

СМАЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФИТОПРЕПАРАТА И ИХ АССОЦИАТОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

В физико-химии поверхностных явлений, протекающих на границе твердое тело-жидкость, явление смачивания - предмет многочисленных научных исследований в силу его широкого распространения в различных технологических процессах. Возможность предвидения и регулирования поведения жидкости на поверхности тел составляет научную основу крашения тканей, гидрофобизации твердых тел, флотационного обогащения минеральных руд, полиграфических технологий, практических задач медицины-переливание крови, создание и использование на практике протезов кровеносных, желчных протоков и т.д.

В данной работе изучена смачивающая способность фитопрепарата (ФК), представляющего собой комплекс биологически активных веществ (БАЗ), выделенных из верблюжьей колючки рода *Alhadi Aldans* (семейство - Fabaceae Lindi) [1] и его ассоциата с полиэлектролитами.

В качестве полиэлектролита был использован гидрохлорид поли-гексаметиленгуанидина (техническое название «Метацид») с молекулярной массой 146 600.

Измерения угла смачивания (θ) проводили с помощью горизонтального микроскопа с гонометрической насадкой и специальным подвижным столиком, на котором устанавливали прямоугольную кювету для создания над каплей равновесного давления насыщенного пара с целью предотвращения испарения капли [2]. Угол смачивания измеряли методом проведения касательной, ошибка измерения составляет $\pm 0,5^\circ$.

В опытах по смачиванию полированные (класс полировки 14) кварцевые пластины марки К-8 Лоткаринского завода оптического стекла с толщиной 3 мм. Пластины технического тефлона марки фторпласт-4, толщиной 3 мм, были предварительно рассортированы по углам смачивания (θ) водой. В опытах использовали пластины с $\theta = (110-115^\circ)$.

Очистку поверхности пластин проводили путем выдкряживания их в растворах хромовой смеси, кипячением в течение 2-4 ч в дистиллированной воде и последующей сушкой в экскаторе над CaCl_2 (P_2O_5).

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом Вильгельми.

Изотермы смачивания поверхности кварца и тефлона водными растворами метацида, фитопрепарата ВК и их ассоциатов представлены на рис. 1 и 2. Все использованные реагенты имеют высокомолекулярную структуру и установление равновесного угла смачивания (θ) определяется кинетикой формирования адсорбционного слоя полимера на границах раздела фаз. Этот процесс определяется скоростью диффузии макромолекул к межфазной границе и последующей дифференциацией их сегментов по полярности в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера.

Установлено [3-5], что основные характеристики межфазных слоев претерпивают заметные изменения в первые 10-15 мин. Достижение полного адсорбционного равновесия в зависимости от молекулярной массы полимеров и концентрации

