

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ТРЕУГОЛЬНОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА

В. М. Гороховский

Казанский научно-исследовательский технологический и проектный институт химико-фотографической промышленности, Казань, СССР

Поступило в редакцию 28 августа 1980

С использованием метода циклической полярографии были определены адсорбционные характеристики трех групп фотографически-активных ПАВ: химических сенсibilизаторов — полиэтиленгликолей, смачивателей — натриевых солей додецилового эфира сульфополиэтиленгликоля (с числом звеньев равным 3, 7, 10, 17 и пластификаторов триацетилцеллюлозной пленки — четвертичных аммониевых солей β -морфолинопропионовой кислоты. Адсорбция исследованных веществ соответствует изотерме Ленгмюра. Были вычислены адсорбционные характеристики: кажущиеся константы и энthalпии активации адсорбции при адсорбции веществ на РКЭ, а для полиэтиленгликолей также на УПГСЭ. Была установлена корреляция молекулярной массы, адсорбционной способности полиэтиленгликолей с их сенсibilизирующим и вуализирующим действием на галидосеребряную эмульсию. Был разработан экспрессный и чувствительный метод исследования экстрагируемости пластификаторов в водную фазу, позволяющий оценить их совместимость с триацетилцеллюлозной пленкой.

При исследовании неэлектроактивных поверхностно активных веществ (ПАВ) циклическая полярография с треугольной разверткой потенциала регистрирует поляризационную кривую с минимумом, отвечающим максимальной адсорбции и катодными и анодными пиками адсорбции на границе области адсорбции^{1,2}. Параметры циклической полярограммы (ЦП): минимальное значение емкостного тока, потенциалы и высоты адсорбционных пиков (пиков псевдоемкости) зависят от природы и концентрации ПАВ и потенциала поляризации.

Нами исследована группа фотографически активных ПАВ (табл. I), к которым относятся: химические сенсibilизаторы, полиэтиленгликоль 100 (I), полидекаэтиленгликолевый эфир этилфосфорной кислоты (II), пентаэритрит-ди(полиэтиленгликоль-100) фосфат (III); смачиватели — анионоактивные ПАВ, натриевые соли додецилового эфира сульфополиэтиленгликоля (синтанолы) с числом звеньев равным трем (Д-3С) (IV), семи (Д-7С) (V), десяти (Д-10С) (VI), семнадцати (Д-17С) (VII) и пластификаторы триацетилцеллюлозной пленки — катионо активные ПАВ производные четвертичных аммониевых солей β -морфолинопропионовой кислоты (β -МПК) (VIII — XII).

Таблица I
Адсорбционные характеристики фотографически активных ПАВ, исследованные методом вольтамперметрии с треугольной разверткой потенциала

Но	Структура	У-критерий		Адсорбция на РКЭ		Адсорбция на УПГСЭ	
		РКЭ	АСЭ	lg B	$\frac{-\Delta G}{KDJ}$	lg B	$\frac{-\Delta G}{KDJ}$
I	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{100}\text{H}$	—	—	5,0	38,5	4,2	33,9
II	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{HO}[\text{PO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}]\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	0,6– 0,7	—	3,4	39,3	3,8	31,4
III		—	—	5,7	42,2	4,2	34,0
IV	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SO}_3\text{Na}$	0,85	0,80	3,7	31,0	—	—
V	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{SO}_3\text{Na}$	0,72	0,67	3,7	31,0	—	—
VI	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{SO}_3\text{Na}$	0,70	0,64	3,9	32,2	—	—
VII	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{17}\text{SO}_3\text{Na}$	0,60	0,60	4,2	33,8	—	—
VIII		—	—	—	—	—	—
IX	R = C ₄ H ₉	—	—	3,75	31,3	—	—
X	R = C ₆ H ₁₃	—	—	3,15	27,9	—	—
XI	R = C ₇ H ₁₅	—	—	3,2	28,2	—	—
XII	R = C ₈ H ₁₇	—	—	3,2	28,2	—	—

ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперограммы регистрировались на электронно-лучевых полярографах серия ЭЛП^{3,4} с треугольным поляризующим напряжением в многоциклическом или импульсном режимах. В качестве индикаторного электрода использованы: ртутный капельный (РКЭ) амальгамированный серебряный (АСЭ) и угольно-пастовый галидосеребряный (УПГСЭ) электроды. УПГСЭ приготовлен по⁵ смешением микрокристаллов AgBr и порошка спектрально чистого графита с полиметилсилоксаном. Электродом сравнения служили насыщенный каломелевый электрод или донная ртуть.

Циклические полярограммы регистрировались при катодной поляризации и параметрах: $E = 0 + -0,20$ В амплитуда развертки $\Delta P = 1,7 + 1,8$ В и скорость наложения потенциалов, V , от 5 до 40 В/С. ЦП имеют типичный для неэлектроактивных ПАВ вид¹ и индивидуальны

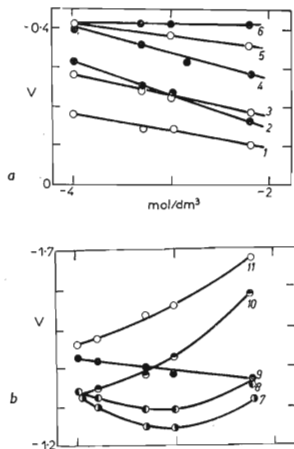


Рис. 1

Зависимость потенциалов десорбционных пиков циклических полярограмм гидрохлоридов β -морфолинопропионовой кислоты (VIII—XI) от их концентрации (фон 1м-КCl). *a* катодный и анодный менее отрицательный пики; *b* катодный более отрицательный пик. R: 1 C_6H_{13} (*a*); 2 C_6H_{13} (*b*); 3 C_4H_9 (*a*); 4 C_4H_9 (*b*); 5 CH_3 (*a*); 6 CH_3 (*b*); 7 C_4H_9 ; 8 C_6H_{13} ; 9 CH_3 ; 10 C_7H_{15} ; 11 C_8H_{17} .

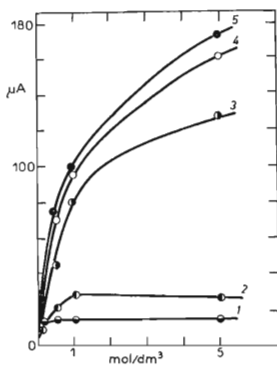


Рис. 2

Зависимость высоты более отрицательного катодного (i_{pK_2}) пика от концентрации гидрохлоридов эфиров β -морфолинопропионовой кислоты (VIII—XII). R: 1 CH_3 ; 2 C_4H_9 ; 3 C_6H_{13} ; 4 C_7H_{15} ; 5 C_8H_{17} .

по своим параметрам для каждого из исследованных I—XII веществ. Форма ЦП и высоты катодных и анодных циклов указывают на необратимость процесса. Исследованы значения диагностических критериев лимитирующей стадии: тесты, основанные на S , V — критериях², зависимости емкостного тока в минимуме, токов десорбционных пиков и потенциалов пиков от концентрации (C) и скорости наложения потенциала (V).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают данные рис. 1 с увеличением длины алифатического радикала эфирной группы веществ VII—XII, с увеличением молекулярной массы, с повышением концентрации веществ в растворе потенциалы менее отрицательных катодного и анодного десорбционных пиков смещаются к более положительным значениям, а потенциалы более отрицательного катодного пика (рис. 1b) смещаются в катодную область, что согласуется с данными по адсорбции гомологических рядов органических⁶ ПАВ. Отмечено возрастание величин десорбционных пиков с увеличением числа этиленоксидных группировок веществ IV—VII и длины алифатического радикала эфирной группы веществ VIII—XII (рис. 2), что характерно для гомологических рядов ПАВ. Нижний член гомологического ряда β -МПК, ПАВ с $R = CH_3$ (VIII) обладает слабо выраженными поверхностно-активными свойствами. Для веществ VIII—XII значения V -критерия близки к единице, что соответствует высокой адсорбционной способности. Значение V -критерия веществ II, III, в пределах 0,6—0,7 свидетельствует о замедленном характере процессов адсорбции и десорбции. Уменьшение величины V -критерия с повышением молекулярной массы веществ IV—VII (табл. I) показывает, что адсорбция синтанолов на электроде в большей степени лимитируется диффузией. Близость вольтамперометрических параметров, потенциалов, высот пиков и значений V -критерия, полученных при исследовании вещества VII на РКЭ и АСЭ свидетельствует о достаточной скорости установле-

