

**Агеев А.А.
Волков В.А.**



**Адсорбция
поверхностно-
активных
веществ**

Агеев А.А., Волков В.А.

**АДСОРБЦИЯ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Москва – 2015

УДК 648.181.151.16: 648.28

Агеев А.А., Волков В.А. Адсорбция поверхностно-активных веществ: монография. – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2015. – 222 с.

В монографии излагаются основные закономерности процессов адсорбции поверхностно-активных веществ на различных поверхностях раздела. Эти процессы проявляются в различных технологиях текстильного производства и производства химических волокон, а также в технологиях охраны окружающей среды.

Книга предназначена для студентов, для углубленного изучения курса «коллоидной химии» и курса «Свойства и применение поверхностно-активных веществ», будет полезна для аспирантов и магистрантов, углубляющих свои знания по применению поверхностно-активных веществ в технологиях производства текстильных материалов и химических волокон, а также для научных работников и практиков, использующих в своей трудовой деятельности ПАВ.

Рецензенты:

Д.х.н., профессор Неделькин В.И., заведующий кафедрой теоретической химии Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского);

Д.х.н., профессор Ханчич О.А., кафедра сервисного инжиниринга Российского государственного университета туризма и сервиса

ISBN 978-5-87055-238-5

©Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии», 2015

© Агеев А.А., Волков В.А., 2015

© Обложка. Дизайн. Целикова Г.А., 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

В наших многолетних исследованиях накоплен обширный материал по адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на различных границах, в том числе раствор-воздух, водный раствор-углеводородная жидкость, раствор-полимерное волокно, который может представлять интерес для исследователей, занимающихся проблемами, связанными с применением ПАВ. Мы отдаем должное прекрасной книге Н.А. Клименко [1], в которой подробно изложены результаты исследований по адсорбции из водных растворов на поверхности твердых адсорбентов (активированного угля и гидроксидов железа и алюминия) в приложении к очистке сточных вод. Перед нами стояла несколько иная практическая задача, а именно, изучить роль адсорбции ПАВ на полимерных волокнах в процессах очистки тканей от загрязнений и поверхностной модификации волокон текстильных материалов. В этой связи нами изучалась адсорбция не только из водных растворов, но и из среды перхлорэтилена и других углеводородных жидкостей.

Отметим также книгу Е.А. Нечаева по хемосорбции [2]. Определенный материал приведен в книгах А.А. Абрамзона [3], в которых исследовались в основном такие классические ПАВ, как высшие жирные спирты и кислоты, а адсорбция описана в основном для жидких поверхностей раздела фаз.

В наших работах изучались традиционные для текстильной промышленности ПАВ: анионоактивные - алкилсульфаты и алкилсульфонаты, алкилфосфаты, неионогенные – неололы, катионоактивные – катамин АБ, амфотерные-бетаины, а также фторсодержащие ПАВ различной природы, применяемые для модификации волокон тканей и в качестве пенообразователей.

Первая глава книги посвящена общим закономерностям адсорбции ПАВ. Во второй главе рассмотрены закономерности адсорбции ПАВ на жидких поверхностях раздела. Третья глава посвящена результатам изучения адсорбции на твердых адсорбентах, причем в основном на полимерных волокнах. Четвертая глава посвящена взаимодействию ПАВ с полимерами в растворах, так как такие взаимодействия во многом аналогичны взаимодействиям ПАВ с волокнами полимеров.

Поскольку исследования адсорбции ПАВ на полимерных волокнах весьма немногочисленны, то в этой книге мы будем обращаться в основном к результатам своих исследований, хотя при возможности наши результаты будем сопоставлять с данными других авторов. Надеемся, что эта книга найдет своего читателя и будет полезной всем тем, кто занимается проблемами очистки тканей от загрязнений, их облагораживания и поверхностной модификации.

Авторы.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ. Классификация поверхностно-активных веществ	6
Глава 1. Общие представления об адсорбции	
поверхностно-активных веществ.....	12
1.1. Основные понятия, определения и закономерности.....	12
1.2. Элементы термодинамики адсорбции, изложенной по методу Гуггенгейма.....	25
1.3. Метод расчета абсолютной адсорбции.....	31
1.4. Влияние температуры на адсорбцию из растворов.....	33
1.5. Влияние электролитической диссоциации молекул растворенного вещества на структуру растворов и адсорбцию	38
1.6. Методы определения количества адсорбированного вещества.....	41
1.7. Пример расчета предела адсорбции молекул ПАВ на поверхности водного раствора	42
Глава 2. Адсорбция ПАВ на жидкой поверхности.....	49
2.1. Поверхностное натяжение растворов ПАВ и адсорбция на поверхности раствора.....	49
2.1.1. Зависимость поверхностного натяжения растворов от строения молекул ПАВ	52
2.1.2. Зависимость поверхностного натяжения от состава смесей ПАВ.....	55
2.1.3. Влияние температуры на поверхностное натяжение растворов неионогенных ПАВ.....	61
2.1.4. Межфазовое натяжение и адсорбция на границе водный раствор – жидкий углеводород.....	65
2.1.5. Распределение неионогенных ПАВ между водой и жидким углеводородом.....	67
2.1.6. Межфазовое натяжение на границе водный раствор неионогенных ПАВ – жидкий углеводород.....	73
2.1.7. Строение адсорбционных слоев неионогенных ПАВ на границе двух жидкостей.....	74
2.2. Влияние добавок комплексонов на адсорбцию неионных ПАВ на границе раствор-воздух.....	78
Глава 3. Адсорбция из растворов поверхностно-активных веществ на твердых адсорбентах (волокнах текстильных материалов).....	81
3.1. Адсорбция из растворов на твердых адсорбентах (Общие закономерности).....	81
3.2. Адсорбция поверхностно-активных веществ на волокнах из неводных растворов.....	87
3.3. Молекулярная адсорбция поверхностно-активных веществ из водных растворов.....	103

3.4. Адсорбция ионогенных ПАВ из водных растворов.....	115
3.5. Адсорбция ПАВ на моделях загрязнений и волокнах тканей.....	121
3.5.1. Основные уравнения изотерм адсорбции.....	121
3.5.2. Механизм адсорбции ионизированных поверхностно – активных веществ на волокнах.....	124
3.5.2.1. Инкременты энергии Гиббса адсорбции на волокнах.....	124
3.5.2.2. Электрические взаимодействия.....	125
3.5.2.3. Специфические взаимодействия.....	126
3.5.3. Адсорбция фторуглеродных ПАВ на хлопке из водных растворов.....	148
3.5.3.1. Влияние рН среды на адсорбцию фторсодержащих ПАВ на хлопковых волокнах.....	157
3.5.3.2. Влияние адсорбции ионогенных фторсодержащих ПАВ на структуру двойного ионного слоя волокон хлопка.....	159
3.5.3.3. Влияние рН среды на адсорбцию неионогенного фторсодержащего ПАВ и электроповерхностные свойства хлопка.....	164
3.6. Сопоставление равновесной и динамической адсорбции.....	167
3.6.1. Адсорбция неионогенных ПАВ на поверхности пигментного загрязнения.....	170
3.6.2. Адсорбция комплексонов на поверхности пигментного загрязнения.....	172
3.6.3. Адсорбция неионогенных ПАВ на волокнах ткани	175
3.6.4. Динамическая адсорбция неионных ПАВ на ткани	176
3.7. Адсорбция ПАВ из смесей. Влияние электролитов и компонентов ТВВ на адсорбцию ПАВ и ζ-потенциала волокон.....	178
3.8. Адсорбция полимерных ПАВ.....	184
3.9. Адсорбция ПАВ и модификация поверхности волокон.....	190
3.10. Адсорбция красителей и ζ- потенциал волокон.....	192
Глава 4. Взаимодействие ПАВ с полимерами в растворе.	
Интерполимерные комплексы.....	196
4.1. Исследование образования интерполимерных комплексов оптическим методом.....	199
4.2. Потенциометрическое исследование образования комплексов полимер – ПАВ.....	202
4.3. Кондуктометрическое определение комплексообразования в растворах полимер – ПАВ.....	205
4.4. Влияние полимерного комплексообразователя на удаление красителей из сточной воды	206
Глава 5. Адсорбция и фитотоксичность растворов и сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества.....	207
ЛИТЕРАТУРА.....	215

ВВЕДЕНИЕ

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Поверхностно-активными называются вещества, которые способны собираться (концентрироваться) на поверхности раздела фаз и понижать при этом межфазовую свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение). Как правило, поверхностно-активные вещества имеют молекулы, состоящие из двух противоположных по свойствам частей: часть молекулы, включающая в свой состав атомы, способные взаимодействовать с водой и обеспечивающие растворимость молекул в воде, называют гидрофильной; другая часть, состоящая из углеводорода или фторуглерода, не способная взаимодействовать с водой, но обеспечивающая молекулам растворимость в углеводородных жидкостях, называется гидрофобной.

По способности образовывать в водном растворе ионы все ПАВ можно разделить на ионогенные, распадающиеся на ионы, и неионогенные, ионов не образующие. В свою очередь ионогенные ПАВ разделяют на анионактивные, образующие в водной среде поверхностно-активный анион; катионактивные, образующие поверхностно-активный катион; и амфотерные, образующие в кислой среде поверхностно-активный катион, а в щелочной – поверхностно-активный анион. Конкретные примеры различных ПАВ приведены в нашей книге [4], где рассматривается не только классификация ПАВ, но и приводятся способы их синтеза и определение их характеристик. Здесь мы только кратко обозначим основные типы ПАВ.

Среди синтетических анионактивных ПАВ наибольшая доля приходится на соли жирных кислот (мыла), алкилбензолсульфонаты, алкилсульфонаты и олефинсульфонаты. В молекулы этих веществ, кроме углеводородного радикала, может входить оксиэтиленовая цепочка. Это сульфаты или фосфаты оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов. Эти вещества являются одним из наиболее перспективных видов ПАВ.

Количество катионактивных веществ по объему производства и ассортименту в нашей стране невелико, примерно 5-10% от общего объема производства ПАВ. Эти вещества находят применение в текстильной промышленности для производства смягчителей, дезинфицирующих средств, антиэлектростатических препаратов и т.п. Чаще всего катионактивные вещества представляют собой четвертичные аммониевые соединения и аминоксиды, пиридиниевые основания, фосфониевые, сульфониевые соединения и некоторые др.

Среди амфотерных ПАВ можно назвать производные циклоимидиния и бетаины (карбокси- и сульфобетаины). Этот класс ПАВ обладает хорошей смачивающей и пенообразующей способностью, мягким бактерицидным действием, устойчивостью в жесткой воде. Можно предполагать, что этот класс ПАВ ожидает большое будущее. Особенно эффективно

применение этих веществ в пенообразующих композициях, шампунях и моющих средствах для детей.

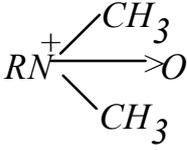
Неионогенные ПАВ - производные окиси этилена или эфиры сахарозы - устойчивы в агрессивной среде с повышенной кислотностью и щелочностью, не выделяются из водных растворов в присутствии большого количества солей и поэтому находят широкое применение в качестве активного компонента в препаратах для текстильной промышленности и при производстве химических волокон. Ассортимент этих веществ в отечественной практике невелик, хотя объем производства их в последние годы, особенно оксиэтилированных алкилфенолов, сильно возрос. Особенностью неионогенных ПАВ, производных окиси этилена является распределение по степени оксиэтилирования. Все ПАВ этого класса являются смесью полимергомологов, причем в смеси могут присутствовать и неоксиэтилированные фракции, представляющие собой жирные спирты, жирные кислоты или амины, как правило, не растворимые в воде, но в присутствии других фракций смеси переходящие в раствор в виде солюбилизата. Распределение гомологов по степени оксиэтилирования обычно достаточно корректно описывается распределением Пуассона [4], но в зависимости от применявшегося для синтеза катализатора распределение может и не подчиняться уравнению Пуассона, а более корректно описывается распределением Вейбула-Никандера [5].

В табл. 1 приведены формулы веществ, наиболее часто используемых в практике производства синтетических моющих средств (СМС) и текстильно-вспомогательных веществ.

Таблица 1

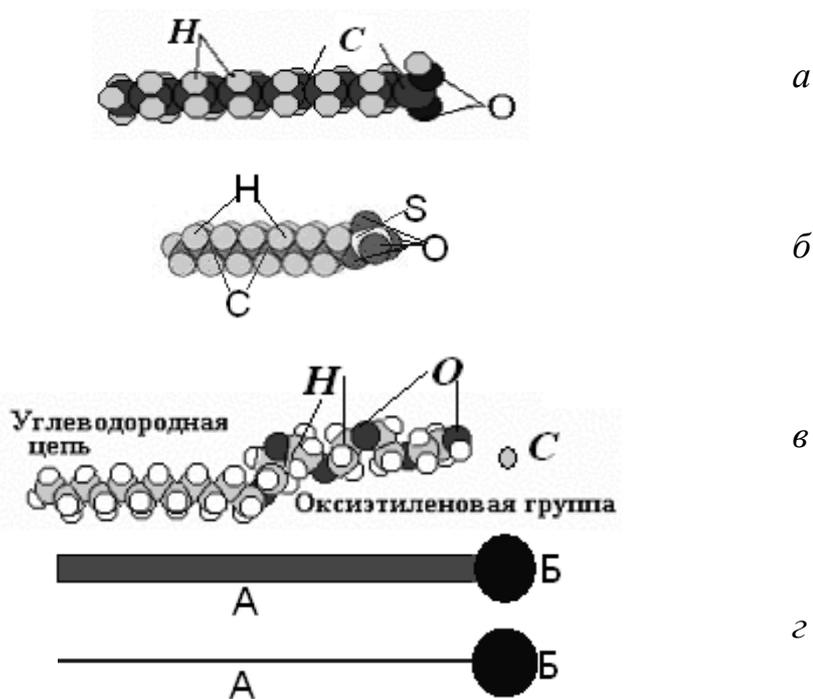
Основные типы ПАВ, применяемых в моющих средствах, производствах химических волокон и текстильных материалов

Обозначение	Наименование	Область применения
1	2	3
Анионоактивные ПАВ		
$RC_6H_4SO_3Na$ $R = C_nH_{2n+1}$	Алкилбензолсульфонаты	Смачиватели, моющие вещества, эмульгаторы, диспергаторы, пенообразователи. Основа СМС.
$RC_{10}H_6SO_3Na$	Алкилнафталинсульфонаты	"-
RSO_3Na	Алкилсульфонаты	Диспергаторы, смачиватели, моющие средства при отварке. Основа СМС.
$ROSO_3Na$	Алкилсульфаты	Варка целлюлозы, моющие средства, смачиватели, эмульгаторы, стабилизаторы латексов. Основа СМС.
$R(OC_2H_4)_xOSO_3Na$	Сульфаты этоксилированных спиртов	Моющие средства, диспергаторы, смачиватели, пенообразователи. Основа СМС.
$RC_6H_4(OC_2H_4)_xOSO_3Na$	Сульфаты этоксилиро-	Стабилизаторы латексов, пенообразователи, смачиватели. Основа СМС.

	ванных ал- килфенолов	
$RCOONa$	Мыла синтетических жирных кислот (СЖК)	Отварка тканей.
$[RO]_2P(O)ONa$	Диалкилфосфат	Антиэлектростатики, замазливатели, текстильные моющие средства.
$[R(OC_2H_4)_xO]_2P(O)OK$, где K – катион.	Фосфаты этоксильи- рованных спиртов	Антиэлектростатики, замазливатели, текстильные моющие средства.
Катионактивные ПАВ		
$RN^+(R')_3Cl^-$ $R' = H, CH_3, C_2H_5$	Четвертичные ам- мониевые соедине- ния	Антиэлектростатики, смягчители, аппре- ты, смачиватели.
RN^+ 	Аминооксиды	Антиэлектростатики, пенообразователи, смачиватели, эмульгаторы.
Амфотерные ПАВ		
$RN^+(R')_2COO^-$ $R' = -CH_2-$	Алкилкарбоксо- бетаины	Пенообразователи, антиэлектростатики, эмульгатор, смягчитель тканей, смачива- тель.
$RN^+(R')_2CH_2SO_3^-$	Алкилсульфо- бетаины	-”-
Неионогенные ПАВ		
$R(OC_2H_4)_xOH$	Этоксильированный спирт	Смачивание, замазживание, авиважные средства, модификаторы, обезжиривание шерсти. Основа ТМС.
$RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$	Этоксильированный алкилфенол	Авиважные средства, смачиватели, дис- пергатор пигментов при крашении. Ос- нова ТМС.
$RCN < \begin{matrix} (C_2H_4O)_x H \\ (C_2H_4O)_y H \end{matrix}$	Этоксильированный амин	Модификация целлюлозы при получе- нии вискозы, формирование волокон.
$RCO(OC_2H_4)_xOH$	Этоксильированная кислота	Авиважные средства, смягчители тканей, антиэлектростатик. Основа ТМС.
Высомлекулярные ПАВ		
$[C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(OCH_2COONa)_m]_n$ Натриевая соль карбоксилметилцеллюлозы		Загустка, антиадсорбент, эмульга- тор.
$[C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(OCH_3)_m]_n$	Оксилметил- целлюлоза	-”-
$\left\{ \left(-CH_2CH-\begin{matrix} \diagdown \\ COOH \end{matrix} \right)_x \left(-CH_2CH-\begin{matrix} \diagdown \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \right)_y \right\}_n$	Эмук- рил- Л	Загуститель для печатных красок.

$\left\{ \left(-\text{CH}_2\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- \right)_x \left(-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}\underset{\text{COONa}}{\text{CH}}- \right)_y \right\}_n$	Стиро-маль	Загуститель, стабилизатор латексов, диспергатор, эмульгатор.
$\left[\underset{\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \right]_n^+ n\text{Cl}^-$	Поливинилпирролидон	Стабилизатор пероксида водорода, компонент моющих средств для хлопка, шерсти, пряжи, вспомогательное вещество при крашении.
$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$	Полиэтиленгликоль	Производство химических волокон, стабилизатор дисперсий.
$\text{RO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$	Проксанол	Производство химических волокон.
$\left\{ \left(-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}- \right)_x \left(-\text{CH}_2\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}- \right)_y \right\}_n$ Поливиниловый спирт (ПВС)		Загустка, стабилизатор латексов.

На рисунке приведены схемы наиболее вероятных конформаций молекул ионогенного и неионогенного ПАВ.



А – углеводородная часть, Б – полярная гидрофильная группа

Схема молекулы ионогенного $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$ (а); $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ (б) и неионогенного – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5\text{OH}$ (в) ПАВ (по результатам компьютерного расчета) и условное обозначение молекул (z)

Из приведенной на рисунке конформационной схемы видно, что полярная часть молекул неионогенного ПАВ существенно превосходит по размерам неполярный углеводородный радикал. Было установлено, что уже при степени оксиэтилирования, равной 5, длина оксиэтиленовой цепочки больше углеводородного радикала, содержащего 12 атомов углерода.

Было найдено [5, 6], что для растворимости таких ПАВ в воде необходимо вводить в полярную часть не менее чем одну группу окиси этилена на каждые два атома углерода в радикале.

Мы не будем обсуждать в этой книге проблемы, связанные с растворением ПАВ и их мицеллообразованием, поскольку эти проблемы были подробно рассмотрены в нашей книге [4]. Целью этой книги является рассмотрение проблем, связанных с адсорбцией ПАВ на различных границах раздела фаз, причем предпочтение будет отдаваться адсорбции ПАВ из растворов на полимерных волокнах и вызываемым адсорбцией изменениям электроповерхностных свойств волокон.

Адсорбция из водных и неводных растворов красителей и поверхностно – активных веществ составляет одну из стадий многих технологических процессов в текстильном производстве, например, при химическом модифицировании натуральных волокон, формировании волокон из искусственных и синтетических полимеров, отмывке тканей от замасливателей и загрязнений перед крашением, белением и т.д.

Именно адсорбция соответствующих поверхностно-активных веществ лежит в основе поверхностного модифицирования волокон с целью придания им гидрофильных или гидрофобных свойств, уменьшения электризуемости текстильных материалов и трения при формировании волокон, получении нитей и др.

Вместе с тем, как в учебниках по коллоидной химии, так и в монографиях, этот раздел, столь важный для специалистов – текстильщиков, содержит очень скудные общие сведения, которые рассматриваются очень кратко, хотя в последнее время накоплен богатый материал по адсорбции из растворов на твердых адсорбентах. Волокнообразующие полимеры на границе с жидкостью обладают отличными от многих твердых адсорбентов свойствами, заключающимися в том, что они могут набухать и при этом поверхность раздела фаз может изменяться, причем пористость адсорбентов способна не только возрастать, но и снижаться. Это накладывает существенные отпечатки на механизм адсорбции из растворов на полимерных волокнах.

Другая особенность состоит в том, что большинство красителей и поверхностно-активных веществ способны ассоциироваться в растворах после достижения определенной критической концентрации мицеллообразования. В результате возникает сложное адсорбционно – ассоциативное равновесие, которое следует учитывать при рассмотрении процесса адсорбции в таких системах.

Эта книга призвана восполнить существующий недостаток специальных монографий по текстильной тематике и учебников по коллоидной химии и дать определенную сумму знаний по теоретическим аспектам адсорбции из растворов, способных к ассоциации веществ на текстильных полимерных волокнах, которые позволят научно обоснованно подходить к выбору параметров технологических процессов.

Авторы считают, что эта книга будет полезной не только для преподавателей текстильных вузов, но и для аспирантов и студентов – текстильщиков при углубленном изучении курса коллоидной химии. В основу книги положен материал, использованный нами при чтении лекций на ФПК, чтении лекций аспирантам и студентам, а также результаты научных исследований авторов.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Адсорбция – явление изменения концентрации вещества вблизи межфазной границы [1].

Определение адсорбции подразумевает, что это явление возможно только в *гетерогенной системе*. Обычно при адсорбции рассматривают изменение концентрации компонентов многокомпонентных фаз. Однако и для фаз, образованных одним компонентом, свойственно изменение состояния вещества в поверхностном слое. Это изменение можно назвать *автоадсорбцией* и охарактеризовать изменением плотности вещества в поверхностном слое по сравнению с плотностью объемной фазы [2].

Концентрация компонента вблизи межфазной границы может увеличиваться или уменьшаться. В этом случае говорят о *положительной или отрицательной адсорбции*. Если специально не оговорено иного, то обычно под адсорбцией понимают положительную адсорбцию [3].

Из самых общих соображений, очевидно, что в многокомпонентных конденсированных фазах положительная адсорбция одного компонента должна сопровождаться отрицательной адсорбцией другого.

Если межфазная поверхность образована твердым веществом, то это вещество называют *адсорбентом*. Компонент смежной фазы, адсорбирующийся на адсорбенте – *адсорбатом* или, реже, *адсорбтивом* [4].

Из определения понятия адсорбции следует, что размерность адсорбции совпадает с размерностью концентрации:

$$A_i = \Delta c_i, \quad (1.1)$$

$$[A_i] = [c_i]. \quad (1.2)$$

Существуют различные способы выражения концентрации в многокомпонентных системах (молярность, молярные доли, весовые проценты и т.д.). В общем случае концентрация представляет собой количество вещества (моль) в единице объема фазы (m^3)

$$[c_i] = \left[\frac{\text{моль}}{m^3} \right]. \quad (1.3)$$

Если рассматривать поверхностный слой как микрофазу, то количество адсорбированного вещества в принципе достаточно просто определить по изменению концентрации компонента в объемной фазе. Принципиальные затруднения возникают при отнесении количества адсорбированного вещества к объему поверхностного слоя. Толщину этого слоя определить сложно, поскольку свойства вещества при приближении к меж-

фазной границе изменяются плавно. Поэтому чаще адсорбцию измеряют, относя количество адсорбированного вещества к величине межфазной поверхности (если ее легко вычислить, например, для поверхности жидкость – газ):

$$[A_s] \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right]. \quad (1.4)$$

Для адсорбентов – твердых тел, определение площади поверхности в силу пористости и микрорельефа является задачей хотя и выполнимой, но достаточно сложной. Часто решение этой задачи упрощают, относя адсорбцию к массе адсорбента

$$[A_m] \left[\frac{\text{моль}}{\text{г}} \right]. \quad (1.5)$$

Как количественно описать процесс адсорбции? Как описать количество адсорбированного вещества? Часто подобные вопросы объединяют термином: каково уравнение адсорбции?

Рассматривать адсорбцию следует как процесс установления гетерогенного равновесия между как минимум двумя фазами: объемной и поверхностной. В этом случае система подчиняется правилу фаз Гиббса, из которого следует, что процесс адсорбции представляет собой перераспределение вещества между двумя сосуществующими фазами. Вещество переходит из фазы с большим значением химического потенциала в фазу с меньшим химическим потенциалом [2]. Равновесие в системе наступает при равенстве химических потенциалов в объемной и поверхностной фазах.

$$\mu_{об} = \mu_{пов}. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) есть основное уравнение адсорбции как, впрочем, и любого другого гетерогенного равновесия.

Однако для практических целей уравнение (1.6) малоприменимо, поскольку требует знания в явном (аналитическом) виде зависимости химического потенциала компонента от измеряемых параметров системы (температуры, давления, состава и др.). Подобная зависимость является синонимом уравнения состояния. Однако уравнение состояния известно только для идеальных систем. К идеальным системам относятся газы при небольших значениях температуры и давления. Именно поэтому исторически первыми гетерогенными системами, свойства которых были описаны простыми аналитическими уравнениями, стали двухфазные системы, одна из фаз которых газообразна. Это – уравнения Генри, Рауля и адсорбции Ленгмюра [2].

Для систем, где перераспределение вещества происходит из конденсированной фазы, уравнения состояния неизвестны. Для нас этот вывод очень важен, поскольку для ПАВ актуален вопрос адсорбции из растворов.

Таким образом, уравнение адсорбции в общем случае и в нашем, частном случае адсорбции из растворов ПАВ, есть эмпирическая (экспериментальная) зависимость концентрации компонента в поверхностном слое от концентрации этого компонента в объеме в равновесных условиях, т.е. при равенстве и неизменности температуры и состава во всех фазах системы. Условия механического равновесия заключаются в равенстве давлений во всех фазах системы, для систем с плоскими поверхностями раздела фаз; для смежных фаз с искривленными поверхностями давления в этих фазах различаются и зависят от радиуса кривизны [5].

Экспериментально изучить адсорбцию в какой-либо системе – значит опытным путем найти эту зависимость в табличном виде, а затем представить в виде графической или аналитической аппроксимации: $A=f(c, P, T)$.

Поскольку изменение давления (в известных пределах) незначительно влияет на свойства конденсированных систем, адсорбция из растворов обычно изучается в изобарных условиях. В этом случае возможны три вида уравнений адсорбции (на примере двухкомпонентных фаз):

1) Изотерма адсорбции

$$A_1 = f_T(c_1) \quad T = const, \quad (1.7)$$

2) Изопикна адсорбции

$$A_1 = f_{c_1}(T) \quad c_1 = const, \quad (1.8)$$

3) Изостера адсорбции

$$c_1 = f_{A_1}(T) \quad A_1 = const. \quad (1.9)$$

На практике, в подавляющем большинстве случаев, экспериментальные данные представляются в виде изотерм адсорбции. Это – наиболее удобный, наглядный и информативный вид уравнения адсорбции. Ряд изотерм позволяет легко перейти к изопикнам и изостерам, если это необходимо.

Эксперимент по изучению адсорбции в изобарно-изотермических условиях ведут следующим образом:

1. Готовят исходный (начальный) раствор ПАВ. Количество раствора:

V – объем раствора, м³ или

$n_{нач}$ – число молей раствора, моль или

$Q_{нач}$ – масса раствора, кг.

Состав исходного раствора (бинарного):

$$n_{нач} = n_{1нач} + n_{2нач},$$

где $n_{1нач}$, $n_{2нач}$ – число молей растворенного ПАВ и растворителя соответ-

ственно; тогда мольная доля ПАВ в растворе, $N_1 = \frac{n_{1нач}}{n_{нач}}$ или

$c_{нач1} = \frac{n_{1нач}}{V}$ – молярная концентрация ПАВ в растворе, $\frac{моль}{л}$ или

$m_{1нач} = \frac{n_{1нач}}{Q_{нач} - \frac{n_{1нач}}{M.в.1} \cdot 1000}$ – моляльность исходного раствора,

$\frac{моль}{1000 \text{ г растворителя}}$, где $M.в.1$ – молекулярная масса ПАВ, г/моль.

2. Вводят адсорбент в количестве $Q_{адс}$, кг в исходный раствор. В результате предварительного эксперимента или исходя из литературных

данных оценивают удельную поверхность адсорбента $S_{уд} = \frac{S}{Q_{адс}}$, $\frac{м^2}{кг}$.

В изотермических и изобарных условиях при перемешивании жидкой фазы выдерживают систему в течение времени (найденного из другого предварительного эксперимента), необходимого для установления адсорбционного равновесия.

3. Измеряют концентрацию равновесного (конечного) раствора ПАВ

$$\left. \begin{array}{l} \text{или} \\ N_{кон1} = \frac{n_{кон1}}{n_{нач}}, \\ c_{кон1} = \frac{n_{кон1}}{V}, \\ \text{или} \\ m_{1кон} = \frac{n_{1кон}}{Q_{нач} - \frac{n_{1нач}}{M.в.1} \cdot 1000} \end{array} \right\} \quad (1.10)$$

Легко заметить, что формулы (1.10) предполагают неизменность объема, массы раствора и количества растворителя в жидкой фазе.

4. Вычисляют величину адсорбции на единицу поверхности или массы адсорбента:

$$A_s = \frac{(N_{кон} - N_{нач})n_{нач}}{S_{уд} \cdot Q_{адс}} = \frac{(c_{кон} - c_{нач})V}{S_{уд} \cdot Q_{адс}} = \frac{(m_{кон} - m_{нач})}{S_{уд} \cdot Q_{адс}} \cdot \left(Q_{нач} \frac{n_{нач}}{M.в.1} \cdot 10^3 \right) \frac{моль}{м^2} \quad (1.11)$$

Рассмотрим физический смысл полученных величин.

На рис.1.1. представлен профиль концентраций в модельной системе, имитирующей адсорбционное равновесие в системе «бинарный раствор ПАВ – адсорбент»

Из вида концентрационных профилей следует, что модельная система отвечает следующим условиям:

1) Адсорбент представляет собой абсолютно твердое тело с неизменным объемом и непроницаемой для компонентов жидкой фазы поверхностью,

2) Относительно ПАВ наблюдается положительная адсорбция, поскольку $c_{1P} < c_{1S}$.

3) Поверхностный (адсорбционный) слой представляет собой отдельную фазу, поскольку свойства системы на границе раздела объемной и поверхностной фазы меняются скачкообразно.

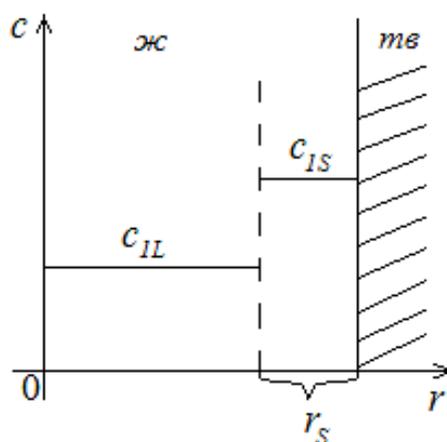


Рис.1.1. Профиль концентраций в адсорбционной системе
(c_{1P} – концентрация ПАВ в объемной фазе; c_{1S} – концентрация ПАВ
в поверхностном слое; r_s – толщина адсорбционного слоя)

Последнее положение вызывает сомнение: учитывая большую подвижность молекул в жидкой фазе, следовало бы ожидать плавный переход от c_{1P} к c_{1S} . Насколько адекватна рассматриваемая модель?

Действительно, любая межфазная граница представляет собой смесь молекул вещества обеих фаз (диффузионный перенос молекул наблюдается даже на границе двух металлов). Однако, если, следуя Гиббсу, мы говорим «поверхность раздела фаз», то имеем в виду математическую абстракцию, но очень полезную абстракцию, которая позволяет сколь угодно точно описывать свойства гетерогенных систем.

Гиббс показал, что в случае плоских поверхностей величина поверхностного натяжения не зависит от положения разделяющей поверхности [6].

Необходимо отметить, что из условий рассматриваемой модели следует выполнение допущений, принятых при выводе уравнений (1.10, 1.11).

Баланс растворенного вещества в системе представляется суммой вещества в объемной и поверхностной фазе (V_S). При этом

$$V_L + V_S = V, \quad (1.12)$$

где V – объем жидкой фазы (раствора).

$$n_1 = c_{1P}V_L + c_{1S}V_S = c_{1P}V + (c_{1S} - c_{1P})V_S = n_{1P} + n_{1S}^E, \quad (1.13)$$

где: n_{1S}^E – избыток количества растворенного вещества в поверхностном слое объема V_S по сравнению с количеством этого вещества в объемной фазе, имеющей тот же объем V_S .

Величина

$$\Gamma_i = n_{iS}^E/s \quad \text{или} \quad \Gamma_i = n_{iS}^E/q_{адс}, \quad (1.14)$$

где s – площадь межфазной поверхности, (в нашем случае площадь поверхности адсорбента); $q_{адс}$ – масса адсорбента называется *избыточной* или *Гиббсовской адсорбцией i -го компонента*.

В уравнение (1.13) входит величина V_S , определить которую невозможно.

Однако

$$n_{1S}^E = n_1 - n_{1P} = c_{10}V - c_{1P}V = (c_{10} - c_{1P})V, \quad (1.15)$$

тогда
$$\Gamma_1 = \frac{n_{1S}^E}{s} = \frac{(c_{10} - c_{1P})V}{s}. \quad (1.16)$$

Очевидно, что выражение (1.16) тождественно (1.11) и определяет экспериментальный путь нахождения величины Гиббсовской адсорбции.