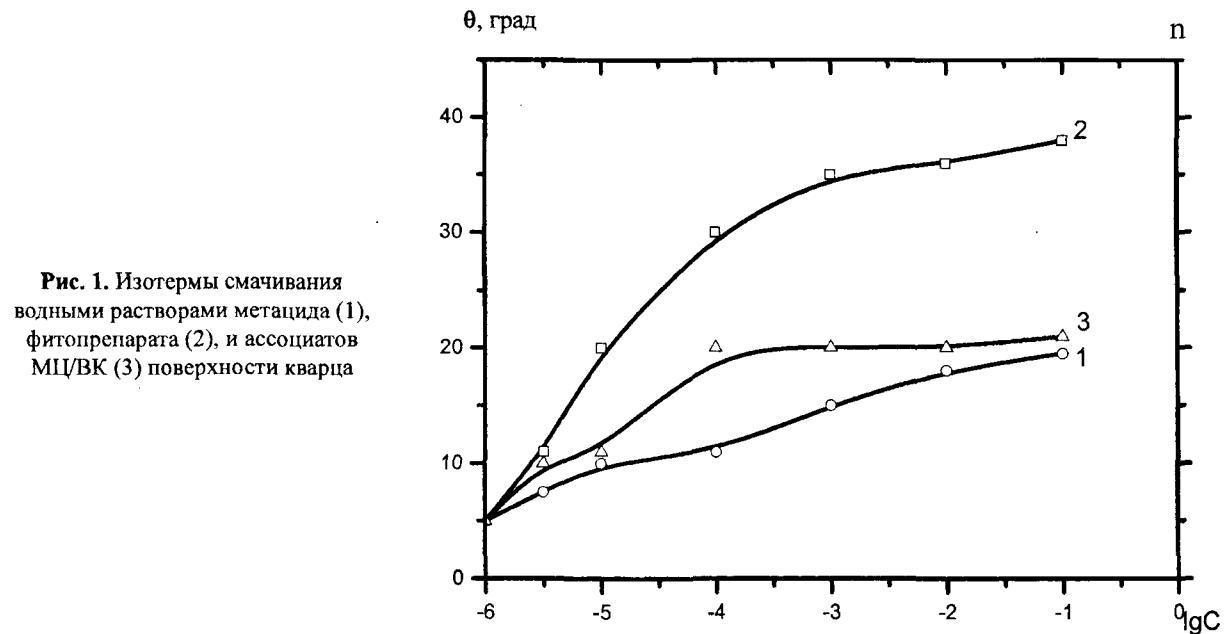


Рис. 1. Изотермы смачивания водными растворами метацида (1), фитопрепарата (2), и ассоциатов МЦ/ВК (3) поверхности кварца

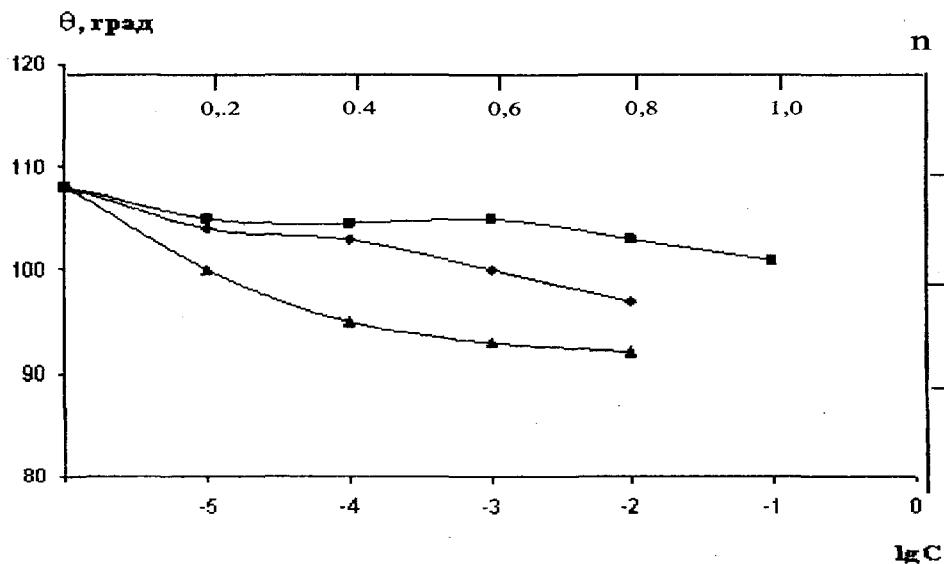


Рис. 2. Изотермы смачивания водными растворами метацида (1), фитопрепарата (2) и ассоциатов МЦ/ВК (3) поверхности тefлона

их растворов требует 24-48 ч. Однако по истечении 15-20 изменяется в величинах σ и θ весьма малы, которыми можно пренебречь. В наших экспериментах величину угла смачивания измеряли через 10-15 мин после нанесения капли на твердую поверхность.

Использованные реагенты оказывают относительно невысокое гидрофобизирующее действие на поверхность кварца. Однако, в сравнении с синтетическими полиэлектролитами полиакриловой, полиметакриловой кислотами ($\theta=2-8$) [6] – гидрофобизирующее действие в процессе смачивания много выше. Указанный эффект связан

с адсорбцией метацида, фитопрепарата их ассоциатов на поверхности кварца в результате возникновения водородных связей между функциональными группами полимеров ($-\text{OH}$, $-\text{H}$, $-\text{COOH}$) и поверхности кварца (SiOH), а также в случае метацида, Электростатического взаимодействия. Наименьшее смачивающее действие проявляет метацид, для которого как и для всех полиэлектролитов процесс формирования адсорбционного слоя на границах раздела фаз потекает медленно. Для метацида также наблюдается слабое понижение поверхностного натяжения (рис. 3, кривая 1).

