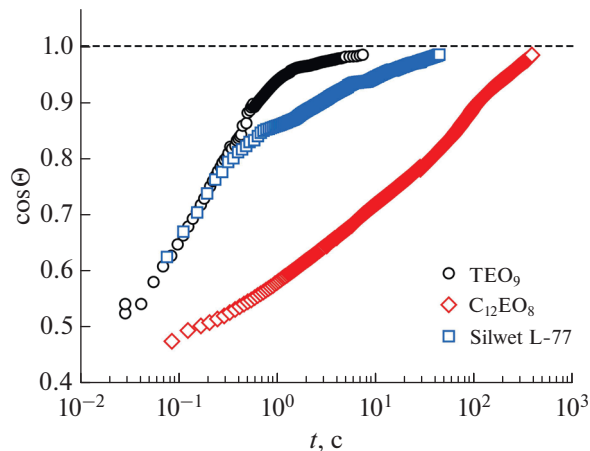
Рис. 3. Экспериментальная кривая отражения (точки) водного раствора  $\text{C}_{12}\text{EO}_8$  (концентрация 5 ККС,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) и модельная кривая отражения (сплошная линия) раствора с дополнительным однородным слоем на поверхности оксида титана. На вставке показан соответствующий профиль распределения ПДР по глубине (сплошная линия) в сравнении с модельным профилем на вставке к рис. 2 (пунктирная линия).

6 нм и  $3.66 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  с шероховатостью  $\sim 1 \text{ nm}$ . Полученная оценка ПДР слоя говорит о высоком (около 60%) содержании в нем  $\text{D}_2\text{O}$ . На вкладке к рис. 3 представлены для сравнения профиль ПДР



**Рис. 4.** Влияние температуры на кривые отражения растворов: а –  $C_{12}EO_8$ ,  $c = 5$  ККМ; б – Silwet L-77,  $c = 1.5$  ККС; в –  $TEO_9$ ,  $c = 1.5$  ККС. Стрелками отмечены качественные изменения с повышением температуры.

по глубине для модели с одним слоем и модельный профиль, изображенный на вкладке к рис. 2. Введение в модель дополнительных однородных слоев со стороны жидкой фазы не приближает



**Рис. 5.** Изменение косинуса краевого угла смачивания ( $\cos\Theta$ ) со временем растекания каплей растворов  $TEO_9$  ( $c = 1.5$  ККС), Silwet L-77 ( $c = 1.5$  ККС) и  $C_{12}EO_8$  ( $c = 5$  ККМ) по поверхности диоксида титана при  $T = 25^\circ C$ .

расчетные кривые к экспериментальным. Полное описание модуляций на кривые отражения требует рассмотрения более сложных моделей, по-видимому, с непрерывно изменяющимся профилем ПДР. Вопрос о возможном виде такого профиля остается открытым.

Из рис. 2 видно, что кривые отражения для коммерческой смеси Silwet L-77 и  $TEO_9$  схожи, что указывает на близость организации водных растворов трисилоксанов на границе раздела независимо от количества в их составе этокси-групп. Тем не менее можно видеть локальное отличие (отмечено стрелкой на рис. 2), которое указывает на разную плотность приповерхностных слоев для растворов двух типов. На кривые отражения раствора  $C_{12}EO_8$  наблюдаются смещения по амплитуде пиков относительно кривых трисилоксановых растворов, что указывает все же на существенное отличие структуры адсорбционного слоя, в данном случае, от трисилоксанов.

На рис. 4 прослежена эволюция кривых отражения исследованных растворов при пошаговом повышении температуры раствора до окрестности точки помутнения. В случае раствора  $C_{12}EO_8$  (рис. 3а) существенные изменения кривой отражения наблюдаются только непосредственно в окрестности точки помутнения, причем изменения при  $T > T_{cp}$  значительные. Таким образом, в данном случае в окрестности точки помутнения с ростом температуры происходит существенное изменение адсорбционного слоя.