Растворы ПАВ имеют характерную особенность – это разбавленные растворы. Поэтому наиболее удобны для описания их свойств объемные способы выражения концентраций или моляльности. В случае образования растворов неограниченно смешивающихся компонентов удобнее выражать концентрацию в мольных долях. Хотя этот случай не реализуется в растворах ПАВ, для более полного понимания будет любопытно рассмотреть адсорбцию в таких системах и в мольных долях как единицах концентраций.

Баланс первого компонента аналогично (1.13) запишется в виде:

$$n_1 = N_{1P}n_L + N_{1S}n_S = N_{10}(n_1 + n_2) = N_{10}n, \quad (1.17)$$

где $n_L = n_{1L} + n_{2L}$ – число молей объемной фазы равновесного раствора; $n_S = n_{1S} + n_{2S}$ – число молей поверхностной фазы равновесного раствора; N_{1P}, N_{1S} – мольная доля первого компонента соответственно в объемной и поверхностной фазах; N_{10} – аналитически определяемая концентрация начального раствора; n – общее количество молей вещества в системе.

Отметим, что N_{1P} – аналитически определяемая концентрация конечного равновесного раствора. Тогда баланс 1-го компонента в системе при выражении концентраций в мольных долях

$$N_{10}(n_1 + n_2) = N_{1P}n_L + N_{1S}n_S. \quad (1.18)$$

Откуда,
$$N_{10}(n_1 + n_2) - N_{1P}(n_1 + n_2 - n_S) = (N_{10} + N_{1P})(n_1 - n_2) + N_{10}n_S = N_{1S}n_S,$$

$$(N_{10} - N_{1P})(n_1 + n_2) = n(N_{1S} - N_{1P})n_S = n_{1S}^E. \quad (1.19)$$

Тогда по определению гиббсовская адсорбция в мольных долях составит

$$\Gamma_1 = \frac{n_{1S}^E}{s} = \frac{(N_{10} - N_{1P})(n_1 + n_2)}{s} = \frac{(N_{10} - N_{1P})n}{s} \quad (1.20)$$

и численно совпадает с величиной гиббсовской адсорбции, выраженной в объемных концентрациях (1.16).

Однако следует обратить внимание на важный, но, к сожалению, не очевидный нюанс.

Физический смысл гиббсовской адсорбции, выраженной в разных единицах, отличен.

Из (1.19) видно, что *гиббсовская адсорбция, выраженная в мольных долях, есть избыток адсорбированного вещества в поверхностном слое по сравнению с количеством этого вещества в объемной фазе раствора, содержащего такое же количество молей раствора как в поверхностном слое.*

Отсюда важно отметить еще один нюанс. Количество вещества (число молей) не зависит от температуры и давления и является вполне аддитивной величиной. Объем и объемные единицы концентрации зависят от температуры и давления и аддитивны только для идеальных и бесконечно разбавленных растворов.

Метод избыточных величин, разработанный Гиббсом и рассмотренный выше для случая адсорбции, позволяет: 1) вполне точно количественно охарактеризовать адсорбцию аналитически, определяя изменения концентрации раствора до и после достижения адсорбционного равновесия; 2) построить модель адсорбционной системы, абстрагируясь от рассмотрения физической сущности межфазного слоя, относя все отклонения его свойств на не имеющую толщины математическую «поверхность раздела фаз».

Подход Гиббса стал чрезвычайно плодотворной теоретической базой для изучения свойств гетерогенных систем и поверхностных явлений.

В некоторых случаях очень полезно оперировать понятием «*абсолютная адсорбция*», под которой понимают концентрацию компонента в межфазном слое, рассматриваемом как отдельная физически существующая фаза [2].

В отличие от гиббсовской величину абсолютной адсорбции обозначают буквой A . В привычных для нас символах

$$A_1 = \frac{c_{1s}V_s}{s} = \frac{N_{1s}n_s}{s}. \quad (1.21)$$

Абсолютная адсорбция может также относиться к единице массы или веса адсорбента.

Совершенно очевидно, что абсолютную адсорбцию можно определить, только зная объем или толщину межфазного слоя. Эти величины экспериментально практически неопределимы. Однако в рамках тех или иных допущений оценить величину абсолютной адсорбции возможно.

Метод изучения поверхностных явлений, основанный на модели адсорбционной системы, где межфазный слой представляется отдельной фазой, впервые разработан в работах [7, 8, 9, 10] и называется «*методом слоя конечной толщины*» или «*методом Гуггенгейма*». Впоследствии этот метод получил развитие в работах Русанова [5, 11].

Следуя логике Гиббса химические потенциалы фазы в гетерогенной системе можно представить как сумму значений потенциалов объемной фазы и избыточной величины потенциала, приписываемой поверхности раздела фаз [3]. В частности энергия Гиббса и полный дифференциал энергии Гиббса запишутся в виде:

$$G = G^V + G^E, \quad (1.22)$$

$$dG^E = V^E dp - S^E dT + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^E. \quad (1.23)$$

В изобарно-изотермических условиях

$$dG^E = \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^E. \quad (1.24)$$

Вследствие однородности энергии Гиббса как функции по теореме Эйлера:

$$G^E = \sigma s + \sum_i \mu_i n_i^E. \quad (1.25)$$

Продифференцируем (1.25)

$$dG^E = sd\sigma + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^E + \sum_i n_i^E d\mu_i . \quad (1.26)$$

Приравнивая правые части (1.26) и (1.24), получаем:

$$sd\sigma + \sum_i n_i^E d\mu_i = 0 . \quad (1.27)$$

Разделим (1.27) на $s \neq 0$

$$d\sigma = -\sum_i \frac{n_i^E}{s} d\mu_i . \quad (1.28)$$

По определению гиббсовской адсорбции

$$\Gamma_i = n_i^E / s . \quad (1.29)$$

Тогда

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i .$$

Уравнение (1.29) носит название «фундаментального уравнения адсорбционного равновесия Гиббса». Для однокомпонентной системы

$$d\sigma = -\Gamma d\mu . \quad (1.30)$$

В состоянии равновесия химический потенциал индивидуального вещества не зависит от величины поверхности ($d\mu = 0$), следовательно, $\sigma = const$ при $s = var$.

Для бинарной системы (растворитель – ПАВ)

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2) . \quad (1.31)$$

В общем случае анализ развития событий по (1.31) невозможен, поскольку имеется одно уравнение и, как минимум, два неизвестных слагаемых. Однако в двух частных случаях расчет по (1.31) возможен и чрезвычайно важен.

1-й случай: $d\mu_1 = 0$. Такая ситуация реализуется для бесконечно-разбавленных растворов [12,13]. Поскольку в большинстве случаев молекулярные растворы ПАВ представляют собой весьма разбавленные растворы, постольку для них справедливы следующие выкладки:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 , \quad (1.32)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 , \quad (1.33)$$

где a_2 – термодинамическая активность ПАВ, в случае бесконечно разбавленного раствора совпадающая с его концентрацией.

Окончательно:

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \approx -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}. \quad (1.34)$$

При этом концентрационная функция стоит и в знаменателе, и в числителе (1.34). Следовательно, не важно, в каких единицах измеряется концентрация*.

2-й случай: предложен Гиббсом. Гиббс использовал два основных положения разделяющей поверхности: такое, при котором адсорбция одного из компонентов равна нулю (сейчас эту поверхность называют эквимолекулярной), и положение, для которого исчезает явная зависимость поверхностной энергии от кривизны поверхности (это положение было названо Гиббсом поверхностью натяжения). Эквимолекулярной поверхностью Гиббс пользовался для рассмотрения плоских жидких поверхностей (и поверхностей твердых тел), а поверхностью натяжения — для рассмотрения искривленных поверхностей. Для обоих положений сокращается число переменных и достигается максимальная математическая простота [14].

Если принять положение границы раздела фаз таким образом, чтобы $\Gamma_1 = 0$, тогда

$$\Gamma_2^1 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2} \approx -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}. \quad (1.35)$$

Верхний индекс в (1.35) указывает на то, что гиббсовская адсорбция второго компонента рассчитана для случая, когда $\Gamma_1 = 0$.

Расчет адсорбционного равновесия по (1.35) возможен, когда известна концентрационная зависимость межфазного натяжения $\sigma = f(c_2)$. Наиболее просто использовать гиббсовский метод для систем «раствор ПАВ – газ». Использовать уравнение (1.35) для изучения адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах напрямую нельзя, поскольку невозможно напрямую измерить межфазное натяжение на границе твердого тела. Однако и для такой системы уравнение адсорбции Гиббса оказывается полезным.

Запишем уравнение Гиббса – Дюгема для бинарного раствора (1.6):

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0.$$

* Размерность Гиббсовской адсорбции в (1.34) зависит от единиц выражения газовой постоянной и межфазного натяжения. Так как R относится к молю вещества, σ – к единице площади, то $[\Gamma] = \text{моль}/\text{м}^2$. Тогда $R = 8,3144 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$ [2].

Откуда:

$$d\mu_1 = -\frac{N_2}{N_1}d\mu_2. \quad (1.36)$$

Подставляем (1.36) в адсорбционное уравнение Гиббса (1.31)

$$d\sigma = -(-\Gamma_1 \frac{N_2}{N_1} d\mu_2 + \Gamma_2 d\mu_2) = (\Gamma_1 \frac{N_2}{N_1} - \Gamma_2) d\mu_2. \quad (1.37)$$

Выразим $d\sigma/d\mu_2$ из (1.37) и подставим в (1.35), после чего разделим левую и правую часть полученного уравнения на N_2

$$\Gamma_2^1 = N_2 \left(\frac{\Gamma_2}{N_2} - \frac{\Gamma_1}{N_1} \right). \quad (1.38)$$

Из (1.38) следует важный вывод: если состав раствора задан ($N_1 = (1 - N_2) = const$), то величина адсорбции Γ_2^1 определена однозначно [3].

Примем допущение [2], вполне приемлемое для изобарно-изотермических условий, а именно, что число молей компонентов в поверхностном слое неизменно $n_s = n_{1s} + n_{2s}$, из которого с неизменностью вытекает, что адсорбция одного компонента означает десорбцию другого:

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2. \quad (1.39)$$

Тогда уравнение (1.37) запишется в виде:

$$d\sigma = \left(\Gamma_1 \frac{N_2}{N_1} - \Gamma_2 \right) d\mu_2 = -\frac{\Gamma_2}{N_1} d\mu_2,$$

Откуда

$$\Gamma_2 = -(1 - N_2) \frac{d\sigma}{d\mu_2} = -(1 - N_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}. \quad (1.40)$$

Уравнение (1.40) по структуре похоже на (1.34), но выполняется при любых концентрациях. Уравнение (1.40) при $N_2 \rightarrow 0$ переходит в адсорбционное уравнение Гиббса (1.37) для адсорбции из бесконечно-разбавленных растворов.

Хотя уравнение (1.40) справедливо для всего диапазона концентраций, применение его ограничивается знанием (или незнанием) функциональной зависимости $\sigma = f(n_2)$. Для случая адсорбции на твердых телах такая зависимость неизвестна. Однако (1.40) позволяет проанализировать форму изотерм гиббсовской адсорбции [5, 15].

Следствия, вытекающие из (1.40):

1) Знак Γ_2 определяется знаком $d\sigma/da_2$.

Если во всем диапазоне концентраций $d\sigma/da_2 < 0$, т.е. межфазное натяжение при увеличении активности 2-го компонента падает, то адсорбция 2-го компонента положительна. Это означает, что второй компонент во всем диапазоне концентраций адсорбируется лучше, чем первый. Изотерма адсорбции имеет выпуклый вид. $\Gamma_2 = 0$ при $N_2 = 0$ и при $N_2 = 1$.

2) Производная $d\sigma/da_2$ меняет знак при некотором составе раствора. Пусть, как это изображено на рис.1.2, сначала знак производной положительный, который меняется на отрицательный, а затем становится положительным. Тогда изотерма адсорбции пересечет ось абсцисс. На первом участке лучше адсорбируется 2-й компонент. На втором – первый. Обычно такая ситуация возникает, когда оба компонента имеют близкие по величине адсорбционные способности. $\Gamma_2 = 0$ не только при $N_2 = 0$ и $N_2 = 1$, $\Gamma_2 = 0$ при некотором составе раствора N_2^{az} , когда оба компонента адсорбируются одинаково.

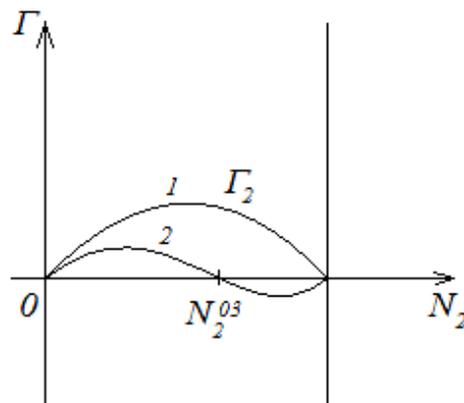


Рис. 1.2. Изотермы гиббсовской адсорбции из бинарного раствора на твердом адсорбенте

С другой стороны, согласно уравнению (1.19)

$$\Gamma_2 = \frac{n_{2S}^E}{s} = \frac{n_s(N_{2S} - N_{2P})}{s},$$

$\Gamma_2 = 0$ при $N_{2S} = N_{2P}$, т.е. состав поверхностного слоя и раствора одинаковы. Это – явление адсорбционной азеотропии. Это значит, что при N_2^{az} нет разделения раствора, и оба компонента адсорбируются одинаково.

3) Так как $\Gamma_1 = -\Gamma_2$, изотермы адсорбции компонентов бинарного раствора будут симметричны относительно оси абсцисс (оси состава). Го-

воря по-другому, изотерма адсорбции одного компонента является зеркальным отражением изотермы адсорбции другого компонента.

Запишем уравнение гиббсовской избыточной адсорбции, используя понятие абсолютной адсорбции.

Следуя ранее принятым обозначениям:

n – число молей в бинарной системе

$$n = n_L + n_S, \quad (1.41)$$

где n_L – число молей в объеме раствора, без поверхностного слоя; n_S – число молей вещества в поверхностном слое.

Из определения абсолютной адсорбции:

$$n_S = A_1 s + A_2 s, \quad (1.42)$$

где A_1 и A_2 – абсолютные адсорбции 1-го и 2-го компонента соответственно; s – величина поверхности раздела фаз.

Если n_{1L} и n_{2S} – аналитически определяемое количество молей компонентов бинарного раствора в его объемной части после адсорбции, то

$$n = n_L + n_S = n_{1L} + n_{2L} + A_1 s + A_2 s. \quad (1.43)$$

Обозначим мольные доли компонентов в исходном растворе в отсутствии адсорбента (границы раздела фаз) – N_{10} и N_{20} ; мольную долю первого компонента в объемной фазе равновесного с адсорбентом раствора N_{1P} и N_{2P} .

Тогда:

$$N_{10} = \frac{n_{1L} + A_1 s}{n}; \quad N_{1P} = \frac{n_{1L}}{n_{1L} + n_{2L}}. \quad (1.44)$$

По определению гиббсовской адсорбции

$$\Gamma_1 = \frac{n(N_{10} - N_{1P})}{s}. \quad (1.45)$$

Подставляя в (1.45) значения n , N_{10} и N_{1P} из (1.43, 1.44) легко получить своеобразное уравнение изотермы адсорбции $\Gamma = f(N)$:

$$\Gamma_1 = A_1 \cdot N_{2P} - A_2 N_{1P} = A_1(1 - N_{1P}) - A_2 N_{1P} \quad (1.46)$$

или

$$\Gamma_1 = N_{1P} \cdot N_{2P} \left(\frac{A_1}{N_{1P}} - \frac{A_2}{N_{2P}} \right) = N_{1P}(1 - N_{1P}) \left(\frac{A_1}{N_{1P}} - \frac{A_2}{1 - N_{2P}} \right). \quad (1.47)$$

Уравнения (1.46) и (1.47) имеют две особенности:

1) Гиббсовская адсорбция в бинарном растворе аддитивна по составу из вкладов каждого компонента;

2) В уравнении (1.47) выражение в скобках есть разность коэффициентов распределения компонентов между объемной и поверхностной фазами.

Проанализируем ход изотермы адсорбции, выраженной уравнением (1.47)

1) Если коэффициент распределения 1-го компонента при всех составах раствора больше коэффициента распределения 2-го компонента, т.е. если

$$\frac{A_1}{N_{1P}} > \frac{A_2}{N_{2P}},$$

то $\Gamma_1 > 0$ во всем диапазоне концентраций. Изотерма адсорбции – выпуклая кривая.

2) Сомножитель $N_{1P} \cdot N_{2P}$ обращает изотерму адсорбции в нуль при $N_{1P} = 0$ и $N_{1P} = 1$ ($N_{2P} = 0$). Если бы $A_1 = const$ и $A_2 = const$ при изменении состава, то можно было бы ожидать максимума на выпуклой кривой при $N_1 = 0,5$. Однако в реальности этого не происходит, поскольку A_1 и A_2 меняются при изменении состава раствора. Изменяются и коэффициенты активности.

3) Если $\frac{A_1}{N_{1P}} < \frac{A_2}{N_{2P}}$, т.е. коэффициент распределения 1-го компонента меньше, чем второго при всех составах, то кривая изотермы отрицательна и вогнута. Минимум в общем случае не приходится на $N_{1P} = 0,5$.

4) Когда коэффициенты распределения компонентов близки, их разность может поменять знак. В этом случае изотерма меняет знак и в точке пересечения с осью абсцисс, наблюдается *адсорбционная азеотропия*, определяемая равенством коэффициентов распределения и характеризующаяся невозможностью разделить компоненты такого состава адсорбционным способом (при данном адсорбенте и температуре).

1.2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ, ИЗЛОЖЕННОЙ ПО МЕТОДУ ГУТГЕНГЕЙМА

Согласно концепции Гуттенгейма, поверхностный слой рассматривается как полноценная фаза, характеризующаяся своими объемом, составом, термодинамическими потенциалами. Поверхностная фаза находится в термодинамическом равновесии с объемной фазой раствора.

Подход Гуггенгейма зачастую называют «методом поверхностного (адсорбционного) слоя конечной толщины» [17–20].

Согласно методу Гиббса, вся жидкая фаза, включая поверхностный слой, однородна и обладает внутренней энергией U_L . Если имеется некоторая поверхность, названная Гиббсом поверхностью раздела фаз, то она служит носителем избыточной (положительной или отрицательной) внутренней энергии

$$U = U_L + U^E. \quad (1.48)$$

Количество вещества, например количество молей первого компонента n_1 также имеет одинаковую плотность во всем объеме жидкой фазы и составляет величину n_{1L} , но поверхность раздела фаз несет избыток (положительный или отрицательный), поскольку количество вещества, как и энергия является величиной скалярной, но алгебраической, знак которой зависит от выбранного стандартного состояния (точки отсчета) вещества n_1^E таким образом, что

$$n_1 = n_L + n^E, \quad (1.49)$$

или

$$n_1 = c_1V + V_S(c_{1S} - c_{1P}), \quad (1.50)$$

где V – объем раствора, включая и поверхностный слой; c_{1P} – объемная концентрация (равновесная) во всем объеме фазы; V_S – объем поверхностного слоя (гипотетический); c_{1S} – объемная концентрация первого компонента в гипотетическом поверхностном слое.

Гиббсовская адсорбция также описывается в понятии избыточного количества вещества, приходящегося на единицу поверхности раздела фаз.

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^E}{s} = \frac{n_{1L} - n_1^V}{s} = \frac{c_1V + V_S(c_{1S} - c_1) - c_1V}{s} = \frac{V_S(c_{1S} - c_1)}{s} = \frac{V(c_{01} - c_1)}{s}. \quad (1.51)$$

Гиббсовская адсорбция легко рассчитывается, но зависит от выбора единиц измерения концентрации, в том числе и по физическому смыслу.

Метод Гуггенгейма рассматривает поверхностный слой как реально существующую фазу. Адсорбция по Гуггенгейму – это абсолютная (полная) адсорбция, имеющая однозначный физический смысл: количество адсорбируемого вещества в поверхностной фазе, приходящееся на единицу поверхности адсорбента.

$$A_1 = \frac{c_1^S V_S}{s} = \frac{n_1^S}{s}. \quad (1.52)$$

Понятие абсолютной адсорбции проще и необходимо для прикладных целей теории решения задач адсорбционных равновесий. Однако величину абсолютной адсорбции нельзя рассчитать. Методы Гуггенгейма и Гиббса дополняют друг друга. В растворах ПАВ в силу многотысячекратного превышения концентрации ПАВ в поверхностном слое по сравнению с объемом разницы между абсолютной и избыточной адсорбцией нивелируется таким образом, что:

$$A \approx \Gamma . \quad (1.53)$$

Если, согласно концепции Гуггенгейма, поверхностный (адсорбционный) слой представить как самостоятельную фазу, равновесную объемной фазе, то к системе можно применить принцип гетерогенного равновесия Гиббса, согласно которому химические потенциалы компонента i , распределенного в сосуществующих равновесных фазах, равны между собой:

$$\mu_{iS} = \mu_{iP} , \quad (1.54)$$

где μ_{iS} – химический потенциал i -го компонента (растворителя или растворенного вещества – ПАВ) в поверхностном (адсорбционном) слое, μ_{iP} – химический потенциал i -го компонента в равновесной объемной фазе раствора.

Если концентрацию выразить через мольные доли [2,3,5], то:

$$\mu_{iS} = \mu_{iS}^0 + RT \ln a_i^S = \mu_{iS}^0 + RT \ln N_i^S \gamma_i^S , \quad (1.55)$$

$$\mu_{iP} = \mu_{iP}^0 + RT \ln a_i^P = \mu_{iP}^0 + RT \ln N_i^P \gamma_i^P , \quad (1.56)$$

где a_i^S, a_i^P – термодинамические активности i -го компонента соответственно в адсорбционном слое и в равновесном растворе, γ_i^S, γ_i^P – коэффициенты активности в соответствующих фазах.

Если в состоянии равновесия выполняется уравнение (1.54), то:

$$\mu_{iS}^0 - \mu_{iP}^0 = RT \ln a_i^P - RT \ln a_i^S = -RT \ln \frac{a_i^S}{a_i^P} = -RT \ln \frac{N_i^S \gamma_i^S}{N_i^P \gamma_i^P} . \quad (1.57)$$

Разность в левой части уравнения (1.57) есть работа переноса моля i -го компонента из раствора в адсорбционный слой.

Обозначим:

$$\Delta G_i^0 = \mu_{iS}^0 - \mu_{iP}^0 , \quad (1.58)$$

стандартная энергия Гиббса распределения i -го компонента.

Величина ΔG_i^0 определяется природой раствора и адсорбента и выбором стандартного состояния.

Разность в правой части:

$$-RT \ln \frac{a_i^S}{a_i^P} = \Delta G_i^0 \quad (1.59)$$

есть уравнение изотермы Вант-Гоффа.

Обозначим: K_i – константа распределения i -го компонента между равновесными объемной и поверхностной фазами

$$K_i = \frac{a_i^S}{a_i^P} = \frac{N_i^S \gamma_i^S}{N_i^P \gamma_i^P} \quad (1.60)$$

Тогда:

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i. \quad (1.61)$$

Константа распределения определяется природой раствора и адсорбента; не зависит от концентрации раствора и, при неизменном способе задания стандартного состояния, зависит только от температуры и давления.

Иногда константу распределения записывают в виде:

$$K_i = \frac{N_i^S \gamma_i^S}{N_i^P \gamma_i^P} = \frac{N_i^S}{N_i^P} \cdot \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^P} = K_{Ni} \cdot \varphi_i \quad (1.62)$$

где K_{Ni} – коэффициент распределения, величина которого меняется в зависимости от состава раствора, φ_i – поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность раствора и поверхностного слоя.

В трех случаях возможно $\varphi_i = 1$ и $K_i = K_{Ni}$

1) В идеальных системах, причем идеальными должны быть обе равновесные фазы;

2) В бесконечно-разбавленных по одному из компонентов системах;

3) При случайном совпадении, когда $\gamma_i^S = \gamma_i^P$.

Если $\varphi_i = 1$, то

$$N_i^S = K_{Ni} \cdot N_i^P. \quad (1.63)$$

Это уравнение закона Генри, а K_{Ni} – играет роль константы уравнения Генри.

В бинарных растворах всегда присутствуют два компонента (растворитель и растворенное вещество – ПАВ).

Запишем уравнение (1.61) для 1-го и 2-го компонентов

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1, \quad (1.64)$$

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_2. \quad (1.65)$$

Вычтем уравнение (1.65) из (1.64):

$$\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -RT \ln K_1 + RT \ln K_2 = RT \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (1.66)$$

или

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0}{RT}} = K_P, \quad (1.67)$$

K_P – термодинамическая константа, называемая термодинамической константой распределения или константой адсорбционного равновесия или просто константой адсорбции.

Константа адсорбции характеризует адсорбционную способность компонентов раствора; определяется природой раствора и адсорбента, выбором стандартных состояний компонентов во всех фазах.

При неизменности всех прочих условий K_P не зависит от состава раствора и зависит только от температуры и давления.

Константу адсорбционного равновесия можно выразить в следующем виде:

$$K_{21} = \frac{N_2^S N_1^P}{N_1^S N_2^P} \cdot \frac{\gamma_2^S \gamma_1^P}{\gamma_1^S \gamma_2^P} = \frac{N_2^S N_1^P}{N_1^S N_2^P} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = K_P \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1}. \quad (1.68)$$

Величину K_P называют *концентрационной константой адсорбционного равновесия*, подчеркивая ее отличие от термодинамической константы. Из вида уравнения (1.68) ясно, что концентрационная константа зависит от состава раствора.

Выразим мольные доли первого компонента через таковые второго:

$$\left. \begin{aligned} N_1^P &= (1 - N_2^P), \\ N_1^S &= (1 - N_2^S). \end{aligned} \right\} \quad (1.69)$$

Тогда:

$$K_P = \frac{N_2^S (1 - N_2^P)}{(1 - N_1^S) N_2^P}. \quad (1.70)$$

Отсюда следует:

$$N_2^S = \frac{K_P N_2^P}{1 + N_2^P (K_P - 1)}. \quad (1.71)$$

Уравнение (1.71) есть уравнение изотермы адсорбции $N_2^S = f(N_2^P)$, выведенное на основе концепции Гуттенгейма.

Вид изотермы адсорбции позволяет провести прямую аналогию с химической реакцией обмена. Такая реакция протекает по уравнению:



Концентрационная константа равновесия реакции (1.72) при выражении концентрации в мольных долях принимает вид:

$$K_P = \frac{N_{AP} \cdot N_{BS}}{N_{AS} \cdot N_{BP}}. \quad (1.73)$$

Если принять, что реагенты AS и BS есть адсорбированные компоненты 1 и 2, а AP и BP есть компоненты 1 и 2, но соответственно в растворе, то виды констант равновесия (1.73) и (1.67) полностью совпадут.

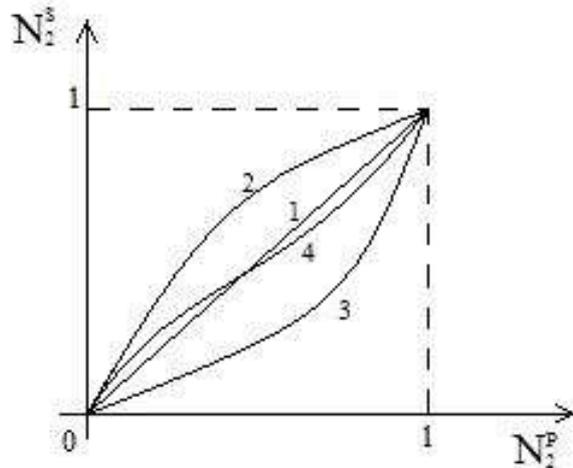


Рис. 1.3. Изотермы адсорбции двухкомпонентной системы:

- 1) $K_P = 1$; 2) $K_P \gg 1$; 3) $K_P \ll 1$; 4) $K_P \approx 1$

Отсюда следует, что закономерности обменной (вытеснительной) адсорбции моделируются обменной химической реакцией.

Проанализируем ход изотерм адсорбции, описываемых уравнением (1.71) при всех составах раствора (рис.1.3).

1) Если $K_P = 1$, то $N_2^S = N_2^P$, изотерма представляет собой прямую-диагональ квадрата. В этом случае реализуется гипотетическая ситуация, когда адсорбционные способности компонентов одинаковы.

2) если $K_P \gg 1$, то значения N_2^S будут всегда больше N_2^P . Кривая изотермы будет выпуклой. При малых концентрациях 2-го компонента в растворе $N_2^S \approx K_P N_2^P$, т.е. при малых концентрациях выполняется закон Генри и изотерма адсорбции представляет отрезок прямой. При $N_2^P = 0$ и $N_2^P = 1$ $N_2^S = 0$.

3) При $K_P \ll 1$, изотерма будет вогнутой. При малых концентрациях $N_2^S \approx K_P N_2^P$. Снова выполнение закона Генри и изотерма – отрезок прямой.

4) Если $K_P \approx 1$. То в этом случае адсорбционные способности компонентов близки и возможно пересечение диагонали квадрата изотермой адсорбции. В точке пересечения реализуется явление адсорбционной азеотропии.

Фактически используя метод Гуггенгейма при анализе изотермы адсорбции, мы пришли к тем же выводам, что и в методе Гиббса [14].

Разница в том, что концентрацию компонентов в поверхностном слое (N_i^S) в рассматриваемом методе Гуггенгейма трудно рассчитать и уж совсем невозможно определить экспериментально.

1.3. МЕТОД РАСЧЕТА АБСОЛЮТНОЙ АДСОРБЦИИ

По методу Гиббса на основании экспериментальных данных принципиально несложно получить уравнение изотермы адсорбции

$$\Gamma_2 = f(N_2) = \frac{n(N_{1,0} - N_{1,P})}{s}. \quad (1.74)$$

Запишем уравнение изотермы адсорбции, выведенное по методу Гуггенгейма (1.71) как

$$N_{2S} = \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)}; \quad (1.75)$$

Если в поверхностном слое находится n_S молей вещества, так, что

$$n_{1S} + n_{2S} = n_S, \quad (1.76)$$

то, разделив (1.76) на s , получим

$$\frac{n_{1S}}{s} + \frac{n_{2S}}{s} = \frac{n_S}{s} = A_1 + A_2. \quad (1.77)$$

Учитывая, что

$$N_{2S} = \frac{n_{2S}}{n_S} = \frac{A_2 S}{n_S}, \quad (1.78)$$

перепишем (1.74) как

$$A_2 = \frac{n_S}{S} \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} ; \quad (1.79)$$

$$A_1 = \frac{n_S}{s} - A_2 = \frac{n_S}{s} - \frac{n_S}{s} \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} = \frac{n_S}{s} \left(1 - \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} \right) =$$

$$\frac{n_S}{s} \frac{1 + N_{2P}K_P - N_{2P} - K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} = \frac{n_S}{s} \left(\frac{1 - N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} \right) = \frac{n_S}{s} \cdot \frac{N_{1P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} . \quad (1.80)$$

Вспомним уравнение (1.64), в котором гиббсовская адсорбция представлена аддитивной функцией абсолютных адсорбций компонентов [2]

$$\Gamma_2 = A_2 N_{1P} - A_1 N_{2P} .$$

Подставим значения A_1 и A_2 из (1.79) и (1.80) в это уравнение

$$\Gamma_2 = \frac{n_S}{s} \frac{K_P N_{2P} N_{1P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} - \frac{n_S}{s} \frac{N_{1P} N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} = \frac{n_S}{s} \frac{N_{1P} N_{2P} (K_P - 1)}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} . \quad (1.81)$$

Однако, как это показано выше (1.51), по экспериментальным данным можно вычислить значение гиббсовской адсорбции по уравнению

$$\Gamma_2 = \frac{(N_{20} - N_{2P})n}{s} . \quad (1.82)$$

Приравняем правые части (1.81) и (1.79) и преобразуем полученное уравнение:

$$\frac{N_{1P} N_{2P}}{(N_{20} - N_{2P})n} = \frac{1}{n_S} N_{2P} + \frac{1}{n_S (K_P - 1)} . \quad (1.83)$$

В координатах $\frac{N_{1P} N_{2P}}{(N_{20} - N_{2P})n} = f(N_{2P})$ уравнение (1.83) представляет собой прямую линию (рис. 1.4.).

Коэффициенты линейного уравнения (1.83) позволяют рассчитать значения K_P и n_S .

Подставляя найденные величины n_S и K_P в (1.79) и (1.80) получим искомые значения A_1 и A_2 .

Абсолютная адсорбция компонента раствора называется *парциальной адсорбцией*. Соответственно, уравнения (1.79) и (1.80) – *изотермы парциальных адсорбций* компонентов бинарного раствора.

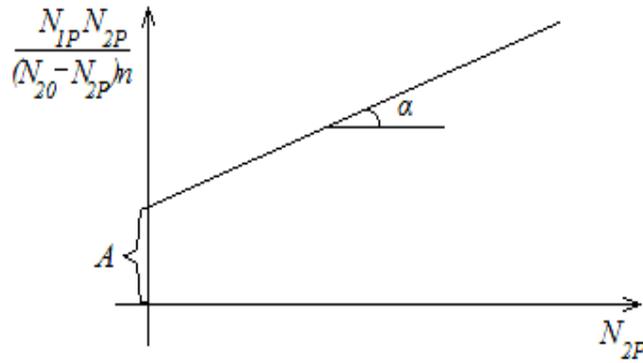


Рис. 1.4. Графическая обработка результатов эксперимента по адсорбции

из бинарного раствора $\operatorname{tg} \alpha = 1/n_s$, $A = \frac{1}{n_s(K_p - 1)}$

Приведенный выше метод расчета парциальных адсорбций должен быть сопровождается некоторыми положениями:

1) При выводе расчетных уравнений использовались только концентрации (мольные доли), а не термодинамические активности. Вместо термодинамической константы равновесия K_{12} в расчете использовалась концентрационная константа K_p . Поэтому, строго говоря, приведенный метод справедлив только для идеальных систем, причем идеальным должен быть не только раствор, но и поверхностная фаза.