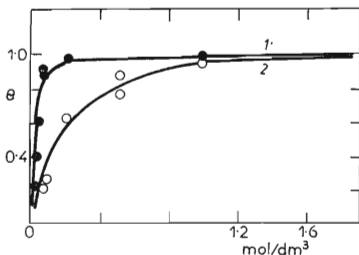


Рис. 3
Изотермы адсорбции полиэтиленгликоля 100 на ПКЭ. 1 $\theta_{ПК}$; 2 $\theta_{РА}$

ния адсорбционного равновесия на поверхности электрода. Сопоставлена адсорбционная способность гомологических рядов ПАВ неионогенных (полиэтиленгликоли⁷) и ионогенных (синтанола IV–VII цит.⁸). Ионогенные ПАВ имеют большую область адсорбции по сравнению с неионогенными. В обоих случаях адсорбционная способность возрастает с увеличением числа этиленоксидных групп. В случае полиэтиленгликолей⁷ максимум адсорбционной способности соответствует $n = 20$. Для фосфорилированных полиэтиленгликолей более полное заполнение двойного слоя достигается при меньших концентрациях вещества III, имеющего большую молекулярную массу, в сравнении с II. В случае синтанолов IV–VII адсорбируемость линейно возрастает от вещества IV с $n = 3$ до VII с $n = 17$.

По полученным $i(\varphi)$, С-кривым построены соответствующие изотермы, адсорбции (рис. 3–6), удовлетворяющие уравнению изотермы Лэнгмюра. Для оценки θ применена формула

$$\theta_{\min(i),(\varphi)} = \frac{i_0 - i_x(\varphi_x)}{i_0 - i_c(\varphi_c)}, \quad (1)$$

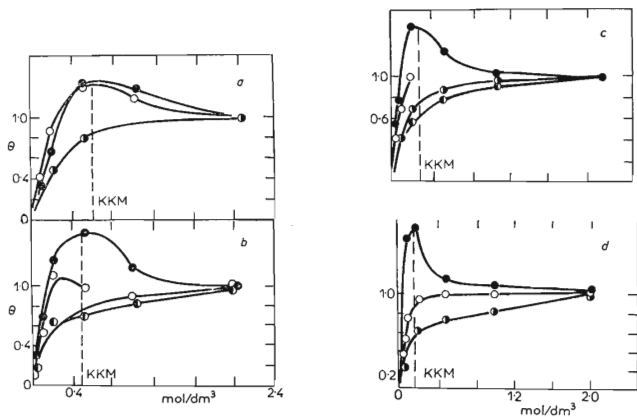


Рис. 4

Изотермы адсорбции синтанолов $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3Na$ на РКЭ. а $n = 3$; б $n = 7$; 1 θ_{pk1} ; 2 θ_{pk2} ; 3 θ_{pa} ; 4 θ_{min} . с $n = 10$; д $n = 17$.

i_0 — емкостный ток фона в отсутствии ПАВ; $i_x(\varphi_x)$ — минимальное значение емкости или предельный ток (потенциал) катодного или анодного пиков в растворе фона с добавкой ПАВ; $i_c(\varphi_c)$ — минимальное значение емкости или предельный ток (потенциал) катодного или анодного пиков при предельном заполнении поверхности электрода ПАВ.