В случае трисилоксановой смеси Silwet L-77 (рис. 4б) ситуация схожая: наблюдаются существенные изменения кривой отражения только в окрестности точки помутнения. Напротив, в случае раствора отдельного трисилоксана  $TEO_9$  изменения кривой отражения довольно слабые и

практически не затрагивают области малых  $q$  – области значительных изменений в случае растворов  $C_{12}EO_8$  и Silwet L-77 (выделены стрелками на рис. 4а, 4б). Отсюда можно сделать вывод, что температурный эффект в отношении структуры границы раздела в чистом трисилоксановом растворе слабый. Проявление эффекта в случае коммерческой смеси Silwet L-77, сходного с эффектом для углеводородного ПАВ, может указывать на возможное присутствие в смеси дополнительных компонентов, таких как углеводородные ПАВ. Этот факт подтверждается измерениями кинетики растекания растворов по поверхности диоксида титана (рис. 5). Так, при  $T = 25^\circ\text{C}$  и концентрации 1.5 ККС время растекания капли раствора Silwet L-77 почти в шесть раз превышает время растекания эквивалентной по объему капли  $TEO_9$ . Для  $C_{12}EO_8$  с концентрацией 5 ККС это время существенно больше по сравнению с Silwet L-77.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первые результаты, полученные для водных растворов трисилоксановых ПАВ с помощью нейтронной рефлектометрии зеркального отражения, показывают сложную организацию молекул ПАВ на поверхности оксидированного металла в контакте с раствором. Повышение температуры приводит к существенному изменению структуры адсорбционных слоев в случае коммерческой смеси трисилоксанов Silwet L-77, которая сравнима с раствором углеводородного ПАВ с близким числом этокси-групп. Также можно утверждать, что в случае раствора  $TEO_9$  эффект концентрации для суперсмачивания преобладает над температурным эффектом.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № FEWZ-2020-0004) и частичном финансировании Российским научным фондом (проект № 22-22-00281), включая разработку и апробацию терморегулируемой ячейки для нейтронной рефлектометрии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sankaran A., Karakashev S.I., Sett S. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 263 P. 1.
2. Stevens P.J.G. // *Pestic. Sci.* 1993. V. 38. P. 103.
3. Knoche M. // *Weed Res.* 1994. V. 34. P. 221.
4. Chen J., Fine J.D., Mullin C.A. // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 612. P. 415.
5. Wagner R., Wu Y., Czichocki G. et al. // *Appl. Organometal. Chem.* 1999. V. 13. P. 201.
6. Ivanova N., Starov V., Rubio R. et al. // *Coll. Surf. A.* 2010. V. 354. P. 143.
7. Bezuglyi B., Ivanova N., Starov V. // *Prog. Coll. Polymer Sci.* 2011. V. 138. P. 121.
8. Ivanova N.A., Kovalchuk N.M., Sobolev V.D., Starov V.M. // *Soft Matter.* 2016. V. 12. P. 26.
9. Berthod A., Tomer S., Dorsey J.G. // *Talanta.* 2001. V. 55. P. 69.
10. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 378.
11. Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 486. P. 287.
12. Косячкин Е.Н., Гапон И.В., Рулев А.А. // *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 8. С. 10.
13. Матвеев В.А., Плешанов Н.К., Геращенко О.В., Байрамуков В.Ю. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2014. № 10. С. 34.
14. Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И. и др. // *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 6. С. 986.

## Study of Temperature Effect in Aqueous Solutions of Trisiloxane Surfactants at the Interface with Titanium Oxide by Neutron Reflectometry

I. V. Gapon<sup>1</sup>, M. O. Kuzmenko<sup>2</sup>, M. V. Avdeev<sup>2, 3, \*</sup>, N. A. Ivanova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Center for Energy Research, Budapest, 1121 Hungary

<sup>2</sup>Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>3</sup>State University Dubna, Dubna, Moscow Reg., 141980 Russia

<sup>4</sup>Research Laboratory of Photonics and Microfluidics, University of Tyumen, Tyumen, 625003 Russia

\*e-mail: avd@nf.jinr.ru

The possibility of using specular neutron reflectometry to study aqueous trisiloxane solutions during the transition to the superwetting state was shown. The adsorption of trisiloxane surfactants from solution onto a moderately hydrophobic surface (oxidized titanium film) with increasing temperature up to the cloud point of the solution was considered. To clarify the role of the hydrophobic part of trisiloxane surfactant molecules in the superwetting effect, a comparison was made with solutions of a nonionic hydrocarbon surfactant with similar polyoxyethylene chains.

**Keywords:** solutions of surfactants, superwetting agents, neutron reflectometry.