2) Приравнявая нулю дифференциал Γ_2 или Γ_1 , в виде функции (1.81) можно определить экстремум. Не приводя расчета, констатируем, что абсцисса экстремум приходится на $N_{2P \max} \approx \frac{1}{1 + \sqrt{K_p}}$. Положение максимума

тем ближе к началу координат, чем больше величина K_p , т.е. чем лучше адсорбируется 2-й компонент.

3) При нормальном давлении и умеренных температурах смеси газов наиболее близки к идеальным растворам. Экспериментальное определение парциальных адсорбций проводят из паровой фазы бинарного раствора (оба компонента летучи), контролируя изменение веса адсорбента и анализируя состав раствора, равновесного с паровой фазой. Однако и этот метод не абсолютно строгий, поскольку не исключает неидеальность поверхностной фазы.

1.4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АДСОРБЦИЮ ИЗ РАСТВОРОВ

Рассматривая адсорбцию как процесс перераспределения вещества между объемной и поверхностной фазой или как обменную реакцию, мы ранее вывели уравнение для стандартной энергии Гиббса адсорбции в виде изотермы Вант-Гоффа [2] (1.61):

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i$$

Зависимость константы распределения i -го компонента K_i от температуры задается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_i}{dT} = \frac{\Delta H_i^0}{RT^2}, \quad (1.84)$$

где ΔH_i^0 – стандартная энтальпия адсорбции i -го компонента раствора.

Если пренебречь отклонениями системы от идеальности, то из вида уравнения (1.84) очевидно, что с выделением теплоты при адсорбции ($\Delta H_i < 0$, экзотермический процесс) повышение температуры ведет к уменьшению константы адсорбции, т.е. адсорбция i -го компонента уменьшается. Обратное также верно: при эндотермическом процессе увеличение температуры ведет к повышению адсорбции.

Интегрирование (1.84) при условии постоянства ΔH_i , что приблизительно выполняется для небольшого интервала изменения температур, дает линейную зависимость

$$\ln K_i = -\frac{\Delta H_i^0}{RT} + c, \quad (1.85)$$

где c – постоянная интегрирования.

Уравнение (1.85) дает принципиальную возможность вычисления величины ΔH_i^0 по значениям K_i при минимум двух температурах, не прибегая к сложному калориметрическому эксперименту. Для этого строят график зависимости $\ln K_i$ от обратной термодинамической температуры (рис.1.5).

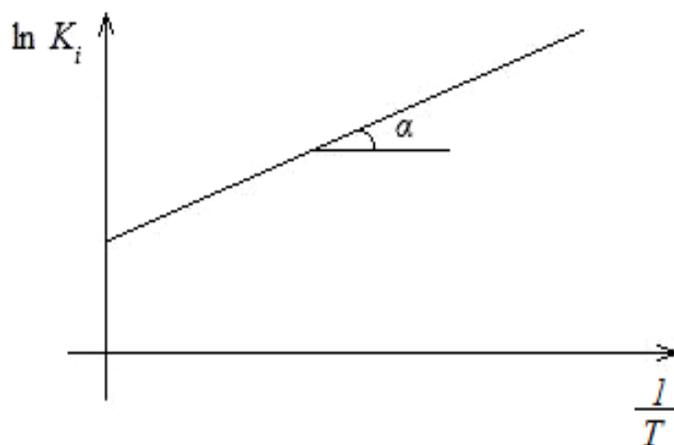


Рис. 1.5. Зависимость натурального логарифма константы адсорбции i -го компонента от температуры. $\operatorname{tg} \alpha = -\Delta H_i^0 / R$

Если известны величины ΔG_i^0 и ΔH_i^0 , можно рассчитать *стандартное изменение энтропии* при адсорбции i -го компонента

$$\Delta S_i^0 = \frac{\Delta H_i^0 - \Delta G_i^0}{T}. \quad (1.86)$$

Формулы (1.84 – 1.86) непосредственно можно использовать для анализа развития событий только в однокомпонентных системах, т.е. при рассмотрении адсорбции газов и паров. В отсутствие химического превращения адсорбированного вещества, можно из самых общих соображений предположить, что адсорбционный слой газообразного вещества на твердой поверхности представляет собой более структурированное состояние вещества, чем в газовой фазе. Изменение энтропии при адсорбции в таком случае должно быть отрицательным. Поскольку адсорбция – самопроизвольно протекающий процесс, уменьшение энтропии должно компенсироваться отрицательной величиной изменения энтальпии. Это означает, что адсорбция газообразных веществ, не отягощенная хемосорбцией, сопровождается выделением теплоты. В этом случае увеличение температуры должно приводить к уменьшению значения константы адсорбционного равновесия, т.е. к десорбции. Многочисленные экспериментальные данные подтверждают адекватность предложенной модели, что нашло применение в различных областях химической технологии.

При адсорбции из растворов мы имеем как минимум двухкомпонентную систему, поэтому выкладки необходимо продолжить.

Для каждого компонента бинарного раствора ранее (1.60, 1.61) нами были приведены формулы:

$$K_1 = \frac{N_{1S}\gamma_{1S}}{N_{1P}\gamma_{1P}}; \quad K_2 = \frac{N_{2S}\gamma_{2S}}{N_{2P}\gamma_{2P}}$$

$$K_{21} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{N_{2S} \cdot N_{1P}}{N_{2P} \cdot N_{1S}} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = K_P \frac{\varphi_2}{\varphi_1}.$$

Если значения K_{21} известны при нескольких температурах, то

$$\Delta G_{21}^0 = -RT \ln K_{21} = -RT \ln \frac{K_2}{K_1} = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 \quad (1.87)$$

т.е. *стандартная энергия Гиббса процесса адсорбции из раствора есть разность стандартных энергий Гиббса адсорбций компонентов.*

Уравнение изобары Вант-Гоффа для бинарного раствора запишется в виде:

$$\frac{d \ln K_{21}}{dT} = \frac{\Delta H_{21}^0}{RT^2} \quad (1.88)$$

Подставим в (1.88) значение K_{21} из (1.87) с учетом (1.84):

$$\frac{d \ln K_{21}}{dT} = \frac{d \ln K_2}{dT} - \frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{\Delta H_2^0}{RT^2} - \frac{\Delta H_1^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_{21}^0}{RT^2} \quad (1.89)$$

Откуда следует

$$\Delta H_{21}^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad (1.90)$$

т.е. изменение энтальпии процесса адсорбции есть разница изменения энтальпии компонентов раствора, но тогда и характер зависимости константы равновесия определяется разностью теплот адсорбции компонентов.

Если адсорбция компонентов не сопровождается химическими превращениями, т.е. $\Delta H_i^0 < 0$, то возможны два случая:

1) При $\Delta H_2^0 < \Delta H_1^0$ $\frac{d \ln K_{21}}{dT} < 0$, тогда повышение температуры ведет к десорбции.

2) При $\Delta H_2^0 > \Delta H_1^0$ $\frac{d \ln K_{21}}{dT} > 0$, тогда повышение температуры ведет к увеличению адсорбции.

Таким образом, при адсорбции из растворов изменение температуры может привести как к увеличению, так и к уменьшению адсорбции. Из этого следует, что изменение температуры может служить методом изменения селективности извлечения целевого компонента из раствора адсорбционным способом.

Действительно, при уменьшении величины K_p следует ожидать падения значений N_{2S} , A_2 , и Γ_2 , но соответственно возрастут величины N_{1S} , A_1 и Γ_1 , поскольку

$$\left. \begin{aligned} N_{1S} &= 1 - N_{2S}; \\ A_1 &= \frac{n_S N_{1P}}{1 + (K_p - 1) N_{2P}}, \\ \Gamma_2 &= -\Gamma_1. \end{aligned} \right\} \quad (1.91)$$

а

Интегрирование уравнения изобары Вант-Гоффа (1.84) при допущении о неизменности величины ΔH_{21} в изучаемом интервале температур дает возможность графического вычисления величины теплоты адсорбции:

$$\ln K_{21} = -\frac{\Delta H_{21}^0}{RT^2} + c_2, \quad (1.92)$$

где c_2 – постоянная интегрирования.

Тангенс угла наклона прямой $\ln K_{21} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис.1.6) определяет величину ΔH_{21}^0 как

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_{21}^0}{R}. \quad (1.93)$$

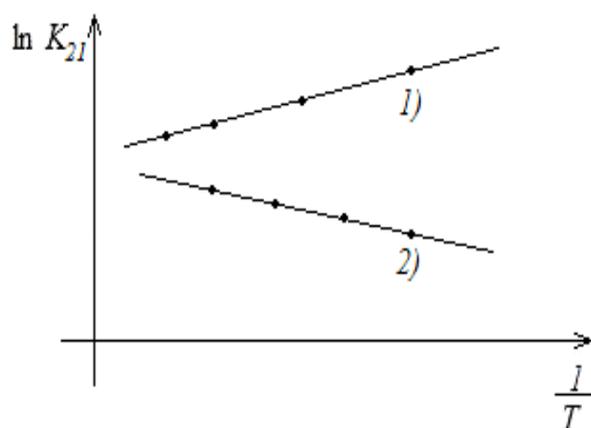


Рис. 1.6. Зависимость константы адсорбционного равновесия от температуры

1) $\Delta H_2^0 < \Delta H_1^0$, 2) $\Delta H_2^0 > \Delta H_1^0$

Практическое применение термодинамических методов определения термодинамических потенциалов адсорбции из растворов затруднено необходимостью знания термодинамических активностей компонентов в растворе и в адсорбционном слое или коэффициентов активности. Поэтому на практике вместо K_{21} используют чаще K_p . В этом случае получают оценочные характеристики, которых зачастую бывает достаточно для инженерных расчетов.

Следует отметить, что понимание того факта, что состояние вещества отражается его термодинамической активностью, определяет понимание возможности управлять адсорбционным процессом целенаправленно воздействуя на активности компонентов. Однако это – тема отдельного исследования.

Термодинамический подход к изучению адсорбции – мощный метод познания этого явления. Однако далеко не единственный. Существуют и многие другие подходы, которые можно очень грубо охарактеризовать как «модельные». Термодинамические методы абстрагируются от индивидуальных свойств вещества и механизмов процессов, приводящих к тому или иному состоянию адсорбционной системы. Модельные методы, напротив, описывают ход событий, исходя из физических свойств частиц, образуя-

щих систему и моделируя динамические процессы взаимодействия этих частиц. К сожалению, модели растворов и особенно водных растворов электролитов пока не настолько адекватны, чтобы количественно описать свойства таких систем [13].

1.5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА НА СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ И АДсорбЦИЮ

Электролитическая диссоциация представляет собой явление распада молекулы растворенного вещества на несколько частиц (как минимум на две), имеющих положительный и отрицательный заряд, кратный по величине заряду электрона. М. Фарадей назвал образующиеся положительно заряженные частицы катионами, а отрицательные – анионами. По способности проводить электрический ток такие растворы названы растворами электролитов. Понятие электролитической диссоциации ввел С. Аррениус в 1887 г. За создание теории электролитической диссоциации С. Аррениус удостоен в 1903 г. Нобелевской премии по химии.

Электролитической диссоциации при растворении и расплавлении подвержены ионные кристаллы, что дает повод рассматривать такие кристаллы как гигантскую полимерную молекулу. Частичной электролитической диссоциации подвержены некоторые растворители, в частности – вода.

Причины электролитической диссоциации обусловлены природой растворителя и растворенного вещества. С термодинамической точки зрения эти причины могут быть условно разделены на 2 вида: первый – энергетический (энтальпийный), второй – структурный (энтальпийный). Способность вещества ослаблять внешнее электростатическое поле определяется величиной диэлектрической проницаемости – ϵ , которая в большей степени обусловлена полярностью молекул. Молекулы в целом электрически нейтральны, но несимметричное распределение электрических зарядов по ее объему, вызванное строением молекулы или индуцированием внешним электрическим полем приводит к поляризации молекул. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью ослабляют ионную химическую, провоцируя разрыв молекулы на ионы в результате теплового движения. Происходит **диссоциация** молекул в растворе. С другой стороны, молекулы растворителя реагируют с образовавшимися ионами. Происходит **сольватация** растворенного вещества. Баланс энтальпий сольватации и диссоциации способствует или препятствует электролитической диссоциации. Величина электролитической проницаемости для воды – $\epsilon_{H_2O} = 78,3 (T = 298 K)$, перхлорэтлена – $\epsilon_{C_2Cl_4} = 2,2 (T = 293 K)$.

Другими словами: вода ослабляет ионную химическую связь почти в 80 раз, а перхлорэтилен – только в 2 раза. Отсюда следует ожидать, что

электролитическая диссоциация в воде в несколько десятков раз вероятнее, чем в перхлорэтилене.

Структурный фактор электролитической диссоциации в растворах заключается в изменении энтропии всей системы при образовании раствора. Увеличение числа частиц в растворе за счет электролитической диссоциации, безусловно ведет к увеличению энтропии. Сольватация как процесс образования структур в растворе уменьшает энтропию системы. С другой стороны, растворитель, особенно если он полярный, например вода, обладает своей собственной жесткой структурой. Попадание в воду любых других молекул или ионов приводит к разрушению структуры растворителя, что сопровождается увеличением энтропии системы.

Итоговые результаты всех перечисленных факторов (и многих других) характеризуют собственно процесс растворения и, возможно, сопровождающую его электролитическую диссоциацию.

Вода – полярная, сильноассоциированная жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью. Поэтому в ней хорошо растворяются и диссоциируют многие соединения с ионной связью. Перхлорэтилен – неполярная, слабоассоциированная жидкость с малой диэлектрической проницаемостью. Растворение в перхлорэтилене не сопровождается электролитической диссоциацией.

Проявление различных факторов как правило изменяется при изменении условий существования растворов. Так, например, в разбавленных водных растворах ПАВ превалирует энтальпийный фактор, при увеличении концентрации – энтропийный, причем таким образом, что в результате т.н. гидрофобного эффекта может произойти самоассоциация растворенных молекул ПАВ в мицеллы.

Многообразие различных взаимодействий в водных растворах электролитов сильно усложняет описание свойств таких систем. Поэтому количественной теории растворов электролитов, кроме случая предельно разбавленных растворов, до настоящего времени не создано.

Способность вещества при растворении в данном растворителе диссоциировать на ионы характеризуется степенью электролитической диссоциации – α (или просто степенью диссоциации).

$$\alpha = \frac{\text{количество диссоциировавших молекул}}{\text{исходное количество молекул}} \quad (1.94)$$

По величине степени диссоциации растворы делятся на три группы:

- 1) $\alpha = 0$ – растворы неэлектролитов;
- 2) $0 < \alpha < 1$ – растворы слабых электролитов;
- 3) $\alpha = 1$ – растворы сильных электролитов.

Растворы ПАВ в воде обычно относят к сильным электролитам. Однако не для всех ПАВ это справедливо, кроме того, в состоянии адсорбционных слоев или в составе мицелл создаются условия для неполной диссо-

циации молекул ПАВ. Необходимы тщательные эксперименты для окончательного решения этого вопроса [2].

Электролитическая диссоциация (1 – 1 электролитов)



как всякий процесс в равновесном состоянии подчиняется законам термодинамики.

Тогда константа равновесия электролитической диссоциации (или просто константа диссоциации) выразится соотношением:

$$K_{PD} = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{KA}}, \quad (1.96)$$

где a_i – термодинамические активности участников реакции диссоциации.

Если c – молярная концентрация электролита (слабого), γ_{\pm} – т.н. среднеионный коэффициент активности, γ_{KA} – коэффициент активности молекулярной формы электролита, то константу диссоциации можно выразить через степень диссоциации

$$K_{PD} = \frac{c\alpha^2\gamma_{\pm}^2}{1 - \alpha\gamma_{KA}}. \quad (1.97)$$

Пренебрегая отклонениями от идеальности, что более или менее верно для разбавленных растворов, можно записать

$$K_{PD} \approx \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (1.98)$$

Формула (1.98) является математической записью закона разведения *Оствальда* в соответствии с которым:

1) В бесконечно разбавленных растворах происходит полная диссоциация $c \rightarrow 0$; $\alpha \rightarrow 1$;

2) При увеличении концентрации степень диссоциации слабого электролита падает.

Электролитическая диссоциация в растворах ПАВ приводит к появлению нескольких ионов. Возникают вопросы: как это влияет на адсорбцию? Какие частицы адсорбируются лучше?

Если ПАВ – сильный электролит, то картина получается относительно простая. Молекулярная форма в растворе отсутствует. Для 1 – 1 электролитов в растворе имеются только 2 вида ионов, причем поверхностной активностью обладает только один ион, по знаку которого ПАВ относят к анионактивным или катионактивным. Второй ион – противоион поверхностно неактивен и имеет простейшее строение.

В случае ПАВ слабого электролита в растворе присутствуют как минимум 3 частицы: молекулярная форма, поверхностно-активный ион и

противоион. Поверхностно-активными свойствами может обладать и молекулярная форма, причем очень часто ионная форма адсорбируется слабее. Помимо конкуренции этих двух форм ПАВ на адсорбционное равновесие может сильно влиять рН раствора.

Действительно, если диссоциирует слабый электролит – кислота



то концентрация поверхностно-активных форм:

$$c = c_{HA} + c_{A^-}. \quad (1.100)$$

Из выражения для константы диссоциации, заменяя активности концентрациями для разбавленного раствора, получаем:

$$c_{A^-} \approx \frac{K_{PD} \cdot c_{HA}}{c_{H^+}}. \quad (1.101)$$

Подставим в (1.100), откуда

$$c_{HA} = \frac{c}{1 + \frac{K_{PD}}{c_{H^+}}}. \quad (1.102)$$

Если превалирует адсорбция молекулярной формы, то увеличение рН раствора (уменьшение c_{H^+}) приведет к уменьшению концентрации поверхностно-активной формы, т.е. к снижению адсорбции на фоне увеличения степени диссоциации и растворимости ПАВ.

Аналогично концентрация молекулярной формы поверхностно-активного основания



$$c_{ROH} = \frac{c}{1 + K_D/c_{OH^-}}. \quad (1.104)$$

С увеличением рН (увеличением c_{OH^-}) степень диссоциации и растворимость ROH снижается, но растет концентрация молекулярной формы c_{ROH} , а значит, растет и адсорбция.

1.6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА АДСОРБИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА

Для расчета количества адсорбированного вещества на подвижных границах раздела фаз, например, на поверхности раздела жидкость-газ или жидкость-жидкость используется метод определения изменения межфазового натяжения и расчет проводится по приведенному выше уравнению изотермы адсорбции Гиббса. Это уравнение справедливо для любой границы раздела фаз, в том числе и для границы жидкость-твердое тело, но,

поскольку измерить непосредственно межфазовое натяжение и его изменение на этой границе не представляется возможным, то приходится проводить измерения концентрации растворенного вещества до и после адсорбции на твердом адсорбенте каким-либо методом физико-химического анализа, либо определять непосредственно количество занятых активных мест на поверхности.

Наиболее часто при изучении адсорбции ПАВ на твердых адсорбентах используются методы: интерферометрический (как для ионогенных, так и для неионогенных веществ), кондуктометрический (для ионогенных ПАВ), ИК-спектроскопический (как правило для неводных растворов), радиоактивной метки, химический (метод определения характеристических групп), потенциометрический (можно определять количество активных групп как на поверхности адсорбента, так и в растворе).

При измерении концентрации растворенного вещества до и после адсорбции на твердом адсорбенте расчет количества адсорбата проводят как

$$A = \frac{\Delta C \cdot V}{m}, \quad (1.105)$$

где A – адсорбция, выраженная как моль/кг, ΔC – изменение концентрации раствора (моль/м³) в объеме V (м³), m – масса адсорбента, кг. Если известна удельная поверхность адсорбента, то адсорбцию выражают как моль/м².

Часто ΔC рассчитывается как малая разность больших величин, в связи с чем, получается большая погрешность определения адсорбции.

В нашу задачу не входит подробное рассмотрение методик определения адсорбции, поскольку это не практическое пособие, отметим только, что наиболее доступным является достаточно точный интерферометрический метод, ИК-спектроскопический метод применим только для неводных систем, а метод радиоактивной метки требует специальной аппаратуры и знания методов работы с радиоактивными веществами.

1.7. ПРИМЕР РАСЧЕТА ПРЕДЕЛА АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА

В качестве примера покажем расчет параметров молекул в адсорбционном слое додецилсульфата натрия при 20°C по результатам определения поверхностного натяжения растворов [21].

Вариант 1. Для нахождения максимальной адсорбции воспользуемся уравнением изотермы Гиббса (в форме уравнения 1.34).

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \approx -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}.$$

Изотерма адсорбции Гиббса, при выражении концентрации в молярных единицах, строго соблюдается при бесконечном разбавлении как раствора, так и адсорбционного слоя, так как использование концентрации растворов вместо активностей не учитывает межмолекулярного взаимодействия.

При расчете адсорбции по уравнению Гиббса необходимо строить касательные к изотерме поверхностного натяжения. Для такой обработки изотермы желательно построить график на миллиметровой бумаге формата не менее чем А4. Построение касательных необходимо проводить с соблюдением соответствующего правила.

На рис.1.7 приведен пример построения касательной. Вблизи предполагаемой точки, соответствующей выбранной концентрации, проводим две параллельные хорды. Через их середину строим нормально прямую до пересечения с изотермой. Через полученную точку строим линию, параллельную хордам до пересечения с осью ординат. Затем из точки касания этой линии с изотермой проводим линию параллельную оси абсцисс. Полученный на оси ординат отрезок, обозначенный как $A = \Delta\sigma$, используем для расчета величины адсорбции.

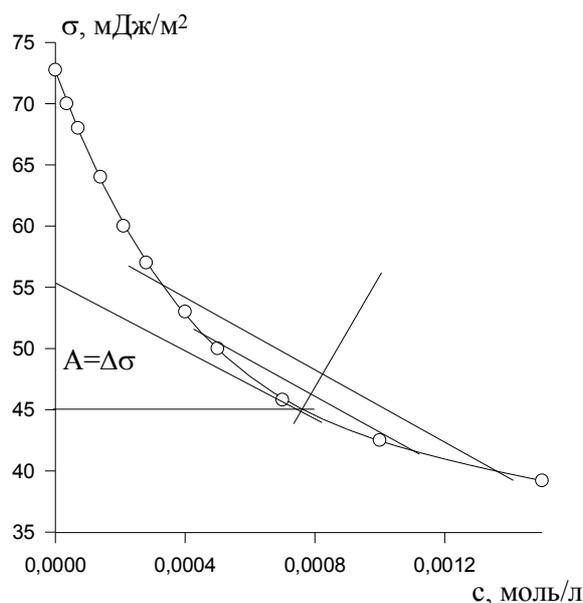


Рис.1.7. Начальный участок изотермы поверхностного натяжения растворов додецилсульфата натрия при 20°C

Поскольку в этом случае $\Delta c \approx c$, расчет проводим как $\Gamma = \Delta\sigma/RT$. В приведенном примере при концентрации $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л адсорбция составила $4,05$ моль/м². Проводим расчет поверхностной активности для различных концентраций, причем не обязательно только тех, которые соответствуют экспериментальным точкам. Можно взять любую точку на изотерме.

Пример рассчитанной изотермы адсорбции приведен на рис. 1.8.

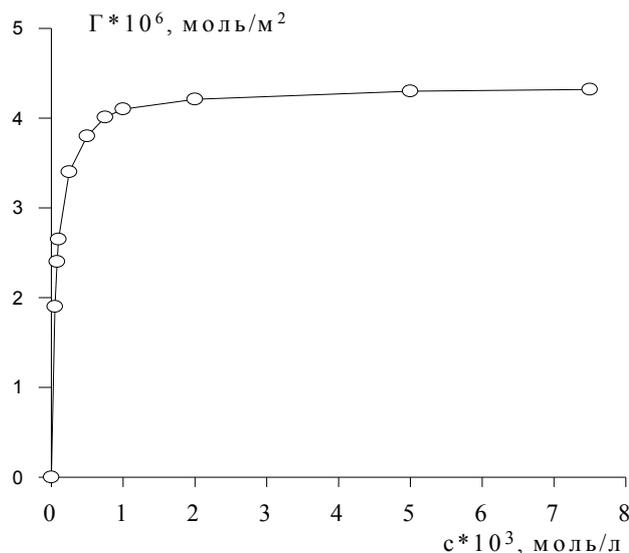


Рис. 1.8. Изотерма адсорбции додецилсульфата натрия на поверхности раствор - воздух

Для нахождения величины максимальной адсорбции используем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_m \frac{Kc}{1 + Kc}$, где Γ_m – предел адсорбции, K – константа равновесия адсорбции, Γ – адсорбция при равновесной концентрации раствора c . Пример полученной изотермы в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m Kc}$ приведен на рис. 1.9.

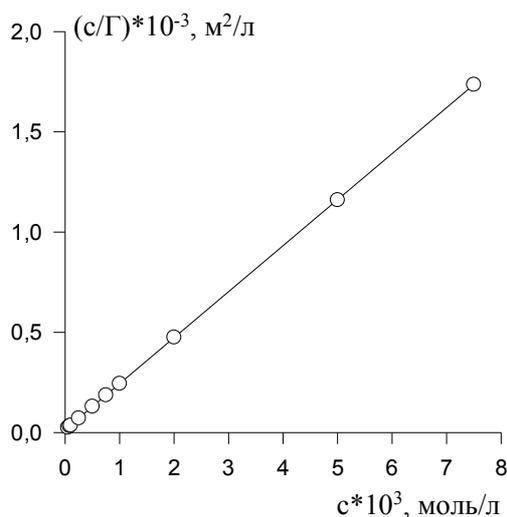


Рис.1.9. Изотерма адсорбции додецилсульфата натрия в линейных координатах уравнения Ленгмюра

Можно видеть, что экспериментальные данные хорошо описываются линейной зависимостью. Это свидетельствует о том, что в выбранной об-

ласти концентраций уравнение Ленгмюра можно использовать для описания экспериментальных данных.

В связи с тем, что отрезок, отсекаемый на оси ординат, оказывается очень маленьким, полученную зависимость следует обработать по методу наименьших квадратов. Для описания линейной зависимости, не проходящей через начало координат, типа $y=a+bx$, используют уравнения

$$a = \frac{\sum x^2 - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}; \quad (1.106)$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}. \quad (1.107)$$

Учитывая уравнение (1.107), уравнение (1.106) можем записать как

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n}. \quad (1.108)$$

В рассматриваемом примере $x = c$, $y = c/\Gamma$, $a = 1/\Gamma_m K$, $b = 1/\Gamma_m$.

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{5 \cdot 1,4132 - 4,986}{5 \cdot 5,8745 \cdot 10^{-6} - 20,25 \cdot 10^{-6}} = 0,228 \cdot 10^6.$$

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n} = \frac{1,108 \cdot 10^3 - 0,228 \cdot 10^6 \cdot 4,5 \cdot 10^{-3}}{5} = 16,4.$$

Для расчета по методу наименьших квадратов достаточно использовать значения 5 точек.

Таблица 1.2

Данные для расчета предела адсорбции

№ п/п	x	y	xy	x^2
	c , моль/л	c/Γ , л/м ²	c^2/Γ	c^2 , (моль/л) ²
1	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,72 \cdot 10^2$	0,0182	$0,0625 \cdot 10^{-6}$
2	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^2$	0,065	$0,25 \cdot 10^{-6}$
3	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^2$	0,14	$0,562 \cdot 10^{-6}$
4	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^2$	0,24	$1 \cdot 10^{-6}$
5	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^2$	0,95	$4 \cdot 10^{-6}$
	$\sum x$	$\sum y$	$\sum xy$	$\sum x^2$
	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$11,08 \cdot 10^2$	1,4132	$5,8745 \cdot 10^{-6}$
	$(\sum x)^2$	$\sum x \sum y$		
	$20,25 \cdot 10^{-6}$	4,986		

$$\Gamma_m = 4,385 \cdot 10^{-6}, \text{ моль/м}^2; K = 1,3902 \cdot 10^4, \text{ л/моль.}$$

Далее рассчитываем параметры молекул в адсорбционном слое.

Надо отметить, что изложенный выше способ обработки изотермы

поверхностного натяжения для расчета предела адсорбции и затем параметров молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое наиболее сложный и требующий наибольшего внимания и точности при графическом дифференцировании.

Вариант 2. По углу наклона линейного участка изотермы поверхностного натяжения, построенной в полулогарифмических координатах, пример которой приведен на рис. 1.10, можно рассчитать максимальную величину адсорбции также по уравнению Гиббса, так как $\Gamma = -\frac{d\sigma}{d \ln c} \frac{1}{RT} = \text{const.}$

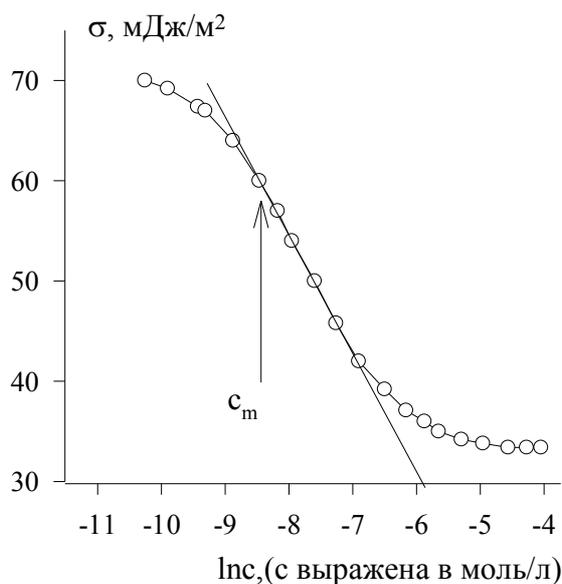


Рис. 1.10. Изотерма поверхностного натяжения растворов додецилсульфата натрия при 20°C

Для расчета используются только те точки, которые лежат на линейном участке изотермы (рис.1.10). Их должно быть не менее четырех, что позволит провести прямую линию через них и достаточно точно определить тангенс угла наклона. При наличии на линейном участке 5 и более экспериментальных точек можно провести обработку зависимости методом наименьших квадратов.

В рассматриваемом примере найденная таким образом величина составила $\Gamma_m = 4,35 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Разница с найденной величиной по уравнениям Гиббса и Ленгмюра составила $3,5 \cdot 10^{-8}$ моль/м² или 0,8 %, что указывает на хорошее совпадение результатов определения предела адсорбции двумя методами. Недостаток второго варианта расчета заключается в невозможности определения константы равновесия процесса адсорбции.

Вариант 3. Расчет предельной величины адсорбции и константы равновесия процесса адсорбции можно проводить с использованием уравнения Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_c = RT\Gamma_m \ln(1+Kc), \quad (1.109).$$

где σ_0 , σ_c – поверхностное натяжение воды и раствора с концентрацией c .

Пример линейной зависимости $\Delta\sigma$ – разности поверхностных натяжений в области достаточно концентрированных растворов, выше c_m – концентрации насыщения адсорбционного слоя, приведен на рис.1.11.

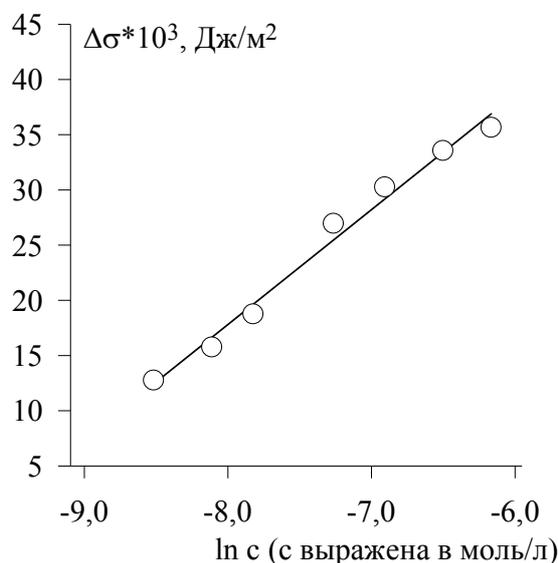


Рис.1.11. Изотерма поверхностного натяжения додецилсульфата натрия в координатах уравнения Шишковского

Для нахождения максимальной адсорбции Γ_m требуется определить отрезок, отсекаемый линейной зависимостью на оси ординат при $\ln c = 0$, а для нахождения константы равновесия процесса адсорбции – тангенс угла наклона линейной зависимости. Поскольку экстраполяция к значению $\ln c = 0$ может привести к значительной погрешности, экспериментальные данные следует обработать по методу наименьших квадратов, как показано выше для линейной зависимости, не проходящей через начало координат. Найденные этим методом значения составили

$$\Gamma_m = 4,354 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2, K = 1,556 \cdot 10^4 \text{ л/моль.}$$

Проверка найденных значений состоит в расчете поверхностного натяжения по уравнению Шишковского с найденными константами и сравнения рассчитанных величин с экспериментальными данными.