Наличие горба в верхней части изотерм веществ IV–VII при их адсорбции на РКЭ (рис. 4 (a–d)) объяснено переходом мономерной формы в мицеллярную. Вычислена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) (рис. 4 табл. I). В соответствии $c - \lg$ ККМ линейно возрастает с числом этиленоксидных звеньев синтанолов. Адсорбция I, II, III на УПГСЭ исследована, согласно¹⁰

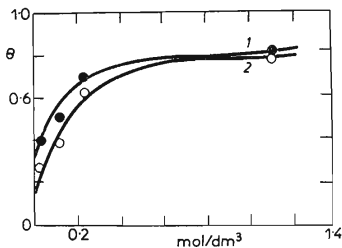


Рис. 5

Изотермы адсорбции полиэтиленгликоля 100 на УПГСЭ. 1 θ_i , 2 θ_φ

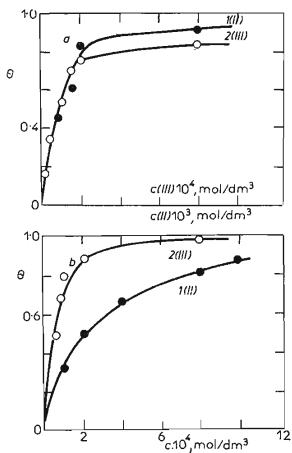
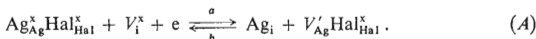
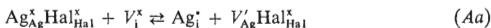


Рис. 6

Графики зависимости степени заполнения от концентрации: 1 полидекаэтиленгликолевого эфира этилфосфорной кислоты; 2 пентаэритрит-ди (полиэтиленгликоль-100) фосфата; а при исследовании на РКЭ на фоне боратного буфера; б тоже при исследовании на УПГСЭ на фоне 1 м- KNO_3

на основе ингибирования максимального тока электрорастворения серебра (stripping — стадии) (Ab) в процессах выражаемых¹¹ уравнениями:



Изотермы адсорбции веществ $I-III$ на УПГСЭ представлены на рис. 5, 6.

Величина кажущейся константы адсорбционного равновесия при потенциале пика, V_p , найдена из логарифмической формы уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\lg [\Theta/(1 - \Theta)] = \lg B + \lg C. \quad (2)$$

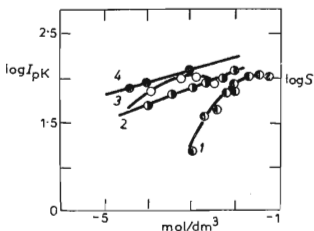


Рис. 7

Зависимость $\lg I_{pк}$ и $\lg S$ от $\lg C$: 1, 2 полидекаэтиленгликолевого эфира этилфосфорной кислоты (II). 3, 4 пентаэритритди (полиэтиленгликоль-100) фосфата (III). $I_{pк}$ — высота катодного адсорбционного пика; c — концентрация ПАВ; S — светочувствительность высокочувствительной обращаемой черно-белой пленки

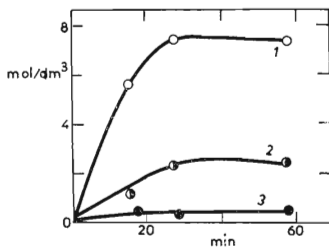


Рис. 8

Кинетика экстрагируемости в водную фазу из триацетилацеллюлозной основы пластификаторов — солей эфиров β -морфолинопропионовой кислоты: 1 $R = CH_3$; 2 $R = C_7H_{15}$; 3 $R = C_8H_{17}$