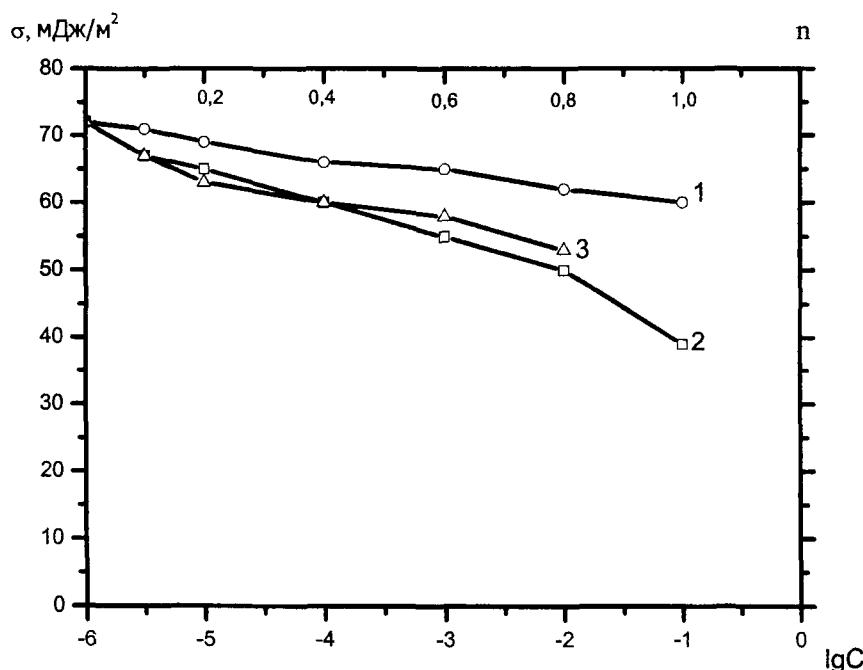


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения метацида (1), фитопрепарата (2) и их комплексов

Более сильное гидрофобизирующее действие фитопрепарата связано с наличием в его составе низкомолекулярных аминокислот, скорость и величина адсорбции которых значительно выше в сравнении с полимерными составляющими (полисахаридами - 43%) фитопрепарата. Следует отметить, что наличие большого числа -ОН групп в составе полисахаридов также способствует их адсорбции на поверхности кварца. Указанные факторы, по-видимому, способствуют адсорбции и последующей дифференции по полярности молекул фитопрепарата на границе вода/воздух и соответственно заметному снижению величины (σ) (рис. 3, кривая 2).

Для оценки адсорбции использованных реагентов на поверхности твердых тел на основании

теории смачивания гетерогенных поверхностей [7] была рассчитана доля (β) поверхности, занятой адсорбированными молекулами. Результаты представлены в табл. 1.

Доля участков, поверхности кварца, занятой адсорбированными молекулами фитопрепарата превышает таковые для метацида

С ростом концентрации растворов фитопрепарата (область 10^{-3} - $10^{-1}\%$) его активность на границах раздела фаз заметно повышается. В этой области концентраций, по-видимому на межфазной границе содержится достаточное количество макромолекул и определяющую роль играет степень их дифференциации по полярности.

Были рассчитаны работы когезии (Ак) и адгезии (Аа) к поверхности кварца (тэфлона) по

Таблица 1. Доля % участков поверхности кварца и тэфлона, занятых адсорбированными молекулами метацида и фитопрепарата Вк

С осново моль/л	Доля % участков поверхности					
	Метацид (МЦ)		Фитопрепарат ВК		Ассоциат ВК:МЦ	
	Кварц	Тефлон	Кварц	Тефлон	Кварц	Тефлон
$n = \frac{[Bk]}{[Mz]}$						
$10^{-5} / 0,1$	1,2	5,2	4,6	4,5	1,2	3,0
$10^{-4} / 0,2$	1,4	8,3	5,2	1,4	1,4	10,6
$10^{-3} / 0,4$	3,0	11,3	4,5	4,6	4,6	16,9
$10^{-2} / 0,6$	3,8	14,4	8,3	5,1	5,1	18,3
$10^{-1} / 0,8$	4,6	8,3	10,6	5,1	5,1	21,0

уравнениям

$$\Delta k = 2\sigma_{jk}, \quad (1a)$$

$$Aa = \sigma_{jk} (1 + \cos \theta). \quad (1b)$$

Величина работы адгезии метацида и фитопрепарата к поверхности кварца близка к работе когезии (табл. 2).