Проведем расчет поверхностного натяжения раствора додецилсульфата натрия, например, при концентрации 0,001 моль/л и температуре 20°C

$$\begin{aligned} \sigma_0 - \sigma &= RT \Gamma_m \ln(1 + Kc) = 8,314 \cdot 293 \cdot 4,354 \cdot 10^{-6} \ln(1 + 1,556 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3}) = \\ &= 29,76 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2. \\ \sigma &= (72,75 - 29,76) \cdot 10^{-3} = 42,99 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2. \end{aligned}$$

Табличное значение поверхностного натяжения при этой концентрации составляет $42,7 \text{ Дж/м}^2$. Разность между рассчитанным и экспериментальными значениями лежит в пределах погрешности эксперимента, что означает, что константы уравнения Шишковского найдены корректно.

Расчет параметров молекул додецилсульфата натрия в насыщенном адсорбционном слое.

Площадь молекулы находим по уравнению

$$\omega = 1/\Gamma_{\max} N_A = 1/4,354 \cdot 10^{-6} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 38,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекула} .$$

Толщину адсорбционного слоя (длину молекулы) находим по уравнению

$$\delta = \frac{M}{A_0 N_A \rho} = \frac{M \Gamma_m}{\rho}$$

с учетом того, что плотность ПАВ составляет $\rho = 0,898 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$. Молекулярная масса додецилсульфата натрия $M = 288 \text{ г/моль}$.

$$\delta = \frac{M}{A_0 N_A \rho} = \frac{M \Gamma_m}{\rho} = 288 \cdot 4,354 \cdot 10^{-6} / 0,898 \cdot 10^6 = 13,96 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

ГЛАВА 2. АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ЖИДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

2.1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ПАВ и АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРА

В этой главе мы рассмотрим закономерности формирования адсорбционных слоев на поверхности водных растворов ПАВ с воздухом и с углеводородной жидкостью. Строго говоря, равновесное состояние межфазной границы раствор-воздух должно изучаться в условиях, когда над поверхностью жидкой фазы сформирован слой насыщенного пара растворителя, а не воздух.

Любая поверхность раздела фаз характеризуется удельной избыточной свободной поверхностной энергией. Эта избыточная свободная энергия зависит от двух величин, а именно от величины поверхности и поверхностного натяжения, что выражается как

$$G = \sigma s, \quad (2.1)$$

где G - свободная энергия Гиббса, σ - поверхностное натяжение - удельная свободная поверхностная энергия, s - площадь поверхности раздела фаз.

Поверхностно-активное вещество стремится на границу раздела фаз, формирует там ненасыщенный или насыщенный адсорбционный слой подобный тонкой пленке углеводорода, у которой поверхностное натяжение меньше, чем поверхностное натяжение воды. Именно поэтому такие вещества и называют поверхностно-активными. Схематичный пример адсорбционного слоя ПАВ на поверхности водного раствора приведен на рис.2.1.

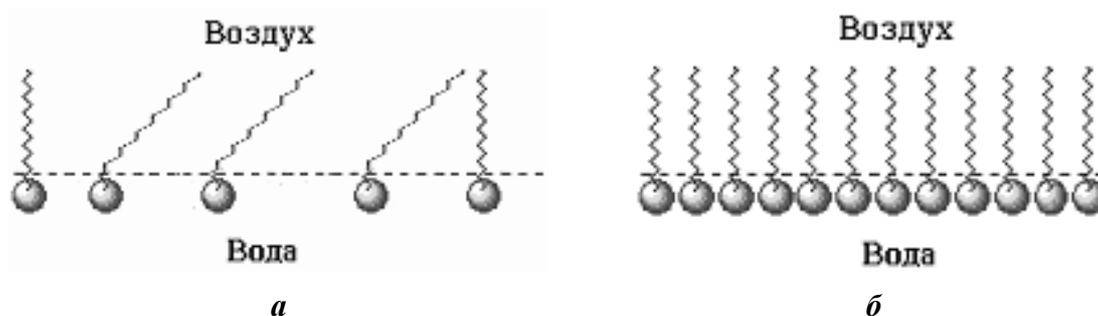


Рис.2.1. Ненасыщенный (а) и насыщенный адсорбционный слой ПАВ на поверхности водного раствора

Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое такова, что полярная группа обращена в сторону воды и погружена в нее на такое расстояние, что в воде будут располагаться и две метиленовые группы.

Остальная часть углеводородного или фторуглеродного радикала будет находиться в неполярной среде. Если водный раствор граничит с воздухом, то часть углеводородного или фторуглеродного радикала находится в воздухе, если раствор граничит с жидким углеводородом, то в углеводороде. Именно такая ориентация и показана на рис.2.1.

В качестве характеристики ПАВ используется понятие поверхностной активности $j = \partial\sigma/\partial c$, т.е. способность данного ПАВ понижать поверхностное натяжение воды. Ненасыщенный адсорбционный слой подобен двумерному газу, а насыщенный - двумерной жидкости. В области концентраций растворов до насыщения адсорбционного слоя поверхностное натяжение будет постепенно снижаться вплоть до величины, наименьшего поверхностного натяжения, характерной для данного вида ПАВ.

Понимание адсорбционных явлений имеет чрезвычайно важное значение, так как они лежат в основе многих процессов, протекающих на границе раздела фаз, например, отмывания загрязнений, модификации текстильных материалов и т.д., а в конечном итоге и в основе всех коллоидно-химических процессов, протекающих с использованием растворов ПАВ. На рис. 2.2 приведена изотерма поверхностного натяжения водного раствора коллоидно-химически чистого додецилсульфата натрия, использованного нами в качестве стандартного вещества.

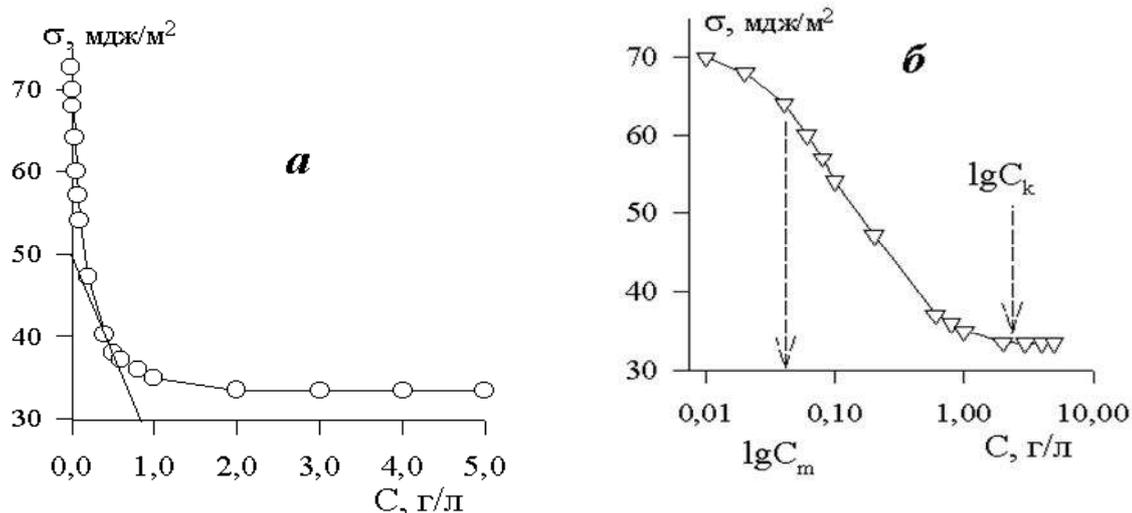


Рис.2.2. Изотерма поверхностного натяжения растворов додецилсульфата натрия при 20°C: а – классическая изотерма; б – полулогарифмическая зависимость

После определения поверхностной активности была рассчитана адсорбция при различных концентрациях растворов на поверхности водный раствор – воздух по уравнению Гиббса. Как было показано выше (глава 1), это уравнение при низких концентрациях растворов имеет вид

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \frac{c}{iRT}, \quad (2.2)$$

где I – изотонический коэффициент, отражающий способность ПАВ к электролитической диссоциации. $i = 2$ для ионогенных ПАВ типа 1-1 электролитов и $i = 1$ для неионогенных веществ.

На рис.2.3 приведена изотерма адсорбции додецилсульфата натрия, рассчитанная по уравнению Гиббса, после нахождения поверхностной активности графическим методом.

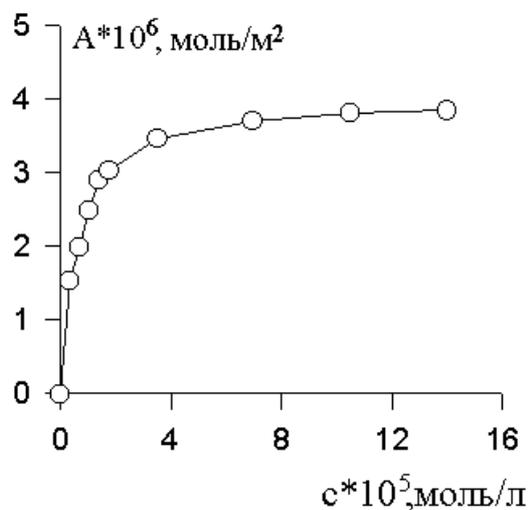


Рис. 2.3. Изотерма адсорбции додецилсульфата натрия на поверхности раствор–воздух

Для определения предела адсорбции ПАВ и последующего расчета параметров молекул в насыщенном адсорбционном слое использовали уравнение Ленгмюра в линейной форме

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m K C} \quad 3)$$

На рис.2.4 приведена изотерма адсорбции додецилсульфата натрия, рассчитанная по уравнению Ленгмюра.

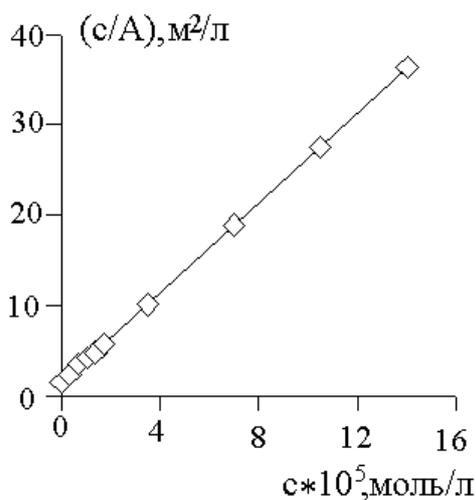


Рис. 2.4. Изотерма адсорбции додецилсульфата натрия на поверхности раствор–воздух в линейных координатах уравнения Ленгмюра

Обработку линейной зависимости проводили на ПЭВМ.

После нахождения предела адсорбции рассчитывали площадь молекул ДДС натрия в насыщенном адсорбционном слое обычным путем. Найденные параметры молекул додецилсульфата натрия составили: наименьшее поверхностное натяжение $\sigma_m=36,2$ мДж/м²; критическая концентрация мицеллообразования $c_{кр} = 8,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; площадь молекулы в насыщенном адсорбционном слое $A_0=39,9 \cdot 10^{-20}$ м²/молекула.

Найденные значения хорошо согласуются с приведенными в литературе данными [1], что свидетельствует о корректности использованных нами методик исследования растворов ПАВ.

2.1.1. Зависимость поверхностного натяжения растворов от строения молекул ПАВ

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ ЧИСЛА МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП В УГЛЕВОДОРОДНОМ РАДИКАЛЕ МОЛЕКУЛ ПАВ

Увеличение числа метиленовых групп в молекулах поверхностно – активных веществ приводит к росту поверхностной активности. Эта зависимость при $c \rightarrow 0$ описывается уравнениями [2]

$$j = j_0 e^{(-\Delta W_1/RT) n_{CH_2}} \quad (2.4)$$

или

$$\ln j = \ln \frac{\Delta S}{R} - \left(\frac{\Delta W_1}{RT} \right) n_{CH_2}, \quad (2.5)$$

где j_0 – поверхностная активность одного моля полярных групп ПАВ, ΔW_1 – работа перехода одного моля метиленовых групп ПАВ из раствора в адсорбционный слой в равновесных условиях, n_{CH_2} – количество метиленовых групп в молекулах ПАВ.

Зависимость наименьшего поверхностного натяжения от числа атомов углерода в гидрофобном радикале ионогенных ПАВ обычно проходит через минимум при количестве метиленовых групп 12...14. Пример такой зависимости для алкилбензолсульфонатов при температуре 25 °С приведен на рис.2.5. Следует отметить, что большинство потребительских свойств растворов ПАВ, таких как моющее действие, биологическая разлагаемость, пенообразующая способность и др., также проходит через экстремум при таком значении числа атомов углерода в гидрофобной цепочке [3]. Связано это в первую очередь с тем, что температура точки Крафта (температура растворимости) у веществ с количеством атомов углерода в гидрофобной цепочке, равным 14 и выше составляет более 25 °С, поэтому их раствори-

мость в воде с комнатной температурой ограничена и насыщения адсорбционных слоев у таких ПАВ при температуре 25°C не достигается.

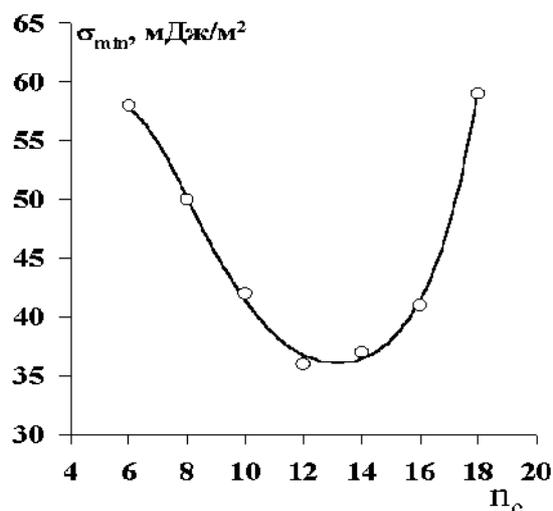


Рис.2.5. Влияние количества метиленовых групп в молекулах алкилбензолсульфонатов на минимальное поверхностное натяжение растворов

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ СТЕПЕНИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ И СЛОЖНЫХ ПАВ

Поверхностное натяжение растворов ПАВ зависит как от длины углеводородного радикала, так и от природы полярной группы. Имеются сведения, что при изменении длины оксиэтиленовой цепочки неионогенных ПАВ наименьшее поверхностное натяжение проходит через минимум [4]. У сульфатированных неионогенных ПАВ наименьшее поверхностное натяжение увеличивается с ростом степени оксиэтилирования, т.е. по мере увеличения их гидрофильности [5]. Пример такой зависимости приведен на рис. 2.6.

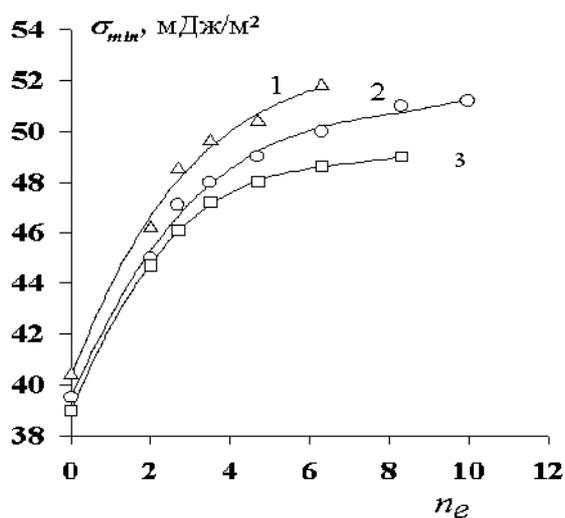


Рис.2.6. Зависимость минимального поверхностного натяжения растворов сульфатированных неионогенных ПАВ от числа оксиэтиленовых групп ПАВ: 1- NH₄СДС; 2- Na-СОП; 3- Na-СДС

Можно отметить, что в отличие от растворимости, когда введение первых двух групп оксида этилена не влияет существенно на температуру растворения ПАВ, наименьшее поверхностное натяжение существенно повышается при увеличении числа оксиэтиленовых групп в молекулах как сульфатированных алкилсульфатов (СДС), так и алкилфенолов (СОП). Такое влияние, возможно, связано с лиофилизацией поверхностного адсорбционного слоя и с увеличением площади молекул в насыщенном адсорбционном слое.

Из приведенных на рис. 2.6 данных видно, что натриевые соли снижают поверхностное натяжение воды сильнее, чем аммонийные и поэтому должны быть более предпочтительны при разработке композиций моющих и смачивающих веществ.

Сульфатирование неионогенных ПАВ позволяет получить новый класс веществ [5], способных растворяться как в холодной, так и в горячей воде и устойчивых в водных растворах в присутствии существенного количества солей. Обычно сульфатирование проводят до 100 %-ной степени конверсии. Однако можно проводить сульфатирование и до меньших степеней конверсии, получая смеси ПАВ – неионогенного и сульфатированного неионогенного. Изменение степени сульфатирования следует проводить до такой величины, пока не будет достигнута достаточно хорошая растворимость полученной смеси. На рис.2.7 показаны изотермы поверхностного натяжения различных сульфатированных ПАВ со степенью замещения 100 % и с различной степенью сульфатирования.

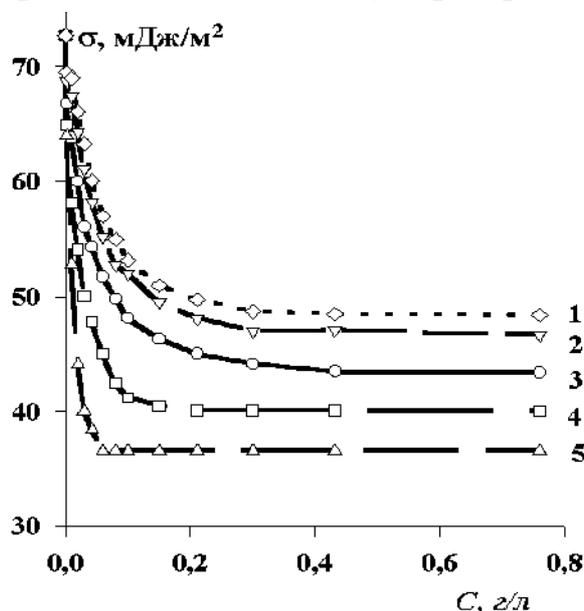


Рис. 2.7. Изотермы поверхностного натяжения растворов сульфатированных ПАВ при 20 °С. ПАВ: 1– СН–22, 2–СН–12А, 3,4,5–СН–6. Степень сульфатирования: 1,2,3 – 100%; 4–37,44; 5 –28,3

Сульфонеол СН–22 имеет степень оксиэтилирования, равную 22; СН–12 содержит 12 остатков оксида этилена; СН–6 – 6 оксиэтиленовых

групп. Видно, что увеличение степени оксиэтилирования сульфэтоксилатов приводит к росту минимального поверхностного натяжения. Уменьшение степени сульфатирования, т.е. снижение гидрофильности ПАВ приводит к меньшим значениям минимального поверхностного натяжения. Это положительное изменение поверхностных свойств сульфатированных ПАВ связано с образованием смесей, обладающих синергетическими свойствами. Поскольку смачивание любых поверхностей происходит тем лучше, чем меньше поверхностное натяжение растворов, то желательно использовать такие ПАВ, у которых наименьшее минимальное поверхностное натяжение. В этой связи целесообразно создавать эффективные смеси ПАВ.

2.1.2. Зависимость поверхностного натяжения от состава смесей ПАВ

Исследования растворов смесей ПАВ показывают, что многие свойства смешанных растворов улучшаются по сравнению с аддитивными величинами. Например, поверхностное натяжение в растворах смесей ПАВ оказывается ниже, чем то значение, которое можно ожидать исходя из аддитивности свойств. Растворы смесей ПАВ не подчиняются правилу аддитивности и компоненты этих смесей обладают свойствами синергизма, т.е. значение какого-либо свойства смешанного раствора превышает величину этого же свойства в бинарных растворах, из которых составлен смешанный.

На рис.2.8 приведены изотермы поверхностного натяжения растворов смесей ПАВ.

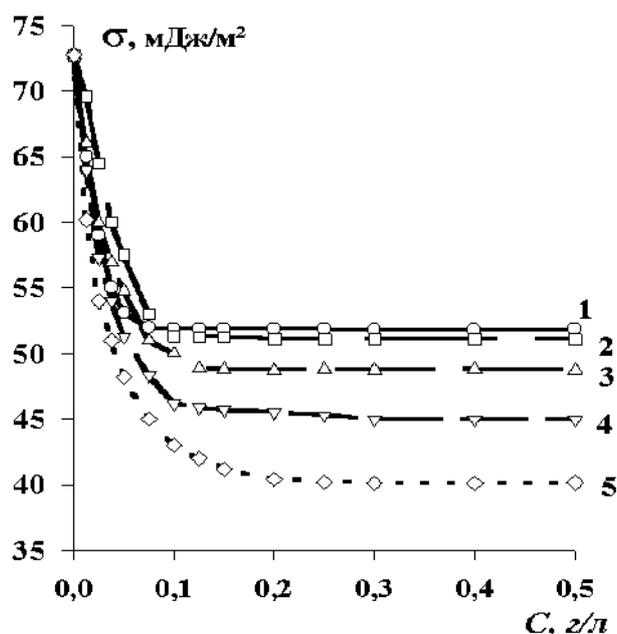


Рис.2.8. Изотермы поверхностного натяжения смесей ПАВ при 20 °С.
Состав смесей неонол-9-12 / синтаф124: 1–100/0; 2–20/80; 3–40/60; 4–80/20; 5–90/10

На рис.2. 9 и 2.10 показаны зависимости наименьшего поверхностного натяжения от состава некоторых смесей исследованных нами ПАВ.

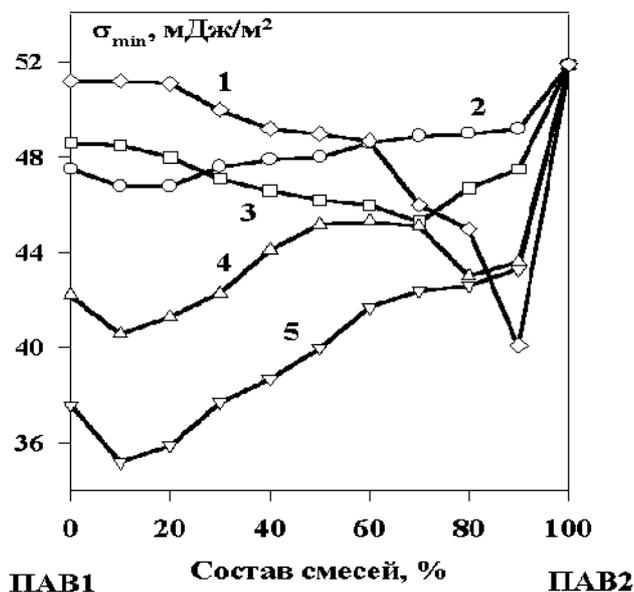


Рис.2.9. Влияние состава смесей фосфорсодержащих ПАВ с неололом НФ-9-12 (ПАВ 2) на минимальное поверхностное натяжение растворов. ПАВ 1: 1-Синтаф 124; 2-Оксифос-Б; 3-фосфоксит-7; 4-ТЭААФ-10-18; 5- ТЭААФ-7-12

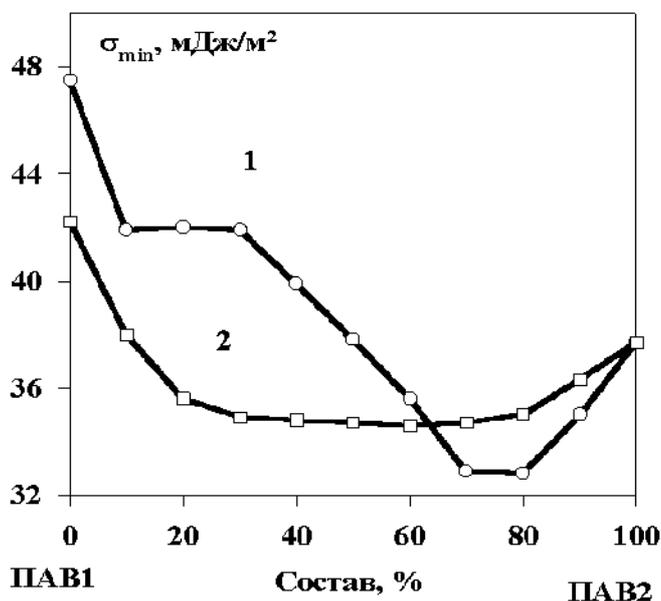


Рис.2.10. Влияние состава смесей ПАВ с неионогенным ПАВ ДС-10 (ПАВ 2) на минимальное поверхностное натяжение растворов. ПАВ1: 1-фосфоксит-7; 2 -ТЭААФ-10-18

Из приведенных на рис. 2.8-2.10 данных можно видеть, что в растворах смесей ПАВ предельное значение поверхностного натяжения уменьшается по сравнению с растворами этих ПАВ, взятых в отдельности. Особенно это четко проявляется в смесях различных по природе ПАВ, на-

пример анионоактивных и неионогенных. В этих смесях синергетический эффект возрастает по мере увеличения содержания неионогенного вещества.

Механизм данного явления связан с тем, что при формировании адсорбционного слоя на поверхности водного раствора с воздухом ионизированные молекулы анионоактивных ПАВ кроме притяжения углеводородных гидрофобных цепочек испытывают электростатическое отталкивание, не позволяющее этим заряженным молекулам создать монослой с предельно плотной упаковкой. В таком адсорбционном слое всегда останется некоторая незанятая углеводородными радикалами часть поверхности.

Введение неионогенных молекул способствует более плотной упаковке адсорбционного слоя, когда молекулы НПАВ располагаются между поверхностно-активными ионами, взаимодействуя с ними за счет сил притяжения углеводородных радикалов и образования водородных связей с атомами кислорода их полярных заряженных групп. Аналогично и введение ионных ПАВ в раствор неионогенных веществ также способствует более плотной упаковке адсорбционного слоя в результате образования совместных сольватов и частичной дегидратации оксиэтиленовых цепочек НПАВ.

При изучении изотерм поверхностного натяжения водных растворов смесей ПАВ, установлено, что эффективность синергетических смесей позволяет получать показатели качества не только больше аддитивного значения, но и превышающие эффективность взятого отдельно наилучшего ПАВ.

Аналогичное влияние состава смесей должно проявляться и при адсорбции на иных поверхностях раздела. Например, адсорбции анионоактивных ПАВ на заряженных отрицательно поверхности волокон хлопка должно способствовать экранирующее действие адсорбированных неионогенных ПАВ, которые снижают электрокинетический потенциал.

Наибольшее снижение поверхностного натяжения происходит в растворах фторуглеродных ПАВ. На рис.2.11 приведены результаты исследования смесей фторуглеродных ПАВ.

Можно видеть, что в растворах смесей анионоактивных фторсодержащих ПАВ, имеющих близкое строение, не проявляется синергизма – растворы исследованных фторуглеродных ПАВ обладают аддитивностью. Приведенные для сравнения результаты исследования смесей сложного углеводородного ПАВ, содержащего две оксиэтиленовые цепочки и анионную фосфорсодержащую группу (оксифоса–Б) с анионоактивным углеводородным серосодержащим веществом – додецилсульфатом натрия проявляет выраженный синергизм при снижении поверхностного натяжения растворов.

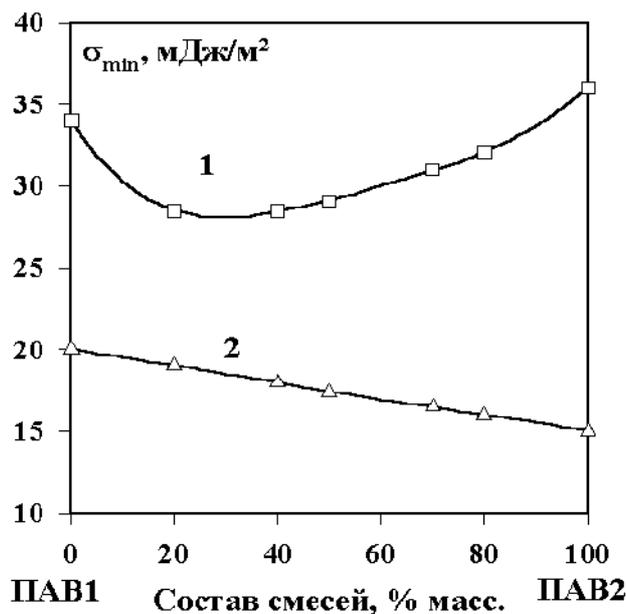


Рис. 2.11. Смесии ПАВ: 1– Оксифос–Б (ПАВ1)/ додецилсульфат натрия (ПАВ2); 2– фторон–301 (ПАВ1) / R_fSO_2ONa (ПАВ2)

Из приведенных на рис.2.9–2.11 данных можно видеть, что наибольший синергизм проявляется в растворах смесей ПАВ, имеющих наибольшие различия в строении молекул, особенно их полярных частей.

Из приведенных на рис.2.12 данных видно, что катионактивное фторсодержащее ПАВ в смесях с катионактивным углеводородным веществом (ЦПХ – цетилпиридиний хлоридом) обладает антагонизмом, т.е. не снижает поверхностного натяжения в растворах по сравнению с аддитивными значениями, а даже несколько их повышает.

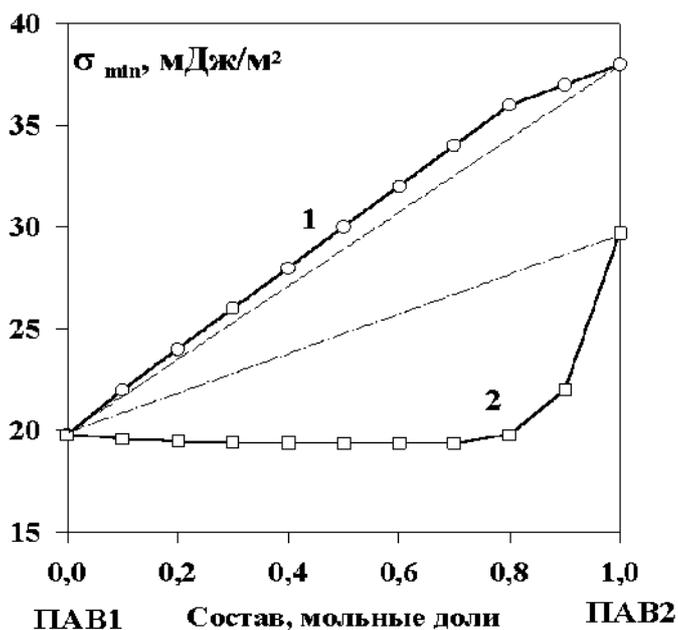
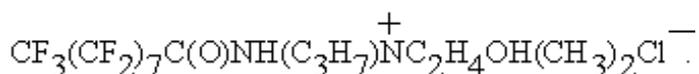


Рис. 2.12. Влияние состава смесей фторсодержащего катионактивного ПАВ (ФЧАС) с углеводородными веществами. 1– ЦТАБ, 2–ОП–8

В смесях с неионогенным углеводородным ПАВ (ОП-8) это фторуглеродное обладает синергетическими свойствами. Формула фторсодержащего катионактивного ПАВ, обозначенного как ФЧАС, имеет вид



Формула анионактивного фторсодержащего ПАВ СФК – моноэтаноаминовой соли фторуглеродной кислоты имеет вид



Как было показано выше, смеси двух катионактивных ПАВ, из которых одно фторуглеродное, а второе углеводородное, обладают антагонизмом, т.е. их поверхностная активность ниже аддитивных значений.

Это возможно в результате проявления пространственных затруднений при формировании смешанных адсорбционных слоев одинаковых по ионогенности ПАВ. В смесях катионактивного фторуглеродного ПАВ с неионогенным и, особенно, с анионактивным углеводородным ПАВ наблюдается синергетический эффект [6].

Максимальная поверхностная активность наблюдается при молярном соотношении 1:1, когда на один поверхностно-активный катион приходится один поверхностно-активный анион. При этом будет формироваться слаборастворимое соединение типа $R_f^+ R_c^-$, обладающее не только высокой поверхностной активностью, но и низким значением критической концентрации мицеллообразования и высокой пенообразующей способностью.

Формирование комплекса катионактивное – анионактивное ПАВ особенно четко прослеживается при определении электрокинетического потенциала поверхности капель эмульсии, стабилизированных смесями этих ПАВ.

Можно видеть из данных, приведенных на рис.2.13-2.14, что наибольшая поверхностная активность, минимальное поверхностное и межфазовое натяжения соответствуют комплексу с нулевым значением электрокинетического потенциала, т.е. проявляются при отсутствии электростатического отталкивания в адсорбционных слоях.

Вместе с тем, имеются сведения [7], что в некоторых случаях в смесях углеводородных ПАВ с фторуглеродными, последние способны формировать отдельную объемную или поверхностную фазу.