Энтальпия активации адсорбции ($-\Delta G$) при потенциале пика определена по уравнению:

$$-\lg B = \Delta G/RT. \quad (3)$$

Значения термодинамических констант исследованных ПАВ, приведенные в таблице, свидетельствуют об аналогии адсорбции на ртутном и галидосеребряном электродах. Относительно низкие значения энтальпии адсорбции подтверждают наличие физической обратимой адсорбции как для РКЭ, так и для УПГСЭ. Адсорбция в последнем случае регистрировалась на свежобразованной поверхности металлического серебра. Аналогично⁷ показана корреляция молекулярной массы, адсорбционной способности фосфорилированных полиэтиленгликолей и их сенсibiliзирующим и вуалирующим действием на галидосеребряную эмульсию¹², объясняемая адсорбцией ПАВ на частицах металлического серебра в процессе восстановления галидосеребряных микрокристаллов проявителем. Более высокие значения адсорбционных параметров *III* в сравнении с *II* коррелируются с его большей сенсibiliзирующей активностью.

Так при введении активаторов сенсibiliзации в высокочувствительную галидосеребряную фотоэмульсию или в проявитель отмечено большее значение светочувствительности в опытах с веществом *III*, в сравнении с *II* (рис. 7). При этом оптимальная концентрация активатора сенсibiliзации соответствует максимуму изотермы адсорбции (рис. 6).

С целью исследования вымываемости пластификаторов, производных β -МНК, структур *VIII*–*XII*, из триацетилцеллюлозной пленки нами были исследованы циклические полярограммы водных экстрактов пленок (ФОН Им-КС1)¹³. Концентрацию экстрагируемого пластификатора количественно рассчитывали по предварительно построенным градуировочным графикам (линейный участок концентрационной кривой) (Рис. 2). Анализ графиков указывает на возможность экспрессного изучения кинетики экстрагируемости в водную среду пластификаторов методом циклической полярографии. В зависимости от концентрации пластификатора в пленке (в изученном пределе от 10 до 15%) их экстрагируемость в водную фазу уменьшается с повышением молекулярной массы ПАВ, разветвленности алкильных радикалов и по ряду бутил-гексил-гептил-октил (рис. 8).

Литература

1. Loveland I. W., Elving P. J.: J. Phys. Chem. 56, 935, 941 (1952).
2. Гороховская В. И., Гороховский В. М.: *Практикум по осциллографической полярографии*. Высшая школа, Москва 1973.
3. Нигматуллин Р. Ш. В сборнике: *Теория и практика полярографического анализа*, с. 129. Штинца, Кишинев 1962.

4. Мирошников А. И., Габсалямов Г. Г., Михайлов В. А., Султанов Э. И., Елизаров А. Б.: Завод. лаб. 33, 382 (1967).
5. Ruby W. R., Tremmed C. G.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem 18, 231 (1968).
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.: *Адсорбция органических соединений на электродах*, с. 155, Наука, Москва 1968.
7. Гороховский В. М., Галимова А. М., Мошкина Т. М.: Ж. науч. прикл. фотогр. кинематограф. 11, 139 (1966).
8. Гороховский В. М., Галимова А. М., Мошкина Т. М., Смирнов О. К., Гиниятуллина Н. А. В сборнике: *Новые исследования в полпрографии*, с. 209. Штиинца, Кишинев 1972.
9. Гордон Дж.: *Органическая химия растворов электролитов*, с. 511. Мир, Москва 1979.
10. Gorokhovskiy V. M.: Papers from the 1978 International Congress of Photographic Science, p. 270. Rochester 1978.
11. Kröger F. A.: *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 2nd Edition. North-Holland, Amsterdam 1974; цит. по: Ю. Д. Третьяков, *Твердофазные реакции*, с. 75. Химия, Москва 1978.
12. Гороховский В. М., Кузовенко Н. М., Гиниятуллина Р. М., Васильченко В. И.: *Тезисы докладов II симпозиума по синтезу и применению повесхностно-активных веществ в промышленности кинофотоматериалов*, с. 40. Акад. наук ЭССР, Таллин 1979.
13. Гороховский В. М., Галимова А. М., Акгуруна С. И., Крушнов Г. П.: цит. 12, с. 10.