В соответствии с уравнением Дюпре (1b) при $\Delta k = Aa$ растекание становится неограниченным.

Это условие для растворов использованных реагентов не выполняется. Процесс неограниченного растекания является неравновесным процессом, также следует учесть, что в случае макромолекул достижение равновесия на межфазных границах требует длительного времени и практически недостижимо. Для неравновесных процессов уравнения как Дюпре, так и Юнга неприменимы.

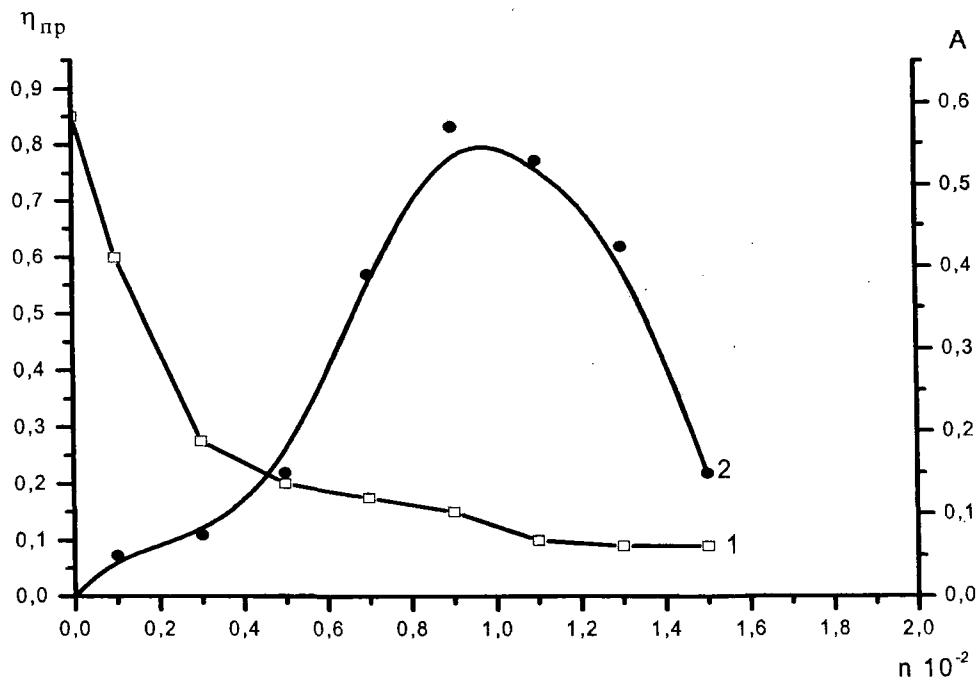
Таблица 2. Работа когезии (Δk) и адгезии (Aa) фитопрепарата (ВК) метацида (МЦ) их комплексов (ВК:МЦ)

С осново моль/л $n = \frac{[BK]}{[MC]}$	Работа когезии и адгезии, мДж/м ²								
	Метацид			Фитопрепарат АК			Комплексы ВК:МЦ		
	Δk	Аа		Δk	Аа		Δk	Аа	
		Кварц	Тефлон		Кварц	Тефлон		Кварц	Тефлон
10 ⁻⁵ / 0,1	138,0	136,8	52,3	129,0	125,0	47,9	133,4	132,3	48,3
10 ⁻⁴ / 0,2	136,2	135,3	54,1	120,1	109,5	45,6	127,0	125,7	52,5
10 ⁻³ / 0,4	131,0	128,7	55,2	112,8	104,2	41,8	122,6	118,8	55,9
10 ⁻² / 0,6	126,0	123,0	55,5	98,0	88,6	38,8	120,0	115,9	55,9
10 ⁻¹ / 0,8	114,0	110,5	45,6	70,4	62,9	29,1	102,0	98,5	49,5

Ассоциация фитопрепарата с метацидом за счет водородных связей, стабилизированных гидрофобным взаимодействием неполярных групп, приводит к интенсивной компактизации макромолекул комплекса фитопрепарата/метацид, что подтверждается сильным понижением вязкости смеси растворов (рис. 4). При этом

поверхность клубка комплекса будет обогащена полярными группами, что вызывает снижение гидрофобизирующего эффекта и действительно наблюдается снижение углов смачивания растворами ассоциатов по сравнению фитопрепаратором, а также доли занятой поверхности (табл. 2).