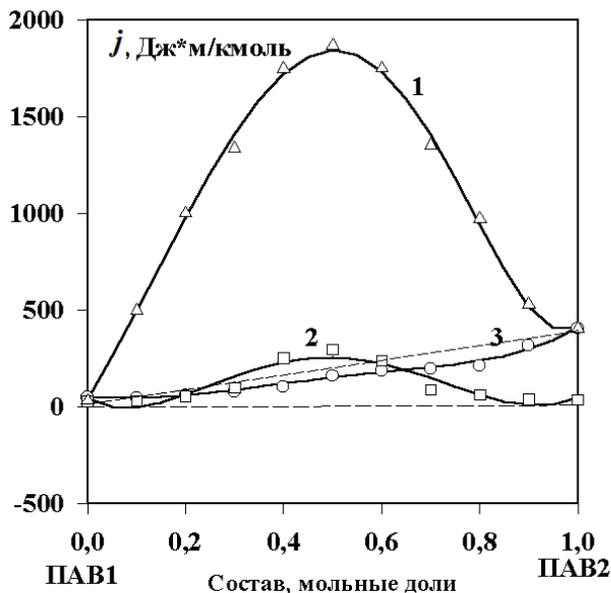


Рис.2.13. Влияние состава смесей фторсодержащих ПАВ с углеводородными на поверхностную активность. Смесии ПАВ: 1–ФЧАС (ПАВ1) –АБС (ПАВ2); 2–СФК (ПАВ1) –ОП-8 (ПАВ2); 3–ФЧАС (ПАВ1) – ЦПХ (ПАВ2)

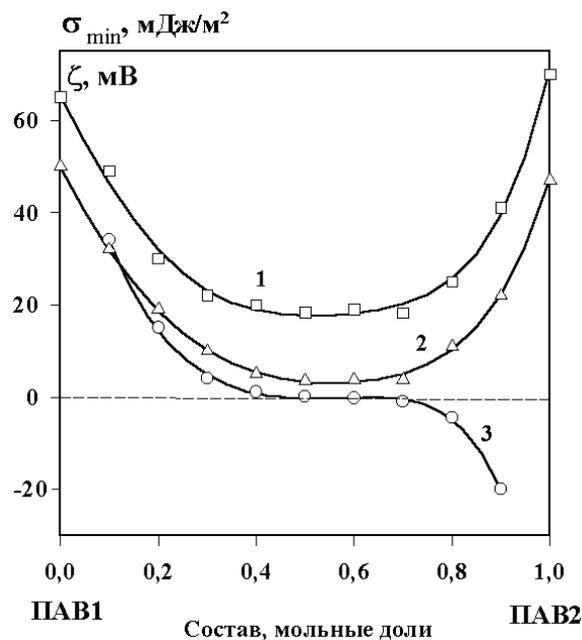


Рис.2.14. Влияние состава смесей фторсодержащего катионактивного ПАВ (ФЧАС) с анионактивным углеводородным (АБС) на поверхностное натяжение (1), межфазовое натяжение (2) и электрокинетический потенциал (3)

На рис. 2.15 показано влияние состава смесей на площадь молекул в адсорбционном слое.

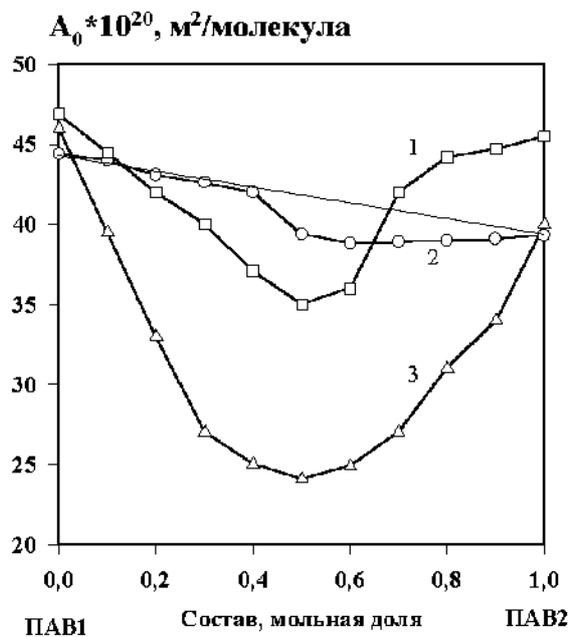


Рис. 2.15. Влияние состава смесей ПАВ на площадь молекул в адсорбционном слое на поверхности раствор-воздух. Смесии ПАВ (ПАВ1/ПАВ2): 1-СФК/ОП-8; 2-ЦПХ/ФЧАС; 3-АБС/ФЧАС

Как и в случае изменения поверхностной активности, наименьших значений поверхностного натяжения и ККМ, наиболее плотная упаковка адсорбционного слоя, соответствующая наименьшей площади молекул в адсорбционном слое, наблюдается при полном отсутствии электростатических взаимодействий в растворах смесей анионоактивного углеводородного и катионоактивного фторуглеродного ПАВ.

В смесях двух катионоактивных веществ наблюдается близкая к аддитивной зависимость площади молекул от состава смесей примерно до соотношения 1:1, после чего величина площади примерно соответствует таковой для фторуглеродного ПАВ. Это возможно в том случае, если на поверхности раствора будет преимущественно адсорбироваться фторуглеродное ПАВ с формированием отдельной фторуглеродной фазы [7]. В каком-то смысле это явление аналогично высаливанию при экстракции.

2.1.3. Влияние температуры на поверхностное натяжение растворов неионогенных ПАВ

При повышении температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей уменьшается линейно.

В растворах поверхностно-активных веществ зависимость поверхностного натяжения от температуры становится не столь простой. В первую очередь это связано с влиянием температуры на адсорбцию ПАВ. Ионогенные вещества при повышении температуры легче переходят в раствор. Поэтому их адсорбционная способность ухудшается и поверхностное натяжение в результате десорбции части ПАВ с поверхности может расти. Эти два противоположных процесса, а именно снижение поверхностного натяжения растворителя при нагревании и частичная десорбция ПАВ способны привести к сложной, подчас экстремальной зависимости поверхностного натяжения растворов анионоактивных ПАВ от температуры.

В растворах неионогенных веществ, например, оксиэтилированных производных повышение температуры снижает растворимость ПАВ, что способствует их адсорбции и снижению поверхностного натяжения.

Неионогенные поверхностно-активные вещества – производные оксида этилена, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они являются хорошими моющими и стабилизирующими средствами, эмульгаторами и пенообразователями, не боящимися присутствия солей, регуляторами электрокинетических свойств поверхности волокон в водной среде и антиэлектростатиками и т.д. [8].

Все положительные свойства этих веществ основаны на формировании структурированных адсорбционных слоев гидратированных молекул на различных поверхностях раздела с водной фазой.

В настоящем разделе рассматриваются строение и свойства адсорбционных слоев неионогенных ПАВ на границе раздела фаз: раствор ПАВ –

воздух. Строение адсорбционных слоев на границе растворов ПАВ в воде и жидком углеводороде будет рассмотрено в следующем разделе.

В первом случае межмолекулярное взаимодействие проявляется только между полярными группами ПАВ и водой, с одной стороны, и углеводородными радикалами ПАВ – с другой. Взаимодействием с молекулами газовой фазы в силу ее идеальности можно пренебречь. Ранее [9] было установлено, что независимо от местонахождения молекул неионогенных ПАВ: в адсорбционных слоях или в мицеллах, числа гидратации (количество молекул воды связанных с оксиэтиленовыми группами) остается постоянным и составляет 4 молекулы воды на один атом кислорода оксиэтиленовой цепочки при 298 К.

Во втором случае – при адсорбции на границе водный раствор – углеводородная жидкость проявляется также взаимодействием гидрофобных частей ПАВ с углеводородом. В результате этого на границе раздела фаз вода – углеводород формируются сложные, порой полимолекулярные слои, аналогичные по свойствам жидким кристаллам.

Адсорбционные слои ПАВ на поверхности водного раствора, граничащего с воздухом, более просты по своей структуре, чем слои на границах водного раствора с жидкой или твердой фазой. При насыщении адсорбционных слоев на поверхности водных растворов они принимают вид мономолекулярной пленки, имеющей толщину, примерно равную длине молекулы ПАВ. Эта длина, также как и площадь молекулы в насыщенном адсорбционном слое, определяется конформацией молекул.

Исследование поверхностного давления (ПД) в скалярных полях концентраций и температур позволяет получить информацию о структуре адсорбционных слоев НПАВ на границе воздух – водный раствор, изменения конформации оксиэтиленовых цепей молекул при их дегидратации.

При малых общих концентрациях, меньших ККМ, практически вся масса ПАВ находится в молекулярно – растворенном состоянии. Для таких систем справедливо известное термодинамическое уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Для расчета предела адсорбции и константы равновесия адсорбции ПАВ на поверхности водного раствора можно воспользоваться также уравнением Шишковского.

На рис. 2.16 показано влияние температуры и концентрации растворов 6-оксиэтилированного тридеканола на поверхностное давление (π) в адсорбционном слое [10].

Поверхностное давление рассчитывалось как

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_m \lg(1 + KC), \quad (2.6)$$

где σ_0, σ - поверхностное натяжение воды и раствора с концентрацией c , соответственно, Γ_m - предел адсорбции, K – константа равновесия адсорбции.

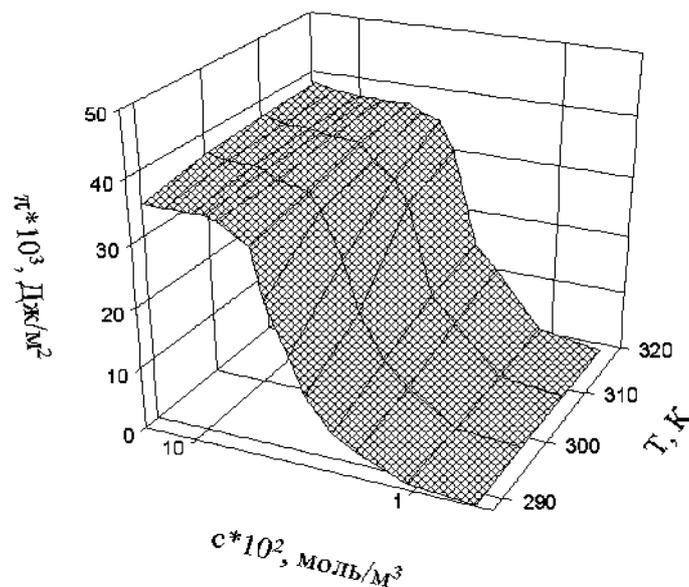


Рис. 2.16. Влияние концентрации растворов и температуры на поверхностное давление в адсорбционных слоях ЭТС-6

Из данных, приведенных на рис.2.16 видно, что по мере увеличения концентрации раствора поверхностное давление также растет и достигает предельной величины после того, как адсорбционный слой будет полностью сформирован. После этого в растворе образуются мицеллы. По данным этого рисунка были определены критические концентрации мицеллообразования. С повышением температуры происходит дегидратация оксиэтиленовой цепочки и растворимость ухудшается, что приводит к снижению ККМ.

Таблица 2.1

Влияние температуры на свойства молекул неионогенного ПАВ в адсорбционном слое

T, K	$\pi_k \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$c_{кр} \cdot 10^2, \text{ моль/м}^3$	$\Gamma_m \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$	$A_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2/\text{молек.}$
288	37,0	6,2	4,9	34
298	37,5	5,1	6,7	25
308	37,7	4,4	7,0	24
318	38,7	3,6	7,2	23

Обозначения: π_k – предельное значение поверхностного давления после достижения ККМ ($c_{кр}$), Γ_m – предельное значение адсорбции в насыщенном адсорбционном слое, A_0 – площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое.

Из приведенных в табл. 2.1 данных следует, что для исследованного образца неионогенного ПАВ в области температур 298...308 К возможно изменение конформации оксиэтиленовой цепочки в результате дегидратации эфирных атомов кислорода - переход от конформации цепи свернутой

полностью или частично к извилистой конформации полностью вытянутой цепи. Расчет на ПЭВМ конформации молекулы неионогенного ПАВ показал, что изолированная молекула имеет частично свернутую (меандровую) конформацию. Компьютерная модель неионогенного ПАВ была приведена во введении. На рис. 2.17 и 2.18 приведены изотермы адсорбции ЭТС – 6 при различных температурах и зависимость площади, занимаемой молекулой ПАВ в адсорбционном слое.

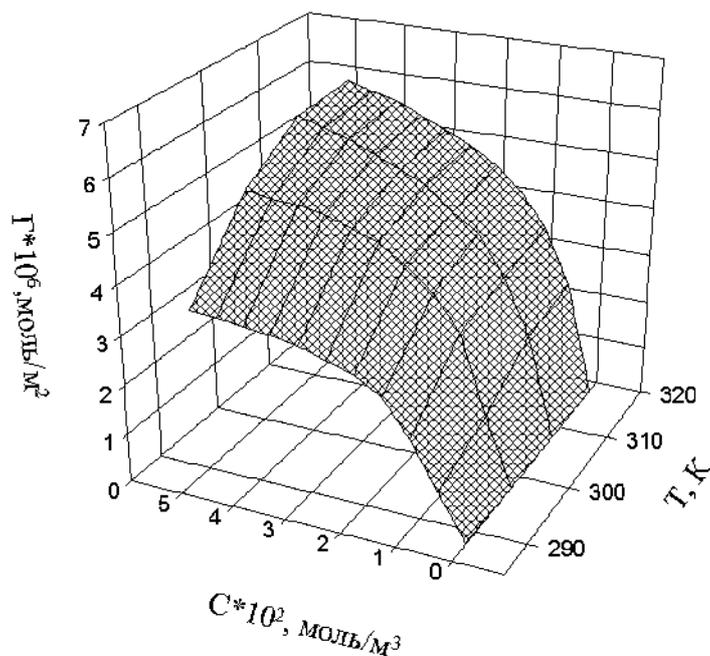


Рис.2.17. Влияние температуры на адсорбцию ЭТС–6 на поверхности водного раствора

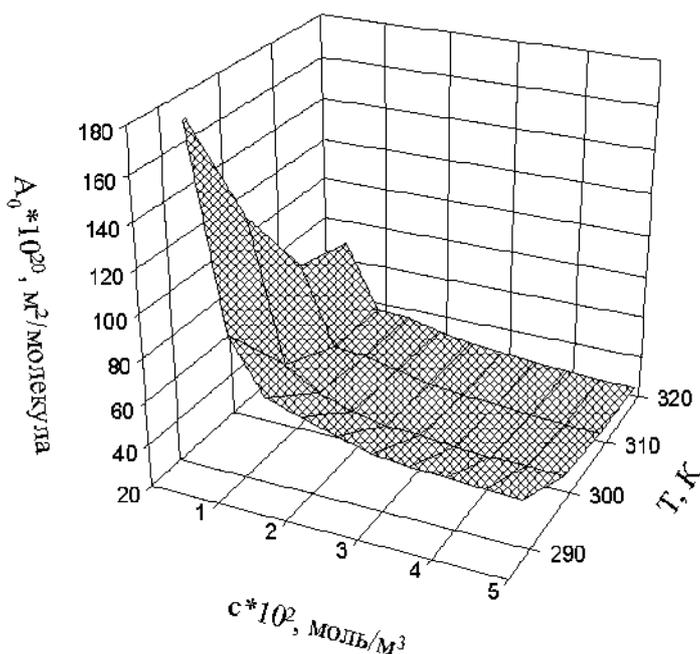


Рис.2.18. Влияние концентрации раствора и температуры на площадь молекул ЭТС–6 в адсорбционном слое

Видно, что повышение температуры увеличивает адсорбцию ПАВ на поверхности водного раствора. Это характерно для неионогенных ПАВ, в то время, как ионогенные вещества при повышении температуры адсорбируются хуже. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое при повышении как концентрации, так и температуры уменьшается, в пределе достигая значения, приведенного в табл. 2.1.

Отметим, что при построении зависимости поверхностного давления от площади молекулы в адсорбционном слое оказалось, что для температур 298, 308 и 318 все данные ложатся на одну зависимость, в то время, как данные для температуры 288 имеют значительное отличие. Это ещё раз указывает на возможный конформационный переход при дегидратации оксипропиленовой цепочки.

2.1.4. Межфазовое натяжение и адсорбция на границе водный раствор – жидкий углеводород

Известно, что с течением времени, после соприкосновения фаз, будет происходить диффузия молекул каждой из фаз в другую, в результате чего постепенно будет достигнуто равновесное распределение компонентов в объемах контактирующих фаз и на межфазной границе. Однако состояние вещества на межфазной границе отличается от его состояния в объеме фазы. Свойства пограничного слоя, естественно, зависят от свойств соприкасающихся фаз и в первую очередь от сил межмолекулярного притяжения.

Адсорбция на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей имеет большое значение в процессах получения, стабилизации и разрушения эмульсий, а также при отмывании масляных загрязнений от тканей. В большинстве практически важных случаев речь идет о системах вода – органическая жидкость. Адсорбция в системе жидкость – жидкость имеет свои особенности, связанные с тем, что ПАВ распределяется между адсорбционным слоем и обеими жидкими фазами. Состояние равновесия при распределении растворенного вещества между несмешивающимися жидкостями характеризуется константой распределения (K_p)

$$K_p = \frac{a_o}{a_g} = \exp\left(\frac{\mu_g^0 - \mu_o^0}{RT}\right), \quad (2.7)$$

где a_o , a_g – активности растворенного вещества, μ_o^0 , μ_g^0 – химические потенциалы в стандартном состоянии для углеводородной и водной фаз, соответственно. Кроме того, молекулы ПАВ, растворённые в объеме фаз, находятся в равновесии с адсорбционным слоем. Таким образом, в системе

осуществляется тройное равновесие: ПАВ в углеводородной фазе \leftrightarrow адсорбционный слой \leftrightarrow ПАВ в водной фазе.

Характерной особенностью систем жидкость – жидкость является возможность адсорбции на межфазовой границе из обеих граничащих фаз. Так как адсорбционный слой находится в равновесии с обеими жидкостями, то расчет величины адсорбции по известному уравнению изотермы адсорбции Гиббса можно проводить для любой из фаз. Из этого следует важное заключение. Если величина Γ не зависит от природы фазы, из которой идет адсорбция, то

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc_o} \frac{c_o}{RT} = -\frac{d\sigma}{dc_e} \frac{c_e}{RT} \quad (2.8)$$

Так как в общем случае растворимости ПАВ в обеих фазах неодинаковы, то $c_o \neq c_e$ и $-\frac{d\sigma}{dc_o} \neq -\frac{d\sigma}{dc_e}$, т.е. поверхностная активность ПАВ зависит от того, из какой фазы происходит адсорбция. Таким образом, в случае систем вода – ПАВ – углеводород величина поверхностной активности перестает быть однозначной. Поэтому необходимо указывать, по отношению к какой из фаз она рассматривается. Различие может быть весьма существенным, достигая подчас нескольких порядков. Неоднозначность величины поверхностной активности ПАВ, рассчитанной при адсорбции из водной или углеводородной фаз на границе раздела обусловлена различием в работах адсорбции (W). Величина W складывается из работ адсорбции полярной группы (W_p) и гидрофобного углеводородного радикала (W_c). Для ПАВ с линейной насыщенной углеводородной цепью

$$W = W_p + n_c \Delta W_c, \quad (2.9)$$

где ΔW_c - вклад одного звена $-\text{CH}_2-$ в работу адсорбции (инкремент метиленовой группы адсорбционного потенциала), n_c – число метиленовых групп в алкильной цепи.

В случае адсорбции ПАВ из водной фазы работа адсорбции определяется выражением энергии при переходе углеводородного радикала из воды в неводную фазу. Так как полярная группа остается в воде и энергия межмолекулярного взаимодействия не изменяется, то можно принять, что для ПАВ с линейной углеводородной цепью $W_p = 0$ и уравнение (2.9) примет вид

$$W_e = n_c \Delta W_c, \quad (2.10)$$

то есть работа адсорбции определяется числом атомов углерода в углеводородном радикале n_c и возрастает с его увеличением.

При адсорбции из углеводородной в водную фазу переходят лишь полярные группы молекул ПАВ. Работа адсорбции из органической фазы (W_o) определяется только разностью энергий межмолекулярного взаимодействия полярных групп в углеводородной фазе и в воде. Поскольку углеводородные радикалы остаются в органической фазе, то $n_c \Delta W_c \approx 0$ и $W_o = W_p$. В таком случае работа адсорбции не должна зависеть от длины углеводородного радикала. Прежде, чем дальше рассматривать адсорбцию ПАВ из водного раствора на межфазовой границе необходимо обсудить их распределение между фазами.

2.1.5. Распределение неионогенных ПАВ между водой и жидким углеводородом

При анализе результатов измерения межфазного натяжения необходимо учитывать, что ПАВ распределяются между водной и углеводородной фазами [11]. Количественно экстракцию характеризуют коэффициентом распределения (D), равным отношению аналитических концентраций в мольных долях растворенного в обеих жидкостях вещества в органической (x_o) и водной (x_e) фазах. Для неассоциированных в обеих фазах веществ коэффициент распределения равен

$$D = \frac{x_o}{x_e}. \quad (2.11)$$

Формулу (2.10) можно применять, когда концентрация ПАВ в воде значительно ниже ККМ и коэффициент распределения подчиняется закону Бертло–Нернста. При концентрациях в водном растворе выше, чем ККМ, наблюдается отклонение от закона Бертло–Нернста. В этом случае в качестве первого приближения необходимо учитывать степень ассоциации молекул в обеих фазах

$$D = \frac{x_o (1 - m_o)}{x_e (1 - m_e)}, \quad (2.12)$$

где m_o , m_e - степень ассоциации вещества в углеводородной и водной фазах.

Для растворов, исследованных в нашей работе [12], оксиэтилированных деканолов с различной степенью оксиэтилирования, концентрация которых ниже ККМ, можем использовать приведенное выше уравнение (2.7), предполагая, что для неионогенных ПАВ справедливо соотношение $a_i = x_i \gamma_i$, где a_i , γ_i , x_i – активность, коэффициент активности и мольная доля растворенного в обеих жидкостях ПАВ, можем записать

$$K = \frac{a_o}{a_v} = \frac{x_o \gamma_o}{x_v \gamma_v} = D \frac{\gamma_o}{\gamma_v} \quad (2.13)$$

При концентрациях растворов в обеих жидкостях существенно ниже ККМ можем считать, что $\gamma_i \rightarrow 1$, поэтому $K \approx D$.

Поскольку между поверхностными и объемными свойствами существует самая тесная связь, определяемая структурой молекул ПАВ, и учитывая, что поверхностная активность на границе вода-органическая жидкость (j) связана с ККМ соотношением $j \sim c_k$, можем записать для коэффициента распределения выражение, в соответствии с которым коэффициент распределения ПАВ между фазами может быть представлен в виде ряда приблизительно равноценных соотношений

$$K = \frac{c_o}{c_v} = \frac{c_{ko}}{c_{kv}} = \frac{j_o}{j_v} \quad (2.14)$$

При условии, что $c_o \leq c_{ko}$ и $c_v \leq c_{kv}$ уравнение (2.14) описывает взаимосвязь процессов распределения, адсорбции и мицеллообразования в граничащих жидких фазах.

Результаты исследования распределения неионогенных ПАВ – оксиэтилированного деканола со степенью оксиэтилирования 3, 5, 7 и 12 между водой и *n*-октаном, приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Влияние температуры и степени оксиэтилирования на коэффициент распределения этоксидеканолов в системе вода – ОДС – октан

Т, К	Коэффициент распределения D при степени оксиэтилирования				Константы уравнения (3.25)	
	3	5	7	12	A	B
293	73	26	9	0,6	5,92	0,533
298	85	31	10	0,7	6,03	0,535
303	100	38	12	0,8	6,20	0,535
308	134	48	15	1,1	6,53	0,536
313	165	56	18	1,2	6,72	0,543
323	239	71	22	1,5	7,12	0,560

В табл. 2.2 приведены значения констант распределения, найденные экспериментально [12].

Концентрацию ПАВ в октане определяли по разности между исходной концентрацией в водной фазе и равновесной концентрацией в воде после установления равновесия. Экстракцию проводили при различных температурах. Кинетическая зависимость изменения концентрации ПАВ в

водной фазе приведена на рис.2.19. Процесс экстракции проводили таким образом, чтобы избежать эмульгирования.

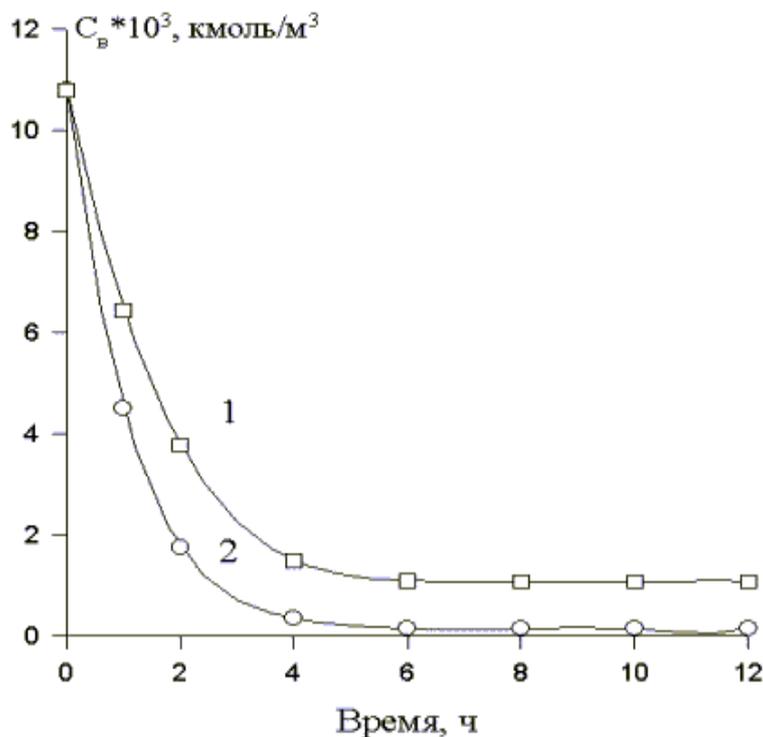


Рис. 2.19. Зависимость концентрации ПАВ в водной фазе от времени контактирования фаз. ПАВ: 1-ЭДС-7 при 313 К, 2-ЭДС-3 при 293 К

Ограниченное число работ по изучению коэффициентов распределения (D) ПАВ между водной и углеводородной фазами связано с экспериментальными трудностями. До настоящего времени определение коэффициентов распределения чаще всего проводили следующим образом: в делительных воронках встряхивали водный раствор ПАВ с другой несмешивающейся жидкостью. Затем ждали, когда произойдет разделение фаз, и определяли концентрацию ПАВ в растворах. Этот метод непригоден для определения коэффициентов распределения в системах с низким межфазным натяжением, т.к. при встряхивании образуются эмульсии, которые практически, не разрушаются самопроизвольно. Применение для определения коэффициентов распределения термостатированной ячейки Льюиса позволяет исследовать процесс экстракции этоксидеканола в системах с низким межфазным натяжением.

На рис.2.20 показана зависимость $\ln D$ от степени оксиэтилирования этоксидеканола в системе, вода–октан, которая линейна.

Тангенс угла наклона этой зависимости выражает вклад одной оксиэтиленовой группы в коэффициент распределения.

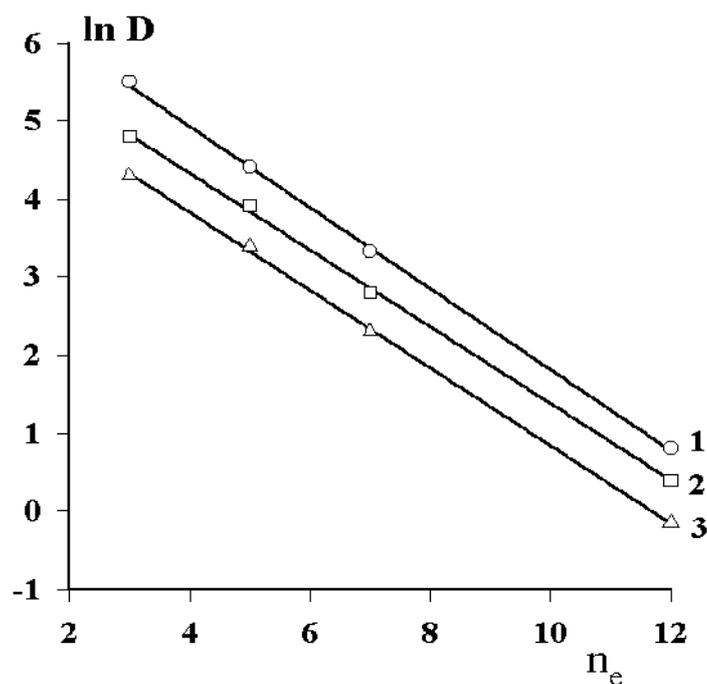


Рис. 2.20. Влияние степени оксиэтилирования на коэффициент распределения оксиэтилированного деканола в системе вода-октан. Температура, К: 1-293, 2-303; 3-313

Этот вклад отрицательный, что указывает на увеличение гидрофильности молекул неионогенных ПАВ по мере роста степени оксиэтилирования. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, характеризует значение $\ln D$, приходящееся на углеводородный радикал. Таким образом, можно с уверенностью полагать, что $\ln D$ является величиной аддитивной по входящим в молекулу ОДС группам, что позволяет записать уравнение, аналогичное зависимости ККМ от степени оксиэтилирования

$$\ln D = A - Bn_e, \quad (2.15)$$

где A – константа, характеризующая разницу энергии взаимодействия углеводородного радикала в водной и углеводородной средах, а B – разницу, во взаимодействии одной оксиэтиленовой группы с органической и водной фазами. Экспериментально полученные значения коэффициентов распределения и рассчитанные по ним с помощью метода наименьших квадратов на ПЭВМ величины констант A и B в зависимости от температуры и степени оксиэтилирования ОДС, представлены в табл. 2.2. Как видно из данных этой таблицы и показано на рис. 2.21, коэффициент распределения зависит от температуры и степени оксиэтилирования этоксидеканола.

С уменьшением длины оксиэтиленовой цепочки влияние температуры на коэффициент распределения резко увеличивается. Отметим, что коэффициент распределения $D > 1$ указывает на преобладание олеофильности вещества, стремящегося перейти из водной фазы в углеводородную.

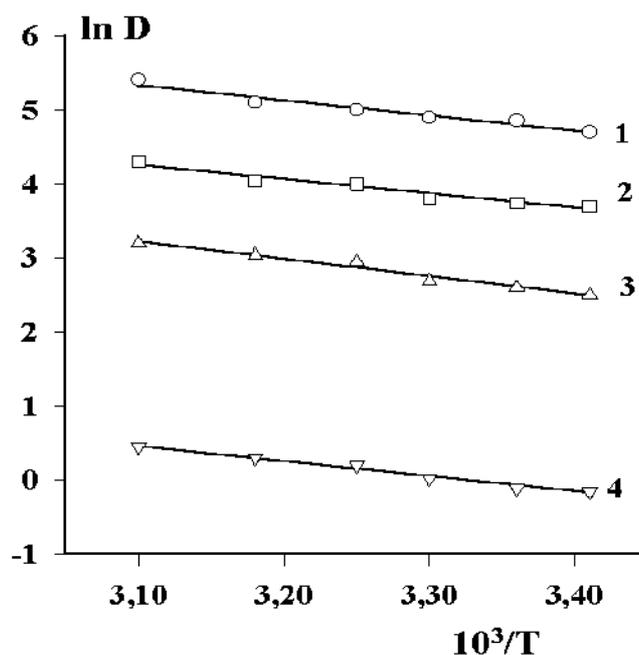


Рис. 2.21. Зависимость коэффициента распределения оксиэтилированного деканола в системе вода-октан от обратной температуры.
Степень оксиэтирования n_e : 1–3; 2–5; 3–7; 4–12

При $D < 1$ поверхностно-активное вещество имеет более выраженные гидрофильные свойства. Из рис. 2.21 следует, что ОДС–3, 5 и 7 во всей исследованной области температур имеют гидрофильно-липофильный баланс, смещенный в область олеофильности. Для ОДС–12 существует температура инверсии, равная 307 К, при которой $D = 1$.

Термодинамические функции процесса распределения ОДС между водой и н-октаном определяли следующим образом. Изменение свободной энергии рассчитывали по формуле

$$\Delta G_{e-o}^0 = RT \ln D. \quad (2.16)$$

Изменение энтальпии ΔH_{e-o}^0 находили, используя зависимость логарифма D от обратной температуры, пример которой показан на рис.2.21, а изменение энтропии ΔS_{e-o}^0 процесса определяли обычным путем из уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Найденные значения термодинамических функций перехода ОДС из водной фазы в н-октан представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Термодинамические функции перехода оксиэтилированного децилового спирта из водной фазы в углеводородную

n _e	Т, °К	ΔG_{e-o}^0	$-\Delta H_{e-o}^0$	$-T\Delta S_{e-o}^0$	$-\Delta S_{e-o}^0$
		кДж/моль			Дж/моль·К
3	293	-10,5		22,1	75,4
	298	-11,0		21,6	72,5
	303	-11,6	32,6	21,0	69,3
	308	-12,5		20,1	65,3
	313	-13,3		19,3	61,7
	323	-14,7		17,9	55,4
5	293	-7,9		20,5	70,0
	298	-8,5		19,9	66,8
	303	-9,2	28,4	19,2	63,4
	308	-9,9		18,5	60,1
	313	-10,5		17,9	57,2
	323	-11,4		17,0	52,6
7	293	-5,4		19,9	67,9
	298	-5,7		19,6	65,8
	303	-6,3	35,3	19,0	62,7
	308	-6,9		18,4	59,7
	313	-7,5		17,8	56,9
	323	-8,3		17,0	52,6
12	293	1,2		36,7	91,1
	298	0,9		26,4	88,6
	303	0,6	25,5	26,1	86,1
	308	-0,2		25,3	82,1
	313	-0,5		25,0	79,9
	323	-1,1		24,4	75,5

Анализируя термодинамические параметры следует отметить, что для ОДС–3, 5 и 7 процесс перехода из водного раствора в углеводородную фазу в области температур 293-323 К протекает самопроизвольно $\Delta G_{e-o}^0 < 0$ и со значительным тепловым эффектом $\Delta H_{e-o}^0 < 0$. Для ОДС–12 в области температур 293...303 К $\Delta G_{e-o}^0 > 0$ и для того, чтобы это вещество заставить перейти из водной среды в n-октан необходимо совершить работу или уменьшить гидрофильность этого вещества при нагревании и дегидратации оксиэтиленовой цепочки.

Очевидно, что повышение температуры растворов неионогенных ПАВ приводит к снижению их ГЛБ.

2.1.6. Межфазовое натяжение на границе водный раствор неионогенных ПАВ – жидкий углеводород

После определения коэффициента распределения исследованных ПАВ становится возможным выразить величину межфазового натяжения как функцию равновесной концентрации водного раствора. Равновесную концентрацию рассчитывали с учетом количества ПАВ, перешедшего в углеводородную фазу. На рис. 2.22 представлены зависимости межфазового натяжения на границе вода–октан от равновесной концентрации водных растворов исследованных ПАВ. Там же отмечена критическая концентрация мицеллообразования в водных растворах, найденная независимым методом (интерферометрически).

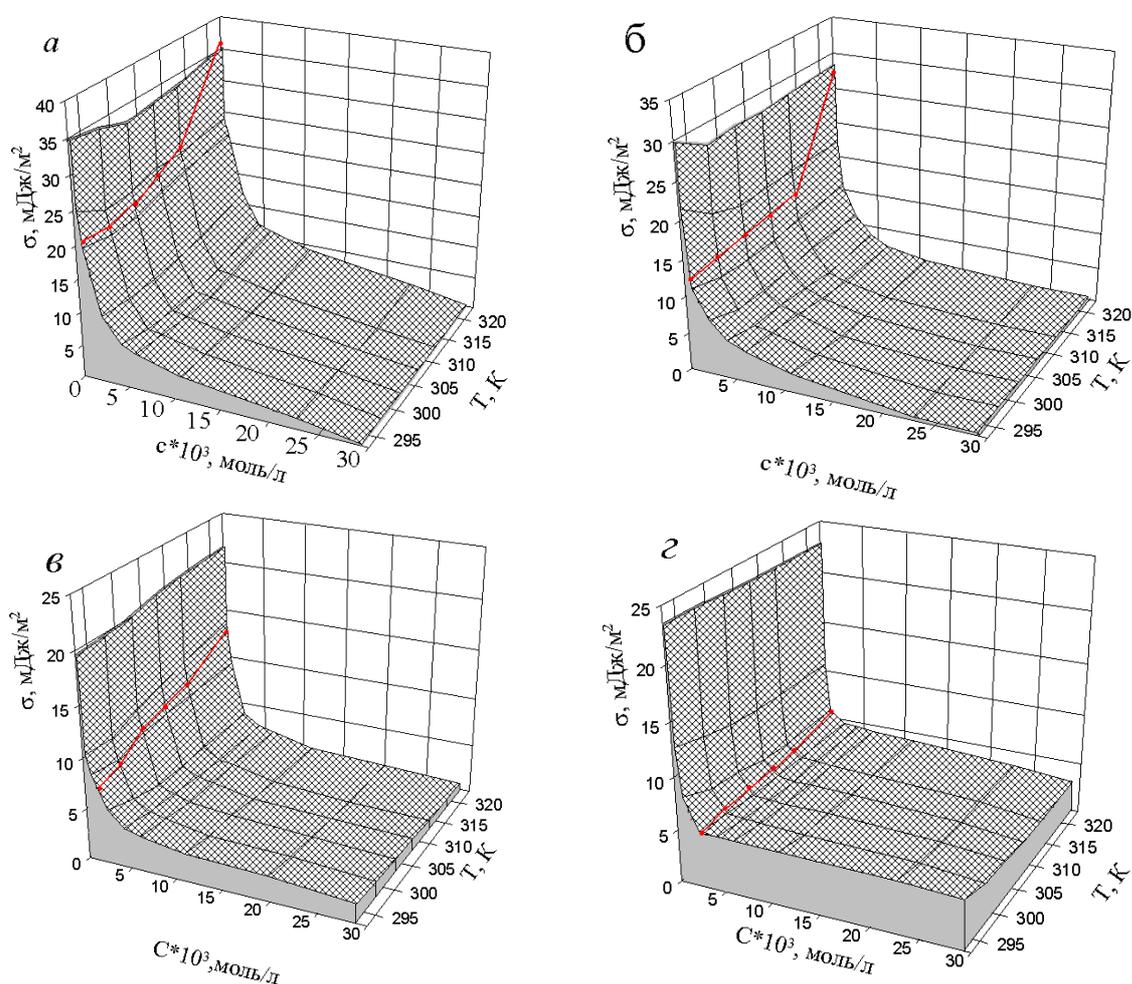


Рис. 2.22. Влияние температуры, равновесной концентрации водного раствора и степени оксиэтилирования деканола на межфазовое натяжение на границе водный раствор-октан. Степень оксиэтилирования: а – 3; б – 5; в – 7; г – 12

Прежде всего отметим, что зависимость межфазового натяжения имеет вид аналогичный таковому для поверхностного натяжения на границе вода–воздух только для растворов 12–оксиэтилированного деканола. У

растворов этого ПАВ межфазовый слой завершает формирование, достигая предельного значения при критической концентрации мицеллообразования.

Предельное значение межфазового натяжения у растворов этого ПАВ составляет примерно 5 мДж/м^2 . У растворов 7-оксиэтилированного деканола формирование межфазового слоя продолжается и в области концентраций, превышающих ККМ, но также достигается предельное межфазовое натяжение, составляющее примерно $2,5 \text{ мДж/м}^2$.

В растворах 3 и 5-оксиэтилированного деканола нет предела снижения межфазового натяжения. Межфазовый слой продолжает формироваться и изменять свою структуру по мере увеличения концентрации в растворах с концентрацией на 2–3 порядка больше ККМ. Это хорошо видно из данных, представленных на рис.2.22. При концентрациях больших $0,03 \text{ моль/л}$ измерение межфазового натяжения становится невозможным из-за спонтанного эмульгирования. Величина межфазового натяжения при этом достигает значения $0,001 \text{ мДж/м}^2$.

2.1.7. Строение адсорбционных слоев неионогенных ПАВ на границе двух жидкостей

Молекулы неионогенных ПАВ с низкой степенью оксиэтилирования, адсорбируясь на границе между углеводородом и водой, предположительно образуют слоистую жидкокристаллическую структуру, то есть такую, которая наблюдается в смектических жидких кристаллах [13].

В настоящее время считается общепризнанным, что обычно мезогенные свойства веществ в первую очередь определяются геометрической анизотропией молекул. Такие молекулы при вращении вокруг длинной оси образуют цилиндр с достаточно большой величиной отношения высоты к диаметру [14]. Молекулы смектиков имеют удлиненную форму.

Однако наряду с жесткой вытянутой частью у молекул смектика, как правило, имеются еще мягкие "хвосты", ориентация которых может легко изменяться по отношению, к жесткому остову. Жесткие удлиненные остовы молекул стремятся сориентироваться одинаково, хвосты же остаются неориентированными. В результате молекулы объединяются в слой, жесткая часть которого задана остовами молекул, а хвосты как бы выполняют роль смазки между отдельными слоями. Вот почему движение одного слоя относительно другого оказывается сравнительно легким [15]. Образование смектических слоев означает, что боковое (латеральное) взаимодействие между молекулами достаточно сильно. Этому может содействовать отсутствие выступающих боковых группировок или разветвленности алкильной цепи, не позволяющих молекулам подойти близко друг к другу [16]. Неионогенные ПАВ, как показано в [17], могут образовать целый ряд различных мезофаз. Так например, они образуют ламеллярную фазу с чередую-

щимися слоями – воды и молекул ПАВ.

Не существует такого экспериментального метода, который позволял бы непосредственно наблюдать за строением поверхностного слоя между двумя макрофазами, но если приготовить эмульсию, стабилизированную неионогенными ПАВ, то можно проследить за строением адсорбционно–сольватного слоя по способности изменять ход луча поляризованного света в микроскопе.

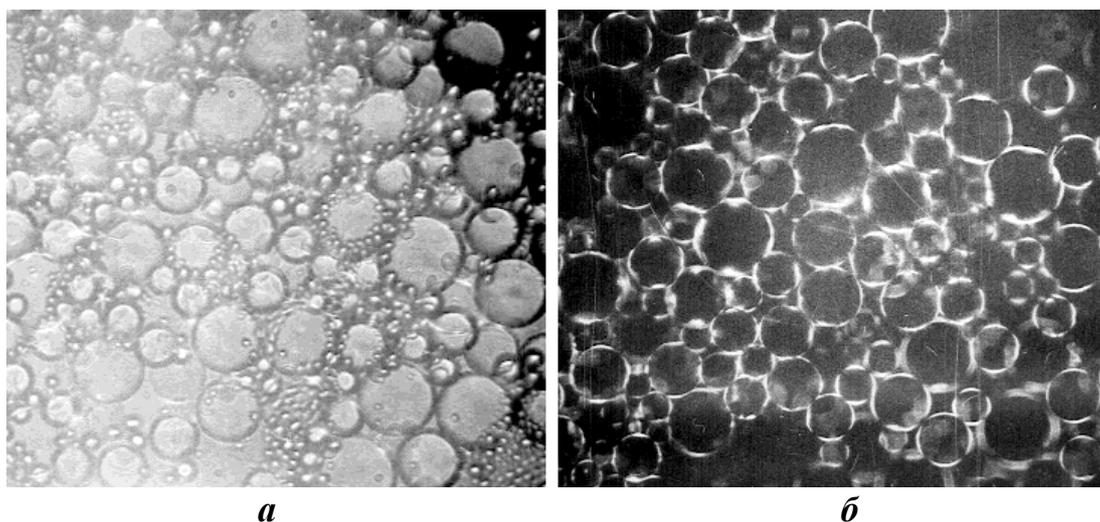


Рис.2. 23. Эмульсия в системе 0,01 мас.% водный раствор ОДС–5 – *n*-октан (Отношение фаз октан/вода=1/1) Увеличение в 200 раз *a* – в естественном свете, *б* – в поляризованном свете

Если капли эмульсии, стабилизированные неионогенным ПАВ, расположить на предметном стекле микроскопа, то отраженный каплями неполяризованный свет будет поступать в объектив от всей поверхности капель. Отражение света на закругленных границах капель слабее, чем от их плоской поверхности граничной с предметным стеклом. Поэтому капли выглядят как светлые пятна, окруженные темной каймой, отделяющей капли друг от друга, как это видно на рис.2.23, *a*.

При рассмотрении эмульсии в поляризованном свете на фотографиях капель наблюдается темный осевой, т.е. проходящий через центр капель, крест (рис.2.23, *б*). Появление креста вызвано следующим. Если капля невелика, то ламеллярные жидкокристаллические слои на ее выпуклой поверхности искривляются так, что молекулы смектического кристалла, располагаются под некоторым углом к горизонтальной плоскости. Оптическая ось слоев совпадает с длинной осью молекул. В области темного креста плоскость поляризации отраженного света, в соответствии с положениями длинных осей молекул, совпадает с плоскостью поляризации света, прошедшего через поляризатор. Этот свет не проходит через анализатор, если его плоскость поляризации расположена перпендикулярно плоскости поляризации света, проходящего через поляризатор. В светлых областях

длинные оси молекул в смектических слоях на поверхности капле наклонены по отношению к плоскости поляризации света, идущего от поляризатора [18]. Поэтому свет, отраженный от этих областей адсорбционного слоя капли имеет плоскость поляризации, отличную от плоскости поляризатора и анализатора. Такой свет частично проходит через анализатор и представляет на рис. 2.23,б светлые серповидные полосы.

Капли, на поверхности которых адсорбционный слой ПАВ не образует смектическую жидкокристаллическую фазу, при скрещенных поляризаторах не имеют осевого креста. На рис.2.24 показан пузырек воздуха, сфотографированный в поляризованном свете, и хотя его поверхность обладает оптической активностью, но отсутствие темного креста говорит о том, что молекулы НПАВ на поверхности этого пузырька не образуют смектической жидкокристаллической структуры.

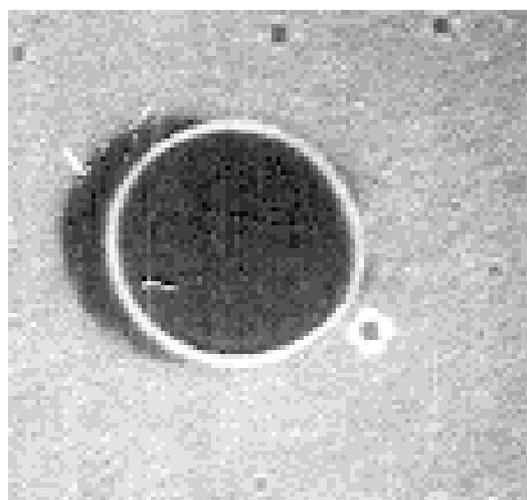


Рис.2.24. Пузырек воздуха в системе раствор ОДС- н-октан. Увеличение в 200 раз

Исследование влияния степени оксиэтилирования и концентрации этоксидеканола на структуру эмульсий н-октана проводили при соотношении объемов воды и углеводорода $V_w/V_o = 1/1$. Свежеприготовленные эмульсии исследовались с помощью поляризованного микроскопа в естественном и поляризованном свете при температуре 293 К. Каплю эмульсии помещали на предметное стекло микроскопа и фотографировали с увеличением в 200 раз.

На рис.2.25а представлена фотография эмульсии в естественном свете. Как видно из этого рисунка, в системе образуется макроэмульсия с размерами капелек 10...100 мкм. Как известно, все ПАВ до определенной пороговой концентрации проявляют слабые эмульгирующие свойства, а межфазное натяжение при этом остается достаточно высоким [19].

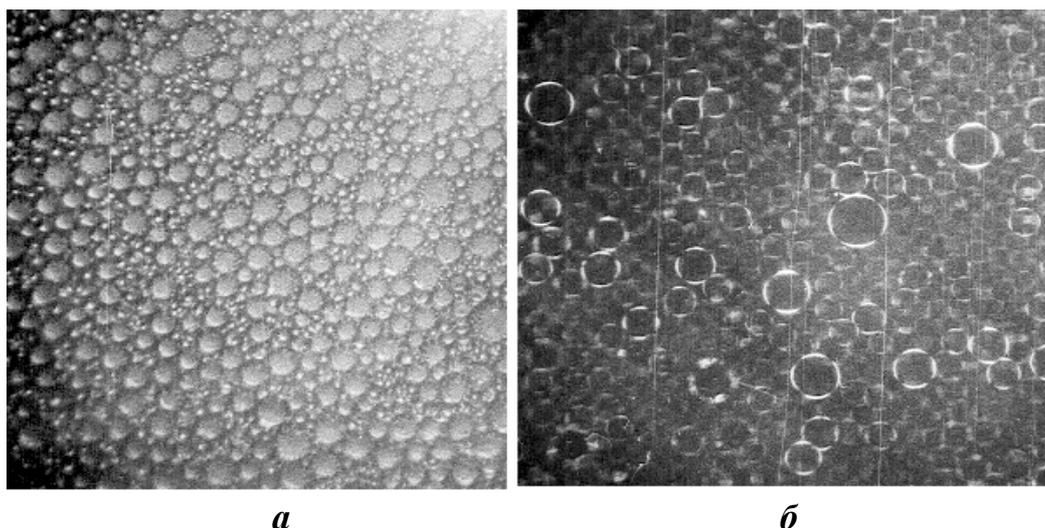


Рис.2.25. Эмульсия в системе: 0,85 мас.% водный раствор ОДС-5 - н-октан (соотношение октан/вода = 1/1). Увеличение в 200 раз. *a* – в естественном свете, *б* – в поляризованном свете

Капли, как это видно из фотографии (рис. 2.23, *a*), получаются полидисперсные, довольно большого размера, что уменьшает устойчивость эмульсии, так как чем больше размер капель, тем больше поверхность пленки между ними и выше тенденция к коалесценции. С увеличением степени оксиэтилирования ПАВ устойчивость эмульсии падает и, по-видимому, при больших степенях оксиэтилирования ОДС способность к образованию устойчивых эмульсий может исчезнуть. Наиболее устойчивые эмульсии получают для ОДС с низкой степенью оксиэтилирования.

С увеличением концентрации этоксидеканола в системе вода - ОДС - н-октан размеры капелек эмульсии уменьшаются (рис. 2.25, *a*). Этоксидеканола при увеличении концентрации понижают межфазное натяжение, что обуславливает более интенсивное диспергирование. При дальнейшем увеличении концентрации дисперсность капель будет уменьшаться до тех пор, пока система не станет представлять собой смектический жидкий кристалл во всем своем объеме, при этом межфазное натяжение будет равно нулю.

Известно, что свойства как водных, так и углеводородных растворов неионогенных ПАВ (растворимость, мицеллярное состояние, солюбилизующая способность растворов) зависят от температуры [20, 21]. Эмульсии, стабилизированные ОДС – 5, 7 и 12, при повышении температуры разрушаются с выделением водного слоя, слоя н-октана и новой третьей фазы, содержащей большое количество ПАВ. Третья фаза характеризуется большой вязкостью и, по-видимому, имеет жидкокристаллическую структуру.

Образование жидкокристаллических мезофаз возможно только при повышенных концентрациях, большей частью при концентрациях ПАВ в водном растворе выше ККМ.

При скрещенных под прямым углом поляризаторах во всех изученных [14] эмульсиях на краях капель (рис.2.23,б и 2.25,б) наблюдались серповидные полосы с темными промежутками между ними, которые характерны для тех случаев, когда на поверхности капель образуются смектические жидкие кристаллы. Как видно из рис.2.23 и 2.25, с увеличением концентрации этоксидеканола в системе вода ОДС – н-октан увеличивается дисперсность эмульсии, а молекулы этоксидеканола во всех случаях образуют на поверхности капелек смектические жидкокристаллические структуры.

Таким образом, экспериментально доказано, что неионогенные ПАВ, адсорбируясь на границе раздела вода/углеводород, образуют смектические жидкие кристаллы, что является необходимым условием для получения низкого межфазного натяжения и устойчивых эмульсий.

2.2. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КОМПЛЕКСОНОВ НА АДСОРБЦИЮ НЕИОННЫХ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-ВОЗДУХ

Моющее действие представляет собой адсорбционно-десорбционный параллельно-последовательный процесс, в котором участвуют поверхность, загрязнитель и раствор моющей композиции. Поскольку в процессе удаления загрязнения образуются различные межфазные поверхности, в том числе раствор-воздух, раствор-волокно, раствор-твердые загрязнения, в работе Дашко [22] была исследована адсорбция ПАВ на этих поверхностях.

По результатам определения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ в присутствии солей жесткости и комплексонов были рассчитаны параметры молекул в поверхностном слое на границе раствор-воздух. Результаты определения поверхностного натяжения методом уравнивания пластины показаны на рис. 2.26 .

Из приведенных данных следует, что изотерма поверхностного натяжения Лютензола ХР 80 в дистиллированной (мягкой) воде (кривая 2) лежит выше остальных (кривые 1,3). При сравнении изотерм поверхностного натяжения в жесткой и дистиллированной воде важно отметить, что при добавлении хлорида кальция поверхностное натяжение растворов неионогенных ПАВ снижается. Это вызвано тем, что электролит снижает степень гидратации оксиэтилированных цепочек, при этом растворимость ПАВ уменьшается. Молекулы ПАВ стремятся покинуть полярный растворитель (воду) и перейти в неполярную среду (воздух) [1,2]. Кроме того, возможно образование смешанных ассоциатов неионогенных ПАВ с ка-

тионами электролитов аналогично взаимодействию неионогенных и анионных ПАВ [1].

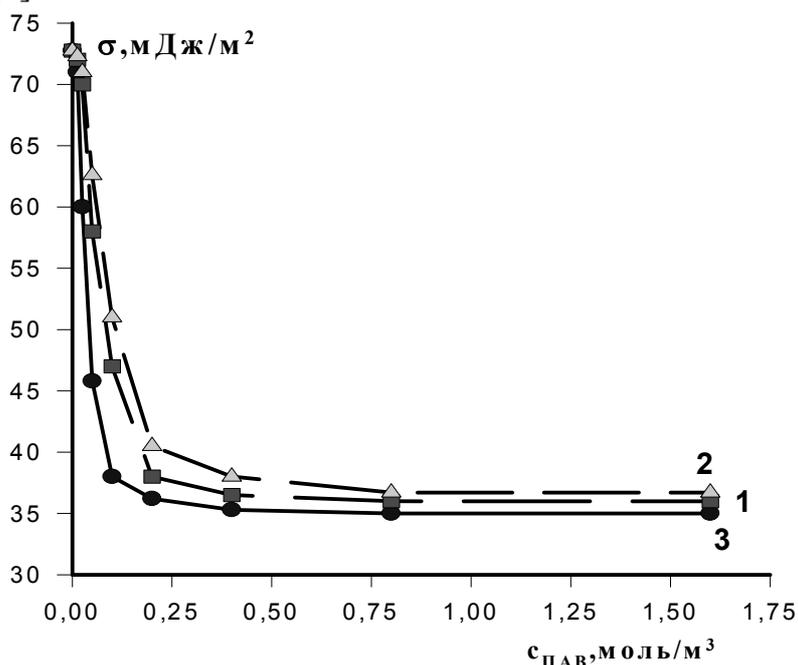


Рис.2.26. Изотермы поверхностного натяжения лютензола. 1-в жесткой воде, 2,3 - в дистиллированной, 3 - в присутствии комплексона ОЭДФ

Используя изотермы поверхностного натяжения, построенные в координатах $\sigma = f(c)$, были определены значения критической концентрации мицеллообразования ПАВ и рассчитаны параметры молекул в адсорбционном слое, как описано в работе [23]. Полученные данные представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Влияние комплексонов и ионов Ca^{2+} на параметры адсорбционного слоя неионогенных ПАВ на границе раствор-воздух

Вещество	ККМ, моль/м ³	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^6$, моль/м ²	$A_0 \cdot 10^{-20}$, м ²	$\delta \cdot 10^{-9}$, м
Неонол АФ 9-12	0,113	2,46	73	1,8
Лютензол ХР 80	0,256	2,31	58	1,2
Лютензол АО 11	0,125	2,27	67,5	1,6
Неонол АФ 9-12 + Ca^{2+}	0,085	2,63	68	2,0
Лютензол ХР 80 + Ca^{2+}	0,208	2,95	56	1,5
Лютензол АО 11 + Ca^{2+}	0,093	2,87	61	2,0
Лютензол ХР 80 + ОЭДФ	0,123	4,08	41	2,0

Используя найденные значения Γ_{\max} , определена площадь, занимаемая молекулой ПАВ (A_0) в насыщенном адсорбционном слое, по приведенной выше формуле:

$$A_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_a},$$

где N_a – число Авогадро.

Так же была рассчитана толщина поверхностного слоя (δ) по формуле:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} M}{\rho},$$

где M – молекулярная масса ПАВ, г/моль; ρ – плотность раствора ПАВ.

Из приведенных данных следует, что ПАВ, имеющие близкие величины углеводородных радикалов и степени оксиэтилирования, имеют близкие значения ККМ. Площадь, занимаемая молекулой ПАВ в адсорбционном слое, снижается по мере уменьшения длины оксиэтилированной цепочки.

Как уже отмечалось выше, ККМ растворов неионных ПАВ снижается как при добавлении комплексона, так и в присутствии ионов Ca^{2+} в жесткой воде.

Как видно из табл. 2.4, в присутствии электролита наблюдается изменение характеристик адсорбционного слоя: возрастает величина максимальной адсорбции ПАВ, уменьшается площадь, занимаемая одной молекулой, и увеличивается толщина адсорбционного слоя ПАВ. При введении электролитов адсорбционный слой ПАВ становится более плотным, то есть поверхностный слой на границе раздела раствор – воздух обогащается ПАВ, при этом происходит изменение ориентации углеводородных радикалов от наклонной к вертикальной.

Адсорбция на границе раствор-газ в присутствии комплексона происходит более полно, при этом действие комплексона аналогично действию электролита, но выражено сильнее, как бы проявляется синергетический эффект.

ГЛАВА 3. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ (ВОЛОКНАХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ)

3.1. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ (ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ)

Изучение адсорбции поверхностно – активных веществ и красителей на поверхности волокон, гидрофильных и гидрофобных твердых адсорбентов, таких как, оксиды, гидроксиды, сажа, дисперсные и кубовые красители, пигменты и т.д., имеет большое значение для выявления путей управления технологическими процессами, связанными с применением ПАВ, такими как крашение, беление, печатание, очистка текстильных материалов от загрязнений. В этой связи представляет несомненный интерес изучение адсорбции ПАВ из водной и неполярных сред на твердых адсорбентах.

Исследования адсорбции из жидких растворов обычно осложнены тем, что при контакте раствора с твердым адсорбентом всегда возможна сорбция всех компонентов, что влияет на характер изотермы адсорбции. Если рассматривать лишь двухкомпонентный раствор, то для каждого из компонентов раствора будет своя индивидуальная изотерма, совокупность которых и определяет вид обобщенной изотермы. Обычно адсорбированное количество растворенного вещества рассчитывают по изменению концентрации раствора, которое измеряют подходящим химическим методом анализа концентрации растворенного вещества или интерферометрически (для неокрашенных растворов), спектроскопически (для веществ, имеющих характеристические полосы поглощения света), по изменению величины поверхностного натяжения (для ПАВ) или по интенсивности радиоактивного излучения, если исследованное вещество имеет радиоактивную метку. При высоких значениях активной удельной поверхности адсорбента и, соответственно, высокой адсорбции можно определять непосредственно гиббсовский поверхностный избыток весовым методом. Аналогичные данные можно получить по интенсивности радиоактивного излучения адсорбционного слоя.

Изотерма изменения состава раствора, которая при некоторых допущениях считается адекватной изотерме адсорбции [1], описывается соотношением:

$$n^0 \Delta x_2 / m = n_2^a (1 - X_2^1) - n_1^a X_2^1, \quad (3.1)$$

где Δx_2 – уменьшение мольной доли x_2^1 компонента 2 в растворе, обусловленное тем, что n^0 – молей исходного раствора контактирует с m – граммами адсорбента; n_1^a , n_2^a – число молей компонентов 1 и 2 в расчете на единицу массы (грамм) адсорбента.

В уравнение 3.1 входят две неизвестные величины, n_1^a , n_2^a , которые могут быть найдены только при сопоставлении результатов двух методов, из которых один позволяет определить поверхностный избыток одного из компонентов, а другой дает сведения об изменении концентрации раствора. Хотя такое исследование и возможно, однако оно сопряжено с известными экспериментальными трудностями, и чаще всего при изучении адсорбции прибегают лишь к определению концентрации растворов, в связи с чем уравнение 3.1 преобразуют при введении некоторых упрощений.

Если растворенное вещество имеет низкую истинную растворимость, что характерно для ПАВ и красителей, и растворы можно считать бесконечно разбавленными, то даже при сравнительно большом значении n_1^a (количестве адсорбированных молей растворителя)

$$n_1^s x_2^1 \ll n^0 x_2^1 \quad \text{и} \quad n_2^a (1 - x_2^1) \cong n_2^a,$$

то
$$n^0 \Delta x_2^1 / m \cong n_2^a. \quad (3.2)$$

При таких допущениях обобщенная изотерма преобразуется в индивидуальную изотерму адсорбции растворенного вещества, несмотря на возможность адсорбции значительного количества растворителя.

В том случае, если рассчитанная по изменению концентрации раствора изотерма адсорбции растворенного вещества имеет максимум при равновесной мольной доле, меньшей предела растворимости, то можно предполагать, что после насыщения монослоя, адсорбция далее не идет и, несмотря на относительно низкие значения мольной доли растворенного вещества x_2^1 , изотерма изменения состава вещества адекватна изотерме адсорбции.

Тогда

$$n^0 \Delta x_2^1 / m = n_2^a (1 - x_2^1). \quad (3.3)$$

Аналогичная картина возможна и в том случае, если адсорбция растворителя все же происходит, но после насыщения монослоя его состав остается неизменным.

Сложность адсорбционных процессов, отягощенных подчас изменением межмолекулярного взаимодействия компонентов в растворе и в адсорбционном слое, приводит к появлению большого числа разнообразных изотерм адсорбции, которые можно разделить на несколько групп. Такую классификацию предложил Гилльс (Giles) (см. рис. 3.1).

На основе анализа формы начального участка выделены 4 характерных класса изотерм. Деление изотерм на типы проводится на основании изменения формы кривой в области высоких концентраций. Наиболее общим является класс L (класс изотерм Ленгмюра), на начальном участке

изотермы этого класса выгнуты относительно оси концентраций, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии адсорбата с адсорбентом. Изотермы $L-2$ характерны насыщением адсорбционного слоя при определенной концентрации, выше которой адсорбция достигает предела. Если адсорбция продолжается и после насыщения монослоя, то возможны изотермы $L-3$, которые при насыщении адсорбционного слоя и появлении второго плато переходят в изотермы $L-4$. Для изотермы $L-5$ характерно наличие максимума. Как правило, это возможно в результате какого-либо изменения состояния, происходящего с растворенным веществом, например, при мицеллообразовании или при наличии примесей высокоактивных веществ, находящихся в виде ассоциатов с другими молекулами.

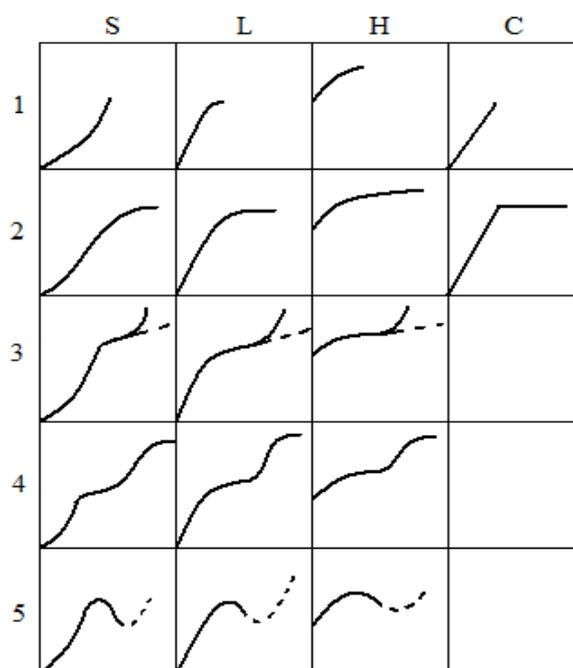


Рис.3.1. Классификация Гилльса (Giles) изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности

Класс изотерм S характерен вогнутостью начального участка относительно оси концентраций. Это характерно при слабом взаимодействии адсорбата с адсорбентом. При последующем увеличении концентрации возможна точка перегиба, что придает таким изотермам S -образный вид. При более высоких концентрациях может происходить насыщение монослоя, образование полимолекулярного слоя и появление второго плато, а также может быть максимум на кривой при вытеснительной адсорбции или при изменении состояния растворенного вещества.

Изотермы класса H отличаются высоким сродством адсорбата к адсорбенту. Они наблюдаются при чрезвычайно сильной энергии адсорбции и в области очень малых концентраций пересекаются с осью ординат.

Класс *C* отличается линейным начальным участком изотерм, что указывает на постоянство константы распределения растворенного вещества между адсорбционным слоем и раствором. Такие изотермы достаточно часто наблюдаются для микропористых адсорбентов (в том числе и волокон) при адсорбции красителей, когда в результате адсорбции происходит увеличение поверхности адсорбента пропорционально количеству адсорбированного вещества (происходит раскрытие ранее недоступной поверхности – механизм замка на застежке молнии).

Взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента может быть химическим или физическим. Многие адсорбенты, в том числе подавляющее большинство волокон, в водной среде несут на своей поверхности заряд, знак которого и величина определяются значением *pH* раствора. Для всех волокон, оксидов, гидроксидов существует такое значение *pH*, при котором поверхность не заряжена. Это состояние называется точкой нулевого заряда.

Поверхность многих адсорбентов, и особенно волокон, неоднородна, – мозаична в связи с распределением на границе раздела фаз активных центров различной адсорбционной активности (высокой и низкой), таких, как полярные и неполярные группы, адгезированные загрязнения (например, жиры и воска на натуральных волокнах, включения силикатов в волокнах) и т.д. В этой связи поверхность многих адсорбентов плохо охарактеризована. Что же касается синтетических волокон, то характер их поверхности может меняться и при изменении молекулярной массы полимера – их надмолекулярная структура оказывает влияние на микропористость и степень кристалличности. Кроме того, при получении волокон используются разнообразные ПАВ в качестве авиважных средств, которые часто остаются на волокнах, искажая результаты исследования адсорбции, поскольку часть адсорбционных центров оказывается либо занятой, либо экранирована.

Химическая адсорбция или сорбционный процесс, сопровождающийся набуханием полимерных адсорбентов, происходят с разрушением межмолекулярных связей между макромолекулами и образованием новых связей адсорбент – адсорбат (полярные группы макромолекул – вода или другая полярная жидкость). Как первая стадия хемосорбции всегда проявляется адсорбция физическая, т.е. непосредственно процесс притяжения молекул адсорбата к поверхности адсорбента, и лишь затем происходит поверхностная реакция, диффузия молекул адсорбата через границу раздела фаз внутрь волокна с раскрытием “внутренней” поверхности пористого пространства в аморфных участках волокон и т.д. Таким процессам соответствуют изотермы *C*–2 (см. рис.3.1). В таком процессе число свободных адсорбционных центров остается постоянным в широкой области концентраций растворов. По мере заполнения одних центров появляются новые, и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбированного из раствора вещества.

Большое значение при адсорбции имеет состояние растворенного вещества. Многие поверхностно – активные вещества в водных растворах при определенной концентрации находятся в виде агрегатов, содержащих от нескольких молекул до сотен и даже тысяч. Образование мицелл в растворах ПАВ, как правило, препятствует адсорбции, если $\Delta G_m > \Delta G_a$, где ΔG_m - изменение энергии Гиббса при мицеллообразовании, ΔG_a - изменение энергии Гиббса при адсорбции. Образование агрегатов молекул (мицелл), вплоть до выделения коллоидных частиц, например, красителей, изменяет характер взаимодействия с поверхностью и вызывает переход от адсорбции к гетероадагуляции. В водных растворах большое значение имеют величина и знак заряда волокон и растворенных веществ.

При изучении адсорбции наиболее информативными являются исследования кинетики процесса, форма изотермы, наличие плато, тип адсорбции - мономолекулярная или полимолекулярная, ориентация молекул в адсорбционном слое, влияние температуры и природа сил взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью. Большую пользу приносят ИК – спектроскопические исследования, позволяющие установить тип взаимодействия адсорбированных молекул с активными центрами на поверхности, выявить конкуренцию растворенных веществ за активные центры.

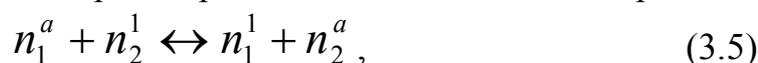
В ряде случаев адсорбцию ПАВ на твердых адсорбентах можно описать эмпирическим уравнением типа изотермы адсорбции Фрейндлиха

$$n^0 \Delta x_2^1 / m = \Gamma = Kc^\alpha, \quad (3.4)$$

где K и α – константы.

Изотермы типа L (см. рис.3.1.) в области разбавленных растворов могут быть описаны уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, которое при определении адсорбции растворенного вещества должно учитывать возможную адсорбцию растворителя.

Рассматривая адсорбцию из растворов как квазихимический процесс



получим, что константа равновесия в соответствии с законом действующих масс:

$$K = a_2^a a_1^1 / a_2^1 a_1^a, \quad (3.6)$$

где a_i^1, a_i^a – соответственно активность i -компонента в растворе и адсорбционном слое.

Для разбавленных растворов и ненасыщенных адсорбционных слоев (пренебрегая отклонением от идеальности)

$$K = x_2^a x_1^1 / x_2^1 x_1^a = S_2 / S_1, \quad (3.7)$$

где $S_1 = x_1^a / x_1^1$; $S_2 = x_2^a / x_2^1$.

Уравнение 3.7 показывает, что константа равновесия может быть выражена через коэффициент распределения S компонентов системы между адсорбционным слоем и раствором.

Эверетт [1] преобразовал уравнение 3.7, включив в него экспериментально определяемую величину изменения концентрации раствора $n^0 \Delta x_2^1 / m$.

После преобразований уравнение 3.7 приходит к виду

$$\frac{x_2^1 x_1^1}{\Delta x_2^1 n^0 / m} = \frac{m}{(n_2^a)_m} \left(x_2^1 + \frac{1}{K-1} \right), \quad (3.8)$$

где $(n_2^a)_m$ – предельное количество адсорбированных в мономолекулярном слое молекул растворенного вещества.

Учитывая, что для разбавленных растворов $x_1^1 \cong 1$ и $n^0 \Delta x_2^1 / m \cong n_2^a$, уравнение 3.8 принимает вид:

$$\frac{x_2^1}{n_2^a} = \frac{1}{(n_2^a)_m} \left[x_2^1 + \frac{1}{K-1} \right] = \frac{1}{(n_2^a)_m (K-1)} + \frac{x_2^1}{(n_2^a)_m} \quad (3.9)$$

или, переходя к мольным величинам,

$$x_2^1 / a = (1 / a_m (K-1)) + (x_2^1 / a_m). \quad (3.10)$$

Уравнение 3.10 представляет собой линейную форму уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, в котором константа K учитывает обмен компонентов раствора в адсорбционном слое. При переходе от мольных долей к молярной концентрации уравнение приобретает вид:

$$a = a_m \frac{(K-1)c}{1+(K-1)c}. \quad (3.11)$$

Приведенные выше уравнения (3.4...3.11) справедливы для мономолекулярной адсорбции и не учитывают как латеральные взаимодействия при насыщении адсорбционных слоев, так и электрические взаимодействия адсорбированных молекул между собой и с адсорбентом. При диссоциации растворенных веществ в растворе и их адсорбции на заряженной поверхности, несущей двойной ионный слой, необходимо учитывать электростатические взаимодействия в адсорбционном слое. Эти взаимодействия будут подробно обсуждаться при рассмотрении адсорбции ионогенных ПАВ на поверхности волокон и других заряженных адсорбентов.

3.2. АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВОЛОКНАХ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Использование органических растворителей для химической чистки или в ряде стадий технологических процессов текстильного производства вызвало необходимость исследования и очистки текстильных материалов в присутствии ПАВ или крашения из неводной среды. В этой связи оказалось крайне необходимым изучение адсорбции ПАВ из неполярных сред на волокнах.

Может быть, на первый взгляд покажется странным утверждение, что адсорбцию из неводных сред на волокнах изучать легче, чем из водных растворов, но это действительно так. По крайней мере, экспериментальные трудности с определением изменения концентрации предельно разбавленных растворов ПАВ в неполярной среде окупаются возможностью однозначного трактования полученных при этом данных в связи с отсутствием диссоциации поверхностных групп волокна, неизменностью удельной поверхности адсорбента которую можно считать равной той величине, которая определяется методом низкотемпературной адсорбции инертных газов, так как в отсутствие воды волокна в неполярных растворителях не набухают.

Естественно, что требуется экспериментальная техника, позволяющая измерить разность очень малых величин концентрации, так как мицеллообразование ПАВ в таких системах происходит в области очень разбавленных растворов. В этой связи лучшие результаты дает метод радиоактивной метки. Достаточно хорошо воспроизводимые результаты дает интерферометрический метод при условии, что измерения на приборе проводятся достаточно быстро, так, чтобы адсорбция ПАВ на стенках кюветы не изменила их коэффициента преломления и не вызвала искажений результатов. Вместе с тем, адсорбция на волокнах из неполярных сред идет в неожиданно больших количествах с образованием развитых полимолекулярных слоев, что в определенной степени облегчает задачу измерения разности концентраций растворов.

Естественно, что исследование равновесной адсорбции необходимо предварить исследованием кинетики адсорбции для выявления времени, необходимого для установления равновесия в системе. Такие исследования были проведены нами для адсорбции на твердых адсорбентах (аэросил, сажа), локализация молекул ПАВ на которых происходит исключительно на поверхности. Было установлено, что адсорбционное равновесие в таких системах достигается за время 45 мин...1 час. Исследование кинетики адсорбции различных ПАВ на таких волокнах, как хлопок, лавсан, шерсть показало, что процесс установления равновесия требует значительного времени – 15...16 часов. Это связано, вероятно, с тем, что молекулы ПАВ способны диффундировать внутрь волокон.

Адсорбцию молекул ПАВ на поверхности твердых адсорбентов можно уподобить псевдохимической реакции второго порядка, когда растворенное вещество взаимодействует с активными центрами на поверхности. Для мономолекулярной адсорбции этот процесс можно описать уравнением



где S – субстрат (молекулы ПАВ); A – активные центры поверхности адсорбентов; AS – адсорбционный комплекс.

В начальный момент времени, когда система далека от установления равновесия, процесс протекает исключительно в сторону адсорбции и скорость его будет определяться скоростью прямой квазихимической реакции, т.е. десорбцию можно не учитывать.

Тогда для начальной скорости адсорбции можем записать уравнение

$$w = - \frac{dc}{dt} = kc_s^{n_s} c_a^{n_a}, \quad (3.13)$$

где k – константа скорости адсорбции; $c_s^{n_s}$, $c_a^{n_a}$ – текущая концентрация молекул ПАВ и активных центров, n_i – порядок протекания квазихимической реакции адсорбции по концентрации ПАВ и активных центров, соответственно.

Полагая, что концентрация активных центров определяется массой адсорбента (m_a) и его активной удельной поверхностью (A_s) можем записать для концентрации активных центров

$$c_a = KA_s m_a, \quad (3.14)$$

где K – количество активных центров на единице площади поверхности адсорбента.

Тогда уравнение 3.14 можем записать как

$$w = - \frac{dc}{dt} = k' c_s^{n_s} m_a^{n_a}, \quad (3.15)$$

где k' – наблюдаемая константа скорости адсорбции.

Порядок процесса адсорбции по ПАВ и активным центрам волокна проводится методом Вант–Гоффа по кинетическим кривым адсорбции в сериях экспериментов при постоянной концентрации ПАВ и изменении массы адсорбента и при постоянной массе адсорбента, но изменении начальной концентрации раствора ПАВ. Пример таких зависимостей приведен на рис. 3.2.

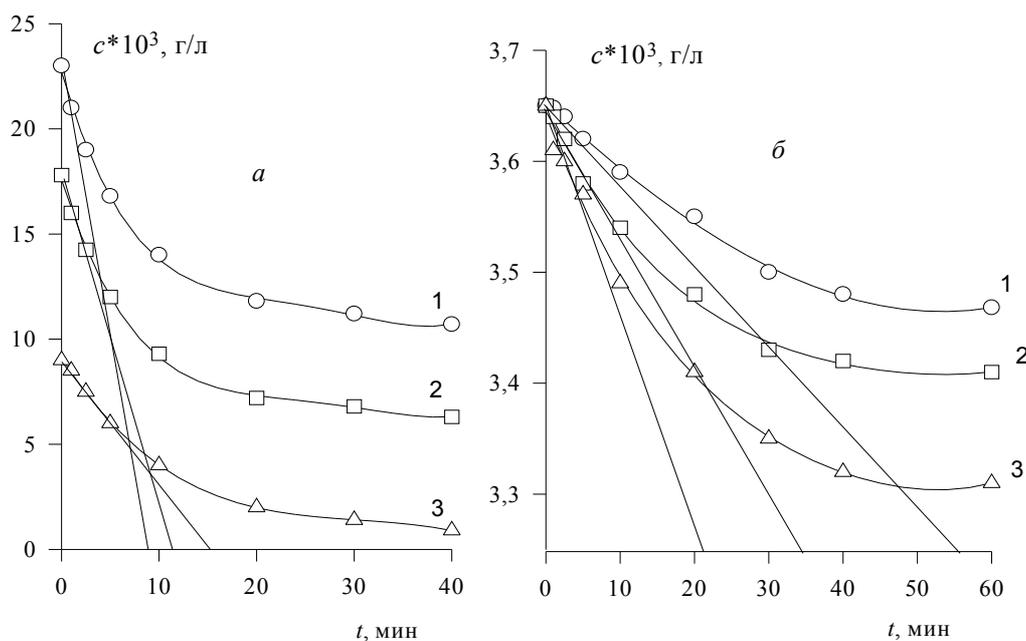


Рис.3.2. Зависимость концентрации растворов ПАВ (ТАБС-16) от времени контакта с полиэфирным волокном. а). При постоянном количестве адсорбента ($m_a=50$ г/л). начальная концентрация растворов $c_0 \cdot 10^2$, г/л: 1-2,26; 2-1,75; 3-0,85; б). При постоянной начальной концентрации растворов $c_0=3,65 \cdot 10^2$ г/л. Масса адсорбента (г/л) m_a : 1-2,62; 2-4,61; 3-10

Логарифмирование уравнение 3.14 дает выражение

$$\ln w = \ln k' + n_s \ln c_s + \ln n_a m_a, \quad (3.16)$$

откуда при постоянном значении массы адсорбента получим

$$\ln w = const + n_s \ln c_s, \quad (3.17)$$

а при постоянной начальной концентрации ПАВ в растворе

$$\ln w = const_1 + n_a \ln m_a. \quad (3.18)$$

Физический смысл постоянных $const$ и $const_1$ очевиден из уравнения 3.16.

После построения кинетических зависимостей адсорбции ПАВ волокном в координатах уравнений 3.17 и 3.18, пример которых приведен на рис.3.3 можно определить порядок процесса адсорбции, как по ПАВ, так и по адсорбенту. В рассматриваемом примере порядок процесса адсорбции по ПАВ составил $n_s = 1,2$, а по количеству волокна $n_a = 0,7$.

Найденные значения порядка квазихимической реакции адсорбции молекул из раствора на волокнах полиэфира может быть следствием того, что в начальный период адсорбция может происходить только на гидрофильных участках при взаимодействии их с полярными группами ПАВ. При дальнейшем течении процесса может быть задействована и гидрофобная часть поверхности адсорбента.

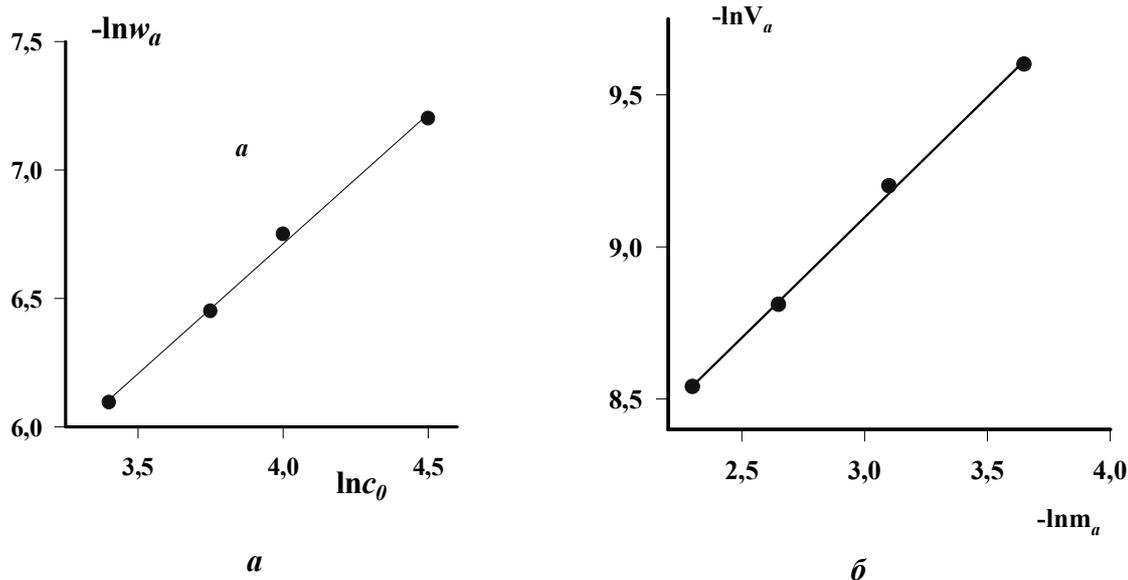


Рис.3.3. Зависимость начальной скорости процесса адсорбции от начальной концентрации ПАВ в растворе (а) и концентрации активных центров (массы адсорбента) (б)

На основании измерения изменений концентрации растворов были построены интегральные кинетические зависимости адсорбции триалкилбензолсульфоната натрия ТАБС-16 на полиэфирном волокне. Пример таких зависимостей приведен на рис.3.4.

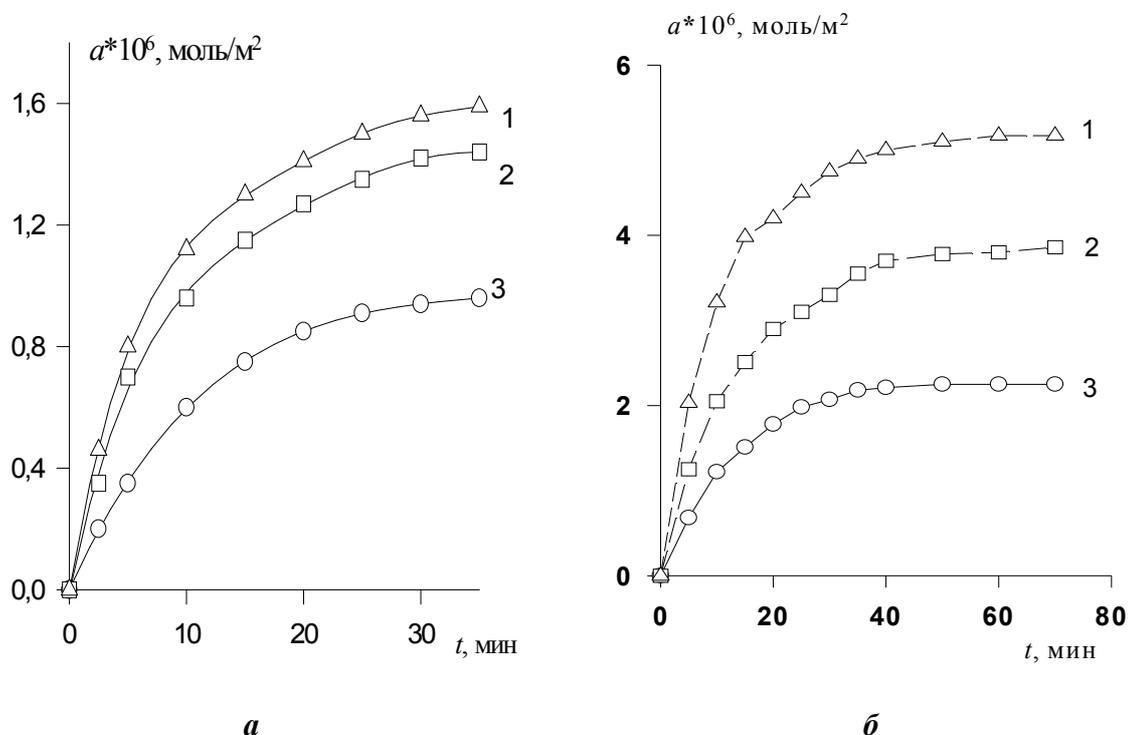


Рис.3.4. Кинетические кривые адсорбции ТАБС16 на лавсане
а) при постоянной массе адсорбента $m_a = 50$ г/л. $C_{\text{ПАВ}} \cdot 10^3$, г/л : 1 – 22, 2 – 17, 3 – 8,5.
б) при постоянной начальной концентрации раствора $c_0 = 3,6 \cdot 10^{-2}$, г/л.
Масса адсорбента m_a , г/л : 1 – 2,62; 2 – 4,61; 3 – 10.

Скорость адсорбции на однородной поверхности с образованием мономолекулярного слоя описывают уравнением

$$\frac{da}{dt} = k_a (a_p - a_t), \quad (3.19)$$

где k_a – константа скорости адсорбции, a_t , a_p – адсорбция в момент времени t и равновесная.

Представленные на рис.3.4. кинетические зависимости адсорбции ТАБС на лавсане достаточно корректно описываются уравнением

$$a = a_p (1 - e^{-k_a t}). \quad (3.20)$$

Как видно из приведенных на рис.3.4. зависимостей адсорбции ПАВ от времени контакта раствора с волокном, скорость адсорбции увеличивается при увеличении начальной концентрации раствора ПАВ и снижается с увеличением массы адсорбента. При определенной степени заполнения мономолекулярного слоя процесс адсорбции переходит из кинетической области в диффузионную. Очевидно, что при некоторой критической степени заполнения первого мономолекулярного слоя начинается процесс диффузии молекул ПАВ внутрь волокна.

Для гидрофильных волокон удаление некоторых видов загрязнений в среде с низкой диэлектрической проницаемостью возможно в результате вытеснительной адсорбции воды на тканях. Естественно, что это должен быть процесс, протекающий на молекулярном уровне, без капиллярной конденсации воды. Однако в подавляющем большинстве случаев загрязнители могут быть удалены только после адсорбции ПАВ, как на волокнах, так и на поверхности дисперсных компонентов загрязнения.

Исследования адсорбции ПАВ при одновременном определении электрокинетического потенциала волокон и дисперсий в среде перхлорэтилена и трихлорэтилена показало, что ни волокна, ни твердые частицы в отсутствии воды не заряжены.

В присутствии неионогенных ПАВ электрокинетический потенциал волокон и твердых частиц в среде органических растворителей также равен нулю. Электрокинетические свойства начинают проявляться при относительной влажности растворителей выше 80%, когда происходит капиллярная конденсация воды в капиллярах между волокнами. Интересно отметить, что при повышении концентрации анионоактивных ПАВ возрастает отрицательное значение электрокинетического потенциала, что свидетельствует о формировании полимолекулярного адсорбционного слоя при ориентации внешнего адсорбционного слоя молекул полярными группами в сторону растворителя.

Адсорбция катионоактивных веществ в условиях высокой относительной влажности органического растворителя приводит к возникновению положительного электрического потенциала, который уменьшается

при повышении концентрации этих ПАВ. Снижение электрокинетического потенциала свидетельствует о взаимодействии диссоциированных молекул катионоактивных веществ с отрицательно заряженными группами поверхностями.

В «сухих» растворителях увеличение концентрации растворов всех типов ПАВ повышает адсорбцию, как на волокнах, так и на дисперсиях пигментов. Схема образования возможных типов адсорбционного слоя на поверхностях различных адсорбентов из растворов в неполярных растворителях приведена на рис.3.5.

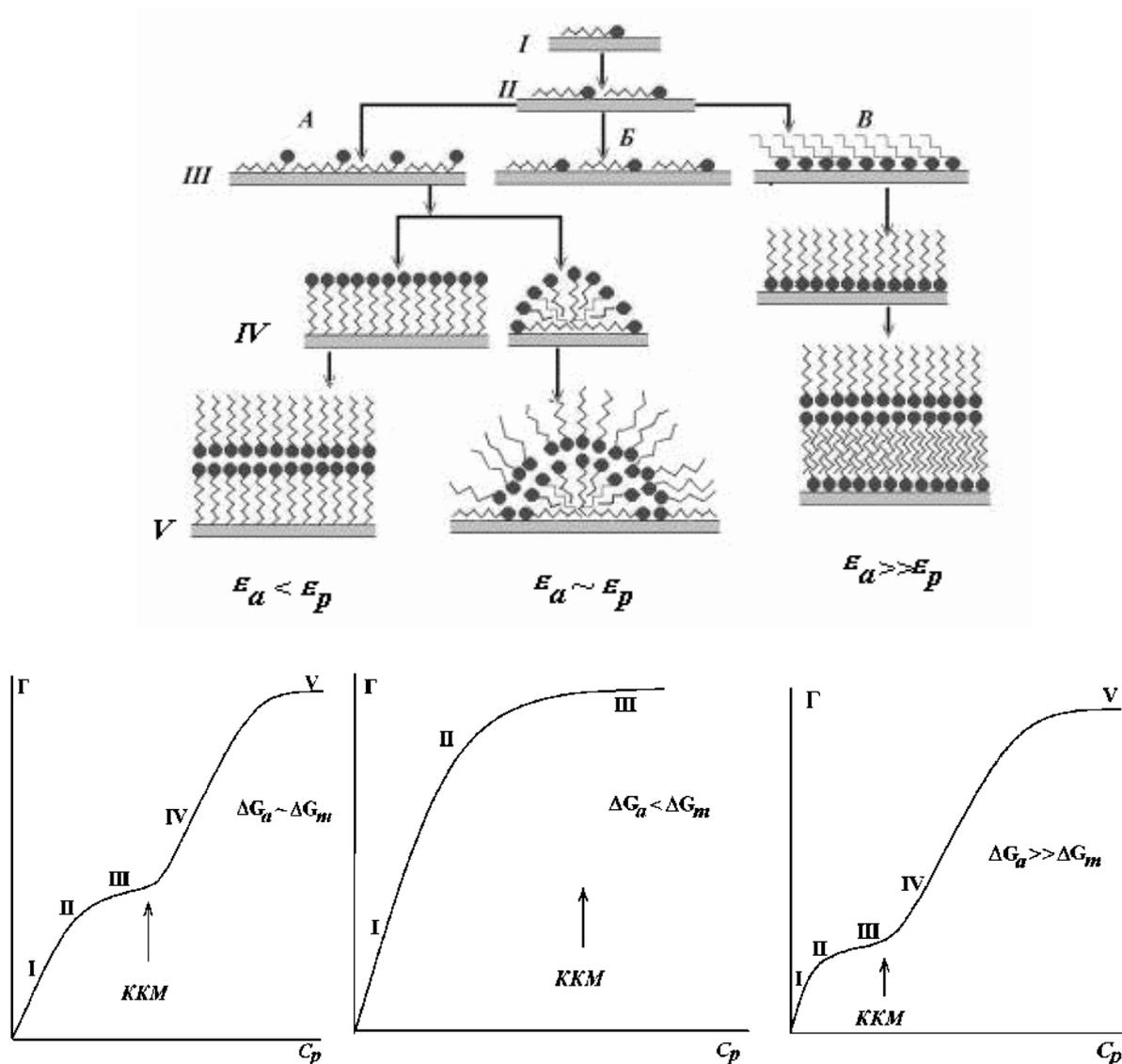


Рис.3.5. Схема адсорбционных слоев ПАВ при адсорбции из растворов с низкой полярностью среды и изотермы адсорбции ПАВ из растворов при различной полярности растворителя ϵ_p и адсорбента ϵ_a . ΔG_a , ΔG_p - энергия Гиббса адсорбции и мицеллообразования, соответственно

При специфической для каждой системы (ПАВ – растворитель – адсорбент) концентрации на изотермах адсорбции наблюдаются площадки, свидетельствующие о насыщении монослоя. Подчас адсорбция при этом достигает предела, но может продолжаться и далее. Исследования влияния природы текстильных волокон на адсорбцию немногочисленны и не позволяют с уверенностью судить о механизме адсорбционной связи молекул ПАВ с поверхностью текстильных материалов в среде неполярных растворителей.

Можно отметить, что адсорбция из перхлорэтилена и трихлорэтилена возрастает в ряду волокон в соответствии с увеличением их удельной поверхности, т.е. наблюдается ряд адсорбции на тканях: хлопок < ацетат целлюлозы < вискоза < шерсть, независимо от природы адсорбированных поверхностно-активных веществ – анионоактивные, катионоактивные или неионогенные. Аналогичные ряды наблюдаются при адсорбции неионогенных ПАВ из водной среды.

Проведенные в последнее время исследования адсорбции поверхностно-активных веществ на волокнах и тканях из среды перхлорэтилена и CCl_4 указали на формирование развитых адсорбционных слоев на границе раздела фаз. Такие изотермы классифицируются как *L-4* (см. рис.3.1.), характеризующиеся интенсивным взаимодействием молекул адсорбата с поверхностью адсорбента (рис.3.5, схема В).

Ориентация молекул первого адсорбционного слоя определяется полярностью молекул ПАВ и разностью диэлектрических проницаемостей растворителя и адсорбента. В неполярных средах ($\epsilon \leq 2$) практически любой адсорбент имеет бо́льшую диэлектрическую проницаемость, в том числе и волокна, особенно увлажненные. Взаимодействие с поверхностью электрически активных фрагментов молекул ПАВ (диполей, ионов) имеет существенно бо́льшее дальное действие, чем все виды молекулярных связей. В «сухих» неполярных средах диссоциация ионных ПАВ практически не происходит, поэтому формирование адсорбционного слоя начинается в результате адсорбции первого слоя дипольной частью молекул к поверхности адсорбента. Молекулы первого слоя фиксируются дипольной частью нормально к поверхности адсорбента. В соответствии с известным правилом уравнивания полярностей П.А. Ребиндера–де Бройна полярные группы молекул ПАВ адсорбируются на поверхности вещества с большим значением диэлектрической проницаемости ϵ .

Анализ электрических свойств адсорбционного слоя молекул с дипольным моментом, поверхностной плотности заряда на границе раздела фаз в неполярной среде показывает необходимость учета диполей изображения на поверхности адсорбента поверхностной плотностью [2]:

$$\rho_u^s = ((\epsilon_a - \epsilon_p) / (\epsilon_a + \epsilon_p)) \times \rho_a^s, \quad (3.21)$$

где ρ_a^s, ρ_u^s – поверхностная плотность адсорбированных диполей и диполей изображения; $\varepsilon_a, \varepsilon_p$ – диэлектрическая проницаемость адсорбента (волокна) и растворителя.

Это позволяет оценить разность потенциалов между монослоем и поверхностью:

$$\psi_1 = (\varepsilon_a \rho_u^s \mu) / ((\varepsilon_a + \varepsilon_p) \varepsilon_0). \quad (3.22)$$

μ – дипольный момент молекул ПАВ.

Расчет градиента потенциала в пределах протяженности дипольной части молекул ПАВ (плеча диполя – l) $E = -\psi_1/l$ дает оценочную величину 10^{10} в/м. Такие огромные значения градиента потенциала способны вызвать локальный пробой, который, например, для неионогенных ПАВ способен происходить путем отрыва протона гидроксильной группы и его перехода на поверхность адсорбента, из-за чего она заряжается положительно. Фрагментарность волокон, приводящая к неоднородности электрического поля, способствует упрочению первого (внутреннего) граничного слоя. Внешние (начиная со второго) слои носят стерический характер с перекрытием углеводородных цепочек неполярных частей молекул ПАВ. Электрический потенциал ψ_2 внешней части адсорбционного слоя обусловлен ориентацией дипольных частей молекул на поверхности раздела фаз:

$$\psi_2 = (\rho_a^s \mu) / ((\varepsilon_a + \varepsilon_p) \varepsilon_0). \quad (3.23)$$

Такие электрические взаимодействия, наряду с ван-дер-ваальсовыми силами, приводят к формированию полимолекулярных адсорбционных слоев некоторых ПАВ на поверхности волокон и твердых частиц полярной и неполярной природы. На поверхности волокон ПАВ могут формировать полимолекулярные слои с последующей диффузией через поверхность внутрь волокна; изотермы адсорбции соответствуют L-4 (см. рис.3.1.). Такие многослойные адсорбционные образования обладают жидкокристаллическими свойствами, и часто адсорбция оказывается необратимой. Формирование их происходит при низких равновесных концентрациях растворов, значительно меньших ККМ. Описать оба участка таких изотерм адсорбции можно формализованным уравнением Ленгмюра. Пример изотерм адсорбции ПАВ на различных волокнах приведен на рис.3.6 и 3.7, а линейные формы зависимостей на рис. 3.8. Построение таких зависимостей позволяет определить предельную адсорбцию в первом адсорбционном слое и предельную адсорбцию при формировании полимолекулярных слоев.

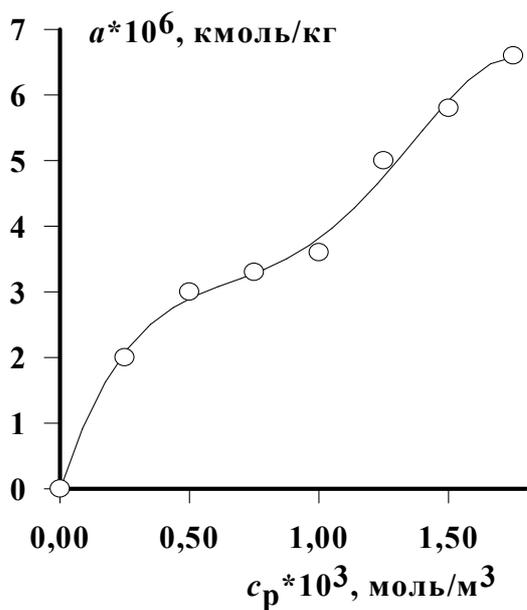


Рис.3.6. Изотерма адсорбции имидостата-О на полиэфирном волокне из ПХЭ при 293 К

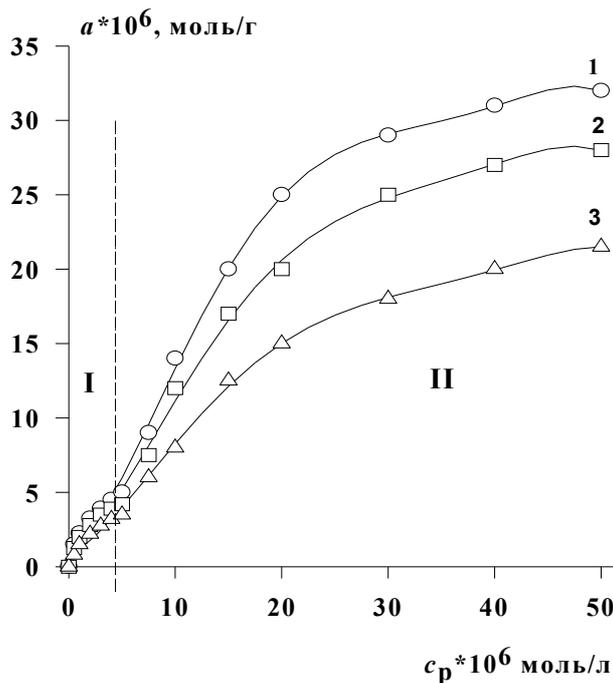


Рис.3.7. Изотермы адсорбции ТАБС-16 на волокнах из ПХЭ при 293 К
Волокна: 1- лавсан, 2 - шерсть, 3 - хлопок

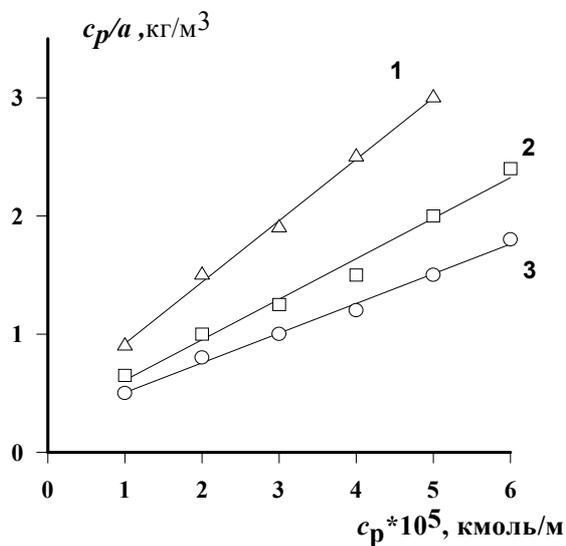
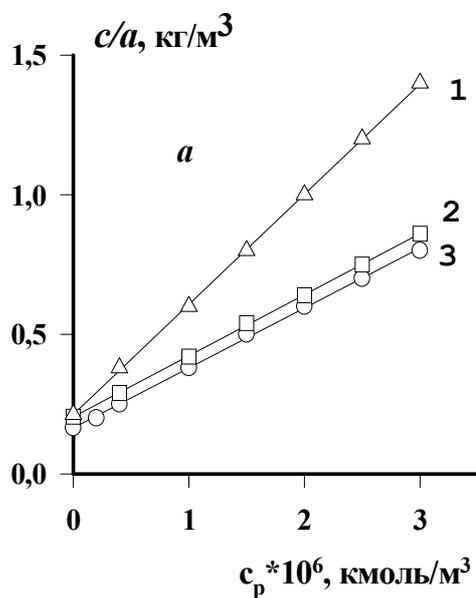


Рис.3.8. Изотермы адсорбции ТАБС-16 на волокнах из ПХЭ при 293 К в линейной форме уравнения Ленгмюра. (а – начальные участки изотерм (I); б – участки изотерм при высоких степенях заполнения адсорбционного слоя (II).)

Волокна: 1 – хлопок, 2 – шерсть, 3 – лавсан

Результаты расчета приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Свойства адсорбционных слоев ПАВ на границе с неполярной средой

ПАВ	Адсорбент	Растворитель	$A_{уд} \frac{M^2}{г}$	$a_m^1 * 10^6 \frac{моль}{M^2}$	$A_0 * 10^{20} \frac{M^2}{молекула}$	$a_m^n * 10^5 \frac{моль}{M^2}$	$A_0^n * 10^{20} \frac{M^2}{молекула}$	n
ТАБС-12	Хлопок	ПХЭ	0,75	–	–	4,63	3,4	8
	Шерсть	ПХЭ	0,67	–	–	5,42	2,9	8
	Лавсан	ПХЭ	0,37	–	–	6,06	2,6	8
ТАБС -14	Хлопок	ПХЭ	0,75	–	–	4,98	3,2	8
	Шерсть	ПХЭ	0,67	–	–	5,81	2,7	8
	Лавсан	ПХЭ	0,37	–	–	6,44	2,5	8
ТАБС -16	Хлопок	ПХЭ	0,75	6,45	25	5,32	3,0	8
	Шерсть	ПХЭ	0,67	7,70	21	6,19	2,6	8
	Лавсан	ПХЭ	0,37	8,41	19	6,90	2,3	8
ТАБС -12	СГ	ПХЭ	475	1,23	126	–	–	1
ТАБС -14	СГ	ПХЭ	–	1,13	135	–	–	1
ТАБС -16	СГ	ПХЭ	–	1,08	140	–	–	1
АС -18	Сажа	ПХЭ	50,5	5,68	29	–	–	1
Оксифос-Б	Сажа	ПХЭ	–	4,16	40	–	–	1
ДС-10	Сажа	ПХЭ	–	3,60	47	–	–	1
Имида- стат О	капрон	ПХЭ	0,17	8,0	20,7	3,19	5,0	4
–	Лавсан	ПХЭ	0,21	7,8	21,2	3,30	4,9	4
Цикли- мид С ₁₃	Аэросил	ПХЭ	1550	1,55	109	–	–	–
	Аэросил	ССl ₄	–	1,87	107	–	–	–

Обозначения: a_m^1 , a_m^n – максимальная (предельная) адсорбция в первом моно-слое и максимальная адсорбция на данном адсорбенте в полислое; ТАБС – диэтилалкилбензолсульфонат натрия, цифра указывает число атомов углерода в алкильной цепи; АС-18 – алкилсульфат натрия; имидастат-О – N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-олеилимидазолиний дихлорид; тридециламидаминокарбоксиветалин – циклимид С13; ПХЭ – перхлорэтилен; СГ – силикагель; Сажа – сажа ТМ15; n – количество адсорбционных слоев.

Повышение влажности волокон способствует адсорбции ПАВ из среды с низкой диэлектрической проницаемостью, как это видно из приведенных на рис.3.9 данных, повышая предел адсорбции в первом адсорбционном слое и смещая начало формирования полимолекулярных слоев в область меньших равновесных концентраций растворов. Сорбированная на волокнах вода как бы промотирует процесс адсорбции ПАВ.

Исследование обратимости процесса адсорбции ПАВ на волокнах показало, что в этих системах проявляется адсорбционный гистерезис, что можно видеть из данных, представленных на рис.3.10.

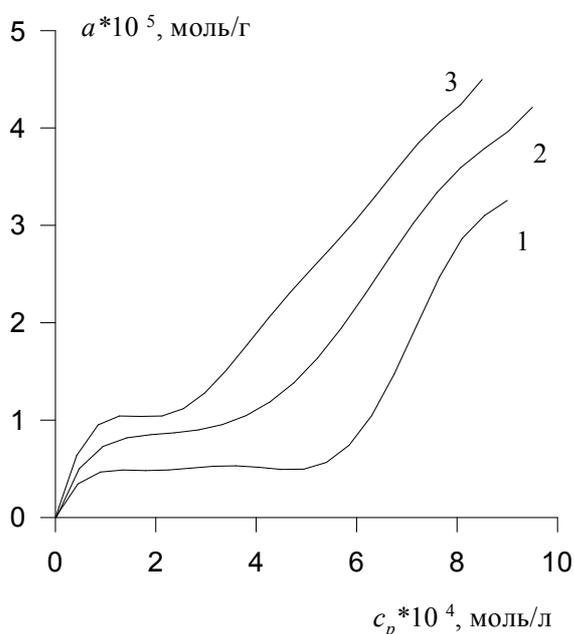


Рис.3.9. Влияние влажности ткани на адсорбцию ПФСК-8 на хлопковом волокне. Влажность волокна, %: 1-0; 2-65; 3-80

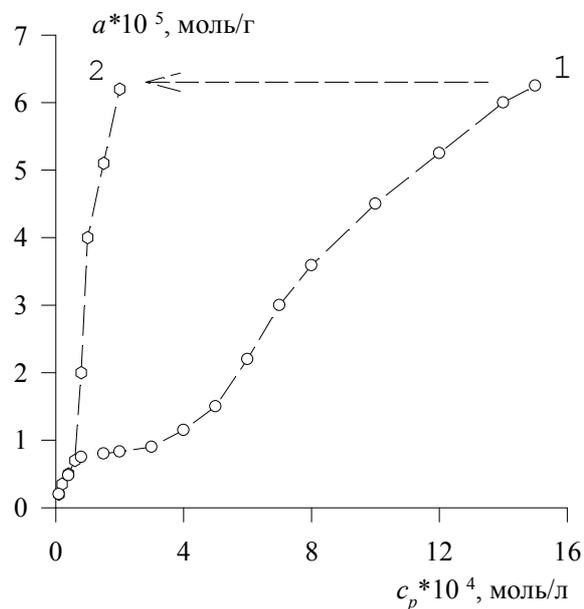


Рис.3.10. Изотерма адсорбции (кривая 1.) и десорбции (кривая 2) ПФСК-8 на хлопке при 293 К и влажности волокон 65 %

Этот гистерезис связан с проникновением молекул ПАВ внутрь волокон и затруднением их выхода в раствор, требующего длительного времени. Этот факт можно использовать для создания пролонгированного эффекта поверхностной модификации тканей, когда модифицирующее вещество – ПАВ будет постепенно выходить на границу раздела из волокон при удалении поверхностного слоя в процессе эксплуатации изделий из текстильных материалов при стирке и химической чистке.

Из приведенных в табл. 3.1 данных видно, что на границе раздела волокно – раствор формируются полимолекулярные слои, состоящие из 4-8 мономолекулярных слоев.

Совершенно очевидно, что такие слои будут формироваться по обе стороны поверхности раздела фаз. При адсорбции ПАВ на поверхности твердых адсорбентов, диффузия молекул через границу раздела фаз в которых невозможна, формируется только один мономолекулярный слой. При исследовании адсорбции на твердых адсорбентах, проникновение ПАВ внутрь которых невозможно, например, на саже или силикагеле, показало, что изотермы адсорбции имеют иной характер, нежели тот, который наблюдается при адсорбции на волокнах, что свидетельствует об

ином механизме адсорбции на таких адсорбентах. Что видно из данных, представленных на рис 3.11, 3.12.

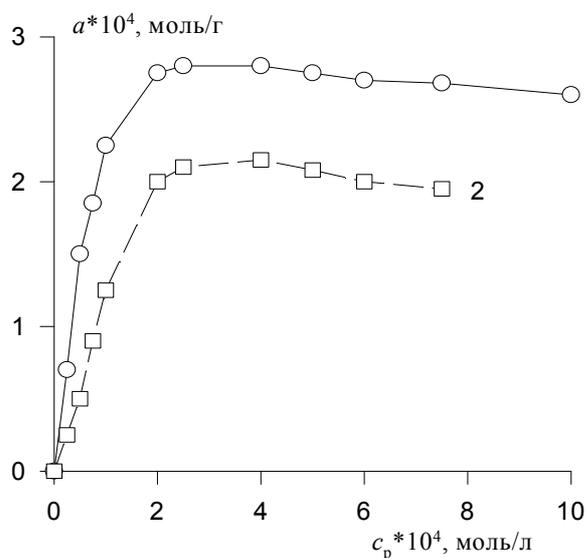


Рис.3.11. Изотермы адсорбции ПАВ на поверхности сажи из ПХЭ при 293К. ПАВ: 1 – октадецилсульфат натрия, 2 – оксифос-Б

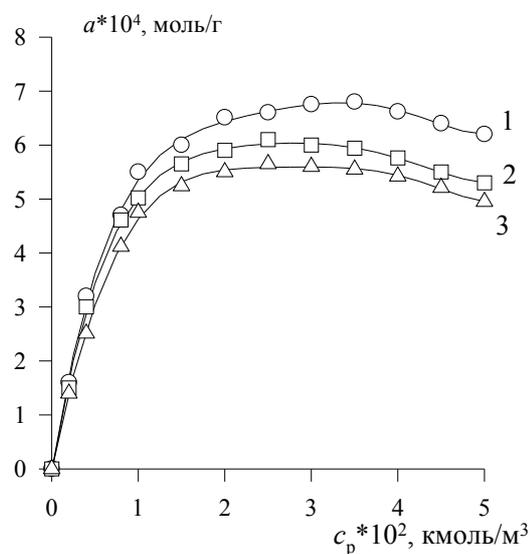


Рис.3.12. Адсорбция ТАБС на силикагеле из ПХЭ при 293 К. Количество метиленовых групп в молекулах ТАБС: 1 – 12, 2 – 14, 3 – 16

Из приведенных на рис.3.11 и 3.12 данных видно, адсорбция по мере увеличения концентрации растворов проходит через максимум. Это возможно в том случае, если адсорбционные слои имеют надмолекулярную структуру, формирование которой конкурирует с образованием мицелл в равновесном растворе, контактирующем с адсорбентом. Кроме того, следует учитывать также и возможную адсорбцию растворителя.

Учесть влияние состава адсорбционного слоя можно путем обработки экспериментальных данных по уравнению Эверетта [1]

$$\frac{Ax_1x_2}{n_0\Delta x_2} = \frac{1}{n_a(K-1)} + \frac{1}{n_a}x_2, \quad (3.24)$$

где A – площадь поверхности адсорбционного слоя, n_0, n_a – общее число молей растворителя и растворенного вещества в системе и количество молей растворителя и ПАВ в адсорбционном слое, K – константа обмена квази-химической реакции (адсорбции компонентов раствора на твердом адсорбенте). Индекс 1 соответствует растворителю, индекс 2 соответствует ПАВ.

На рис.3.13 приведена изотерма адсорбции в координатах уравнения Эверетта.

После определения константы обмена K и общего количества адсорбированных молей растворителя и ПАВ по линейной зависимости, показанной на рис. 3.13, можно рассчитать собственно адсорбцию ПАВ как

$$a = \frac{n_a K x_2}{1 + (K - 1)x_2} \quad (3.25)$$

Изотермы адсорбции ТАБС на различных волокнах с учетом адсорбции растворителя приведены на рис.3.14. Можно видеть, что эти изотермы имеют Ленгмюровский вид. Отметим также, что выход изотерм на плато происходит при концентрациях, близких к ККМ.

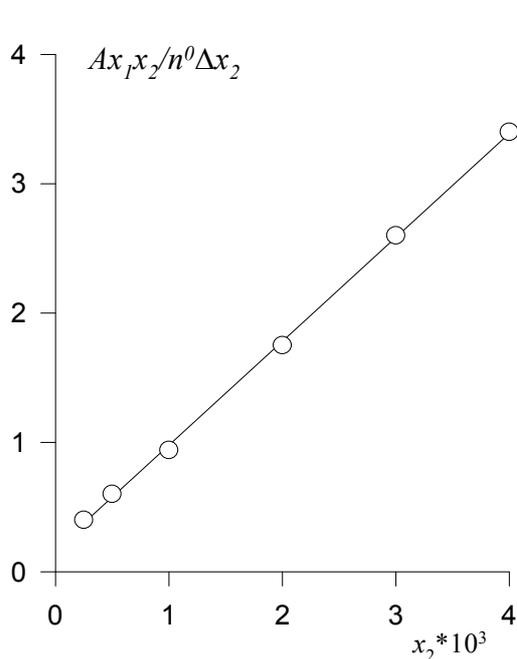


Рис.3.13. Изотерма адсорбции ТАБС-12 на поверхности силикагеля из ПХЭ при 293К в координатах уравнения Эверетта

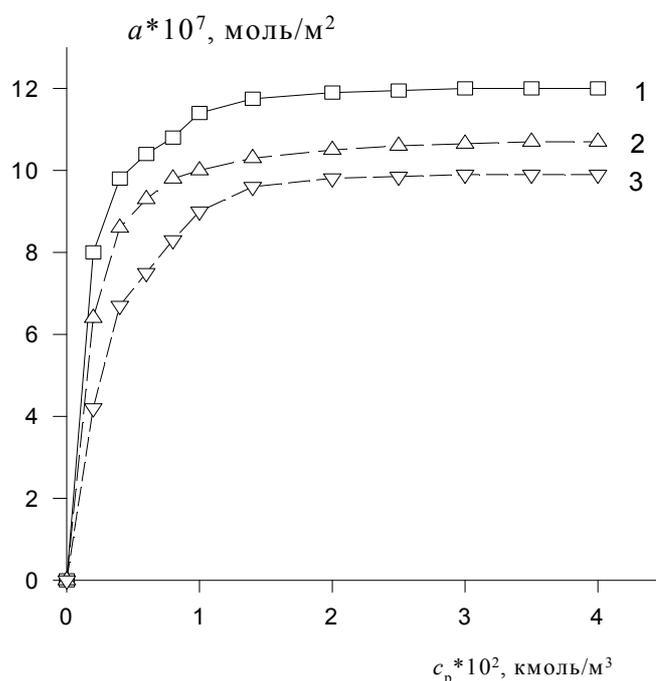


Рис.3.14. Изотермы адсорбции ТАБС на силикагеле из ПХЭ при 293 К. (Учтена адсорбция растворителя)

Растворы ПАВ, в которые помещают волокно при изучении адсорбции, с начальной концентрацией растворенного вещества выше ККМ содержат мицеллы. В этой связи механизм адсорбции, молекулярный или мицеллярный, можно выявить по соотношению энергий Гиббса процессов мицеллообразования и адсорбции. Энергия Гиббса процесса адсорбции рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln K_a, \quad (3.26)$$

где K_a – константа адсорбционного равновесия, учитывающая обменный характер адсорбции из растворов, (константа распределения второго ком-

понента между адсорбционным слоем и раствором). Эта константа определяется по начальному участку изотермы адсорбции при формировании ненасыщенного адсорбционного слоя для исключения возможного эффекта латеральных взаимодействий.

Адсорбционный молекулярный слой, формируемый при адсорбции из растворов, можно рассматривать как двумерную фазу, в которой отношение компонентов определяется различиями в энергии взаимодействия их молекул с активными центрами поверхности адсорбента, а суммарное относительное заполнение поверхности всегда равно единице, т.е. для двухкомпонентного раствора в расчете на единицу массы адсорбента

$$\frac{A_{01}n_1^a N_a}{A_s} + \frac{A_{02}n_2^a N_a}{A_s} = \Theta_1 + \Theta_2 = 1, \quad (3.27)$$

где A_{01}, A_{02} – площадь, занятая молекулой растворителя и растворенного вещества в адсорбционном слое; n_1^a, n_2^a – число молей адсорбированных растворителя и растворенного вещества; A_s – удельная поверхность адсорбента; N_a – число Авогадро; Θ_1, Θ_2 – доля поверхности, занятая молекулами растворителя и ПАВ, соответственно.

Уравнение 3.27 справедливо для непористых и крупнопористых адсорбентов при обратимой адсорбции. Выражая концентрации компонентов в адсорбционном слое в мольных долях, получим для парциальной константы равновесия каждого компонента, например, для ПАВ:

$$K = x_2^a \gamma_2^a / x_2^1 \gamma_2^1, \quad (3.28)$$

где γ_2^a, γ_2^1 – коэффициенты активности ПАВ в адсорбционном слое и в растворе.

Учитывая, что соотношение $n_i^a / A_s = a$, можем записать уравнение 3.27, как

$$(a_2 A_{02} + a_1 A_{01}) N_a = 1. \quad (3.29)$$

Пренебрегая адсорбцией растворителя, т.е. полагая, что $a_{1m} = 0$ и учитывая выражение $a_m = 1 / A_0 N_a$, можем написать для начального участка изотермы адсорбции

$$a_2 = a_{m2} - a_1 \frac{A_{01}}{A_{02}}. \quad (3.30)$$

Тогда мольные доли адсорбированных веществ можно выразить, как

$$x_2^a = \frac{a_2}{a_1 + a_2} = \frac{a_2}{a_{m1} - a_2 \left(\frac{A_{02}}{A_{01}} \right) + a_1} \quad (3.29)$$

и

$$x_1^a = \frac{a_1}{a_1 + a_2} = \frac{a_{m1} - a_2 \left(\frac{A_{02}}{A_{01}} \right)}{a_{m1} - a_2 \left(\frac{A_{02}}{A_{01}} \right) + a_2} \quad (3.30)$$

Можно считать, что
$$A_{01} = \frac{V_{m1}^{2/3}}{N_a} \quad (3.31)$$

где V_{m1} – мольный объем растворителя.

Мольные доли компонентов в растворе рассчитываются обычным путем.

Коэффициенты активности стремятся к единице при бесконечном разбавлении, поэтому для нахождения константы адсорбционного равновесия экспериментальные данные экстраполируют к $\Theta \rightarrow 0$. Такая экстраполяция выполняется в координатах $\ln \left(\frac{x_2^a}{x_2^l} \right) - \Theta_2$. Пример зависимости, построенной в таких координатах, приведен на рис.3.15.

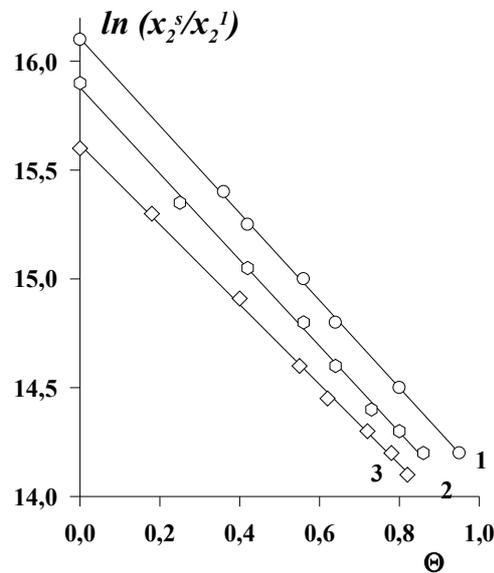


Рис.3.15. Линейная форма изотерм адсорбции ТАБС-16 из ПХЭ на волокнах (1-хлопок, 2-лавсан, 3-шерсть)

На рис. 3.15 показаны экспериментальные данные, приведенные ранее на рис. 3.7, обработанные в координатах линейной экстраполяции. Найденные значения константы адсорбционного равновесия позво-

ляют рассчитать энергию Гиббса при адсорбции ТАБС-16 на волокнах, которая составила соответственно [2] 38,9; 38,1 и 37,8 кДж/моль для хлопка, лавсана и шерсти. Энергия Гиббса мицеллообразования этого ПАВ, найденная нами ранее, при температуре адсорбции 293 К составляет 4,5 кДж/моль. Поэтому становится очевидным, что адсорбция этого ПАВ на волокнах будет подавлять мицеллообразование и протекать по молекулярному механизму. Переход от мономолекулярной адсорбции к полимолекулярной на полярных адсорбентах из среды органических растворителей с малой диэлектрической проницаемостью происходит, как правило, в области равновесных концентраций, близких ККМ. Очевидно, что адсорбция ТАБС на волокнах в виде мицелл маловероятна. Аналогичные результаты получены при изучении адсорбции имидостата-О на волокнах.

Установлено также, что агрегированные слои образуются и при адсорбции циклимида на полярном мелкопористом адсорбенте - аэросиле. Вместе с тем, можно полагать, что адсорбция циклимида протекает с агрегированием адсорбционного слоя, по-видимому, с образованием надмолекулярных структур с пониженной подвижностью молекул ПАВ.

Расчет энергии Гиббса адсорбции ТАБС на силикагеле проводили по описанной выше методике, но с учетом того, что адсорбент пористый. Общий объем адсорбционного слоя можно представить в виде суммы парциальных объемов адсорбированных компонентов.

$$V_a = a_1 \bar{V}_1 + a_2 \bar{V}_2, \quad (3.32)$$

где V_a – объем мезопор силикагеля, найденный по низкотемпературной адсорбции азота; a_1, a_2 – величины удельной адсорбции растворителя и ПАВ в расчете на единицу массы адсорбента; \bar{V}_1, \bar{V}_2 – мольные объемы растворителя и ПАВ. Мольная доля ПАВ в общем количестве адсорбированных компонентов равна:

$$x_2 = \frac{a_2}{a_1 + a_2}. \quad (3.33)$$

Выразив a_1 из уравнения 3.32 и подставив в уравнение 3.33, получим:

$$x_2 = \frac{a_2}{((V_a - a_2 \bar{V}_2) / \bar{V}_1) + a_2}. \quad (3.34)$$

Экстраполяция экспериментальных данных к $\Theta \rightarrow 0$ выполняется в тех же координатах, что и при адсорбции ТАБС на волокнах. Рассчитанные значения энергии Гиббса адсорбции ТАБС на силикагеле составили 25,4; 23,6; 21,9 кДж/моль соответственно для ПАВ, содержащих 12, 14 и 16 атомов углерода в молекулах. Из этих данных следует, что увеличение длины углеводородного радикала этих ПАВ затрудняет адсорбцию из неполярных

сред. Аналогичные данные наблюдались при адсорбции одноосновных кислот из толуола на силикагеле [1].

Таким образом, характер адсорбции ПАВ из неполярной среды зависит как от природы растворенного вещества, так и вида адсорбента. Характер адсорбции во многом определяет такие процессы, как поверхностное модифицирование волокон - например, антиэлектростатическую обработку, моющее действие ПАВ и т.д.

3.3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Рассматривая в первую очередь адсорбцию неионогенных ПАВ на поверхности волокон, исключаящую электростатическое взаимодействие, можно ограничиться обсуждением лишь молекулярных взаимодействий – дисперсионных, диполь – дипольных или образования водородных связей. Исследования адсорбции неионогенных веществ, так же, как и адсорбции ПАВ на волокнах вообще, немногочисленны.

Несомненно, что изучение адсорбции на ряде волокон осложняется возможным изменением их надмолекулярной структуры в растворах ПАВ. Так, если происходит набухание волокон, что характерно, например, для гидрофильных полимеров – хлопка, вискозы, медно-аммиачного, поливинилспиртового, то изменяется удельная поверхность, и строго судить о строении адсорбционного слоя уже не представляется возможным. Далее, некоторые волокна, прежде всего, натуральные и искусственные, можно отнести к классу пористых сорбентов, следовательно, все сложности, которые присущи процессу адсорбции ПАВ на пористых сорбентах, будут проявляться и в таких системах, усугубляясь изменениями пористости при набухании. Некоторые волокна можно отнести к классу адсорбентов с гладкой (не пористой) поверхностью. В первую очередь, это синтетические материалы (полиэферы, полиамиды, полипропилен).

Известно, что волокна имеют функциональные группы, способные придавать заряд поверхности в водной среде, знак и величина которого зависит как от рН среды, так и от молекулярной массы полимеров и от предыстории образца, взятого для исследования. Не последнюю роль в адсорбционных процессах играет надмолекулярная структура полимера.

Все это часто приводит к возникновению затруднений при интерпретации экспериментальных результатов исследований адсорбции ПАВ на текстильных волокнах. Кроме того, синтетические или искусственные волокна обычно при получении обрабатывают в растворах ПАВ, чаще всего неионогенных, для уменьшения трения при формировании волокон и нитей. Поэтому на их поверхности уже существует адсорбционный слой ПАВ, который, несомненно, будет искажать процесс адсорбции других ПАВ, поскольку должна будет происходить конкуренция за адсорбцион-

ные центры. Поэтому при подготовке адсорбентов для изучения адсорбции ПАВ требуется проводить промывку волокон до неизменного поверхностного натяжения промывной воды.

Анализ литературы показал, что исследования адсорбции неионогенных ПАВ на волокнах текстильных материалов немногочисленны, по сравнению с исследованиями анионоактивных и катионоактивных ПАВ. Результаты исследования ионогенных ПАВ мы обсудим в следующем разделе этой главы, а здесь остановимся исключительно на исследованиях адсорбции неионогенных веществ.

На рис. 3.16 приведена схема возможного строения адсорбционных слоев неионогенных ПАВ на адсорбентах различной природы.

Адсорбция неионогенных ПАВ на волокнах протекает в результате тех же процессов, которые характерны для их сорбции на других твердых гидрофобных и гидрофильных адсорбентах. Физическая адсорбция происходит в результате ван-дер-ваальсова взаимодействия с гидрофобными участками поверхности волокон и понижения свободной межфазовой энергии.

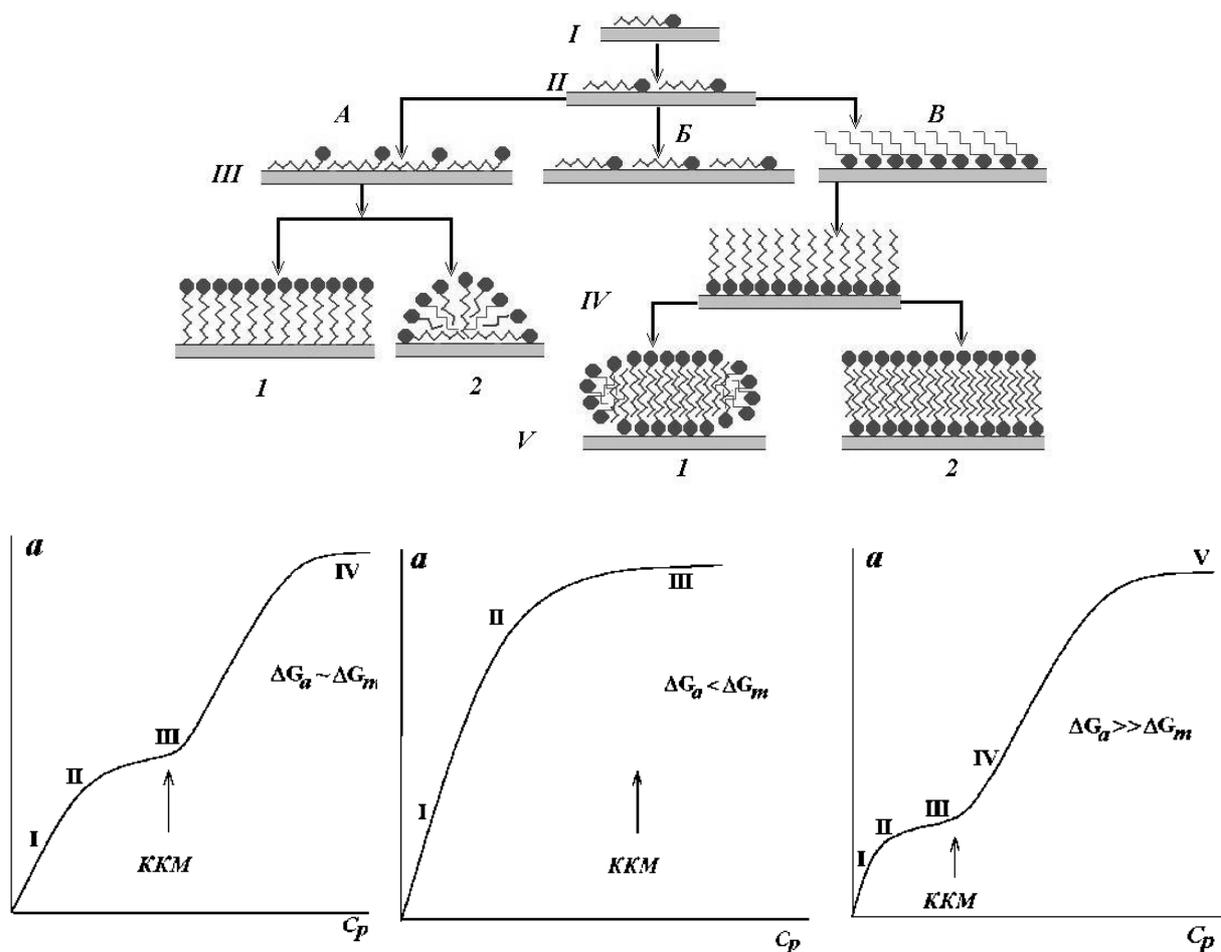


Рис.3.16. Схема различных типов адсорбции незаряженных молекул (неионогенных ПАВ) из водной среды на волокнах и изотермы их адсорбции на волокнах различной полярности

Такой вид адсорбции возможен для всех типов ПАВ при условии, что другие взаимодействия, кроме молекулярных, отсутствуют. Изотермы адсорбции на неполярном полимере, не содержащем специфических групп, имеют вид ленгмюровских кривых, чаще всего тип $L-2$ или $L-4$ (рис.3.16 схема А).

Адсорбционный слой формируется, проходя последовательно все стадии, характерные для гидрофобной поверхности на границе с водным раствором ПАВ. В области разбавленных растворов молекулы располагаются параллельно поверхности, затем образуются ассоциаты молекул на отдельных участках поверхности и, наконец, при равновесных концентрациях, близких ККМ, образуются поверхностные агрегаты, аналогичные мицеллам, или образуется мономолекулярный, ориентированный гидрофильными группами к воде, адсорбционный слой молекул ПАВ.

Экспериментальная техника исследования адсорбции часто не позволяет получить характеристику адсорбционного процесса в области разбавленных растворов при $c \ll \text{ККМ}$. Поэтому на изотермах могут отсутствовать первые площадки, соответствующие завершению стадии П. формирования адсорбционного слоя. В этой связи изотермы адсорбции неионогенных ПАВ подчас ошибочно относят к классу $S-2$.

Примером могут служить изотермы адсорбции, приведенные на рис. 3.17 [1]. Эти данные, а также изотермы адсорбции ПАВ на некоторых других волокнах (рис. 3.18), обработанные с использованием линейной формы уравнения Ленгмюра, позволили получить значения предела адсорбции и сопоставить его с удельной поверхностью сухих волокон.

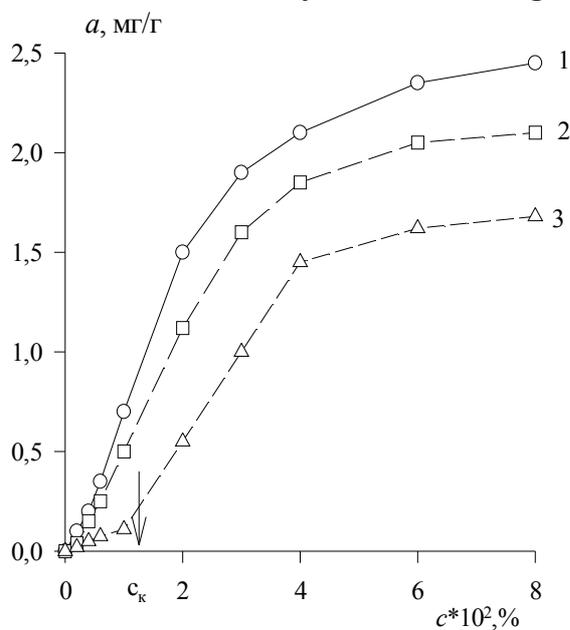


Рис.3.17. Влияние температуры на адсорбцию диметилдодecilфосфина на хлопке. Температура: 1-1,5, 2-26,7, 3-40 °С

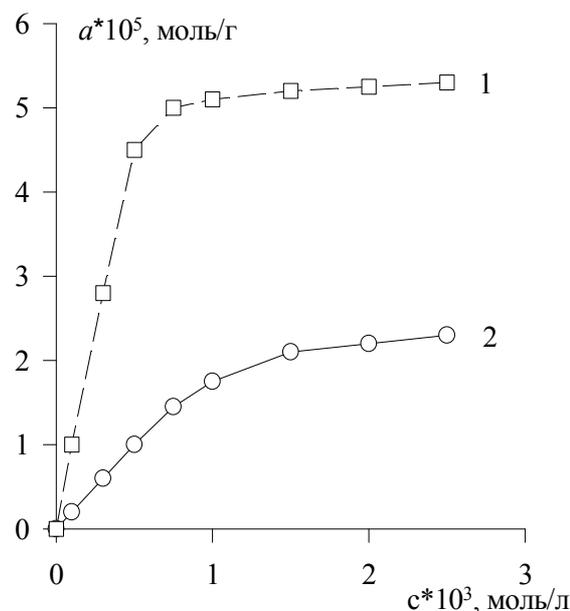


Рис.3.18. Влияние природы волокон на адсорбцию додецилфосфина при 26,7 °С. Волокно: 1-нейлон, 2-ацетат целлюлозы

Можно отметить, что в ряде случаев адсорбция прекращается ещё до заполнения всей поверхности монослоем (полиэфир), в то время как, например, на нейлоне возможна адсорбция, многократно