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости водных растворов смесей МЦ с фитопрепаратором ВК от относительной концентрации последнего



Метацид и фитопрепарат оказывают слабое и относительно больше их ассоциаты гидрофилизующее действие на поверхность тефлона (рис. 2). Состав рассматриваемых реагентов позволяет предположить о некотором дебалансе гидрофильных и липофильных свойств макромолекул в пользу полярной части, что затрудняет их адсорбцию на поверхности тефлона, с ориентацией полярными группами в водную фазу. Однако, доля поверхности, занятая адсорбированными макромолекулами на тефлоне выше, чем на кварце (табл. 2 за исключением фитопрепарата), что свидетельствует о большей степени разворачивания макромолекул на гидрофобных поверхностях, чем на гидрофильных [8]. В соответствии с данными фактом при адсорбции макромолекул на тефлоне происходит увеличение площади занимаемой одной макромолекулой на поверхности.

Работа адгезии к поверхности тефлона много меньше работы когезии (табл. 2). В нашем эксперименте условие смачивания $A_a > 0,5 A_k$ не выполняется для тефлона и поэтому незначительное изменение θ в процессе смачивания тефлона водными растворами использованных реагентов закономерны.

Невысокие значения доли поверхности и их ассоциатов показывают, что на поверхности кварца и тефлона формируется достаточно разреженный адсорбционный слой.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности гидрофобизации липофильных поверхностей исследованными реагентами и можно с уверенностью предположить, что их действие заметно усилятся при предварительной адсорбции указанных веществ путем длительного выдерживания твердых поверхностей (в течение 6-24 ч) в их растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 414 с.
2. Абрамзон А.А., Головина Н.Л., Гаевой Г.М., Зайченко Л.П. Оценка смачивающей способности поверхностно-активных веществ по краевому углу // Коллоид. журн. 1979. Т. 41, №2. С. 320-322.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В., Кисилева Н.В., Измайлова В.Н. Смачиваемость и поверхностные свойства межфазных адсорбционных слоев белка // Коллоид. журн. 1983. Т. 45, № 6. С. 1162-1166.
4. Абрамзон А.А., Головина Н.Л., Зайченко Л.П. Влияние поверхностно-активных веществ на краевой угол // Коллоид. журн. 1978. Т. 40, №2. С. 311-314.
5. Ueberreiter K., Okubo M. Surface tension of polymer solutions. VI Kinetic analysis of surface tension of polystyrene and polymethylmethacrylate Θ -solutions // Coll. and polym. Sci. 1978. V. 256, № 12. P. 1130-1134.
6. Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б. Поверхностное натяжение водных растворов дифильных полиэлектролитов // Коллоид. журн. 1978. Т. 40, № 5. С. 255-258.
7. Изимов А.И. Модифицированные поверхности твердых тел синтетическими полиэлектролитами. Дисс. канд. наук. Алматы.
7. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.Б. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232; Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988. 239 с.

Резюме

Метацидтің, жантактың (фитопрепарат ВК) сулы ерітінділері және олардың ассоциаттарының тефлон, кварц пластинкаларының бетінде жұғы кабілеті зерттелді. Зерттеу нәтижесінде жеке компоненттер және олардың ассоциаттары кварц және тефлон беттерінде қажетті сиретілген адсорбциялық қабат түзейтіндігі көрсетілді.

Summary

Wetting the surface of quartz and teflon by water solution of meticide, and phytopreparations VK and their association was investigated. It is shown that a rather rarefied adsorption layer of both associates and individual components is formed on the surface of quarts and teflon.

Казахский национальный
университет им. аль-Фараби

Поступила 9.09.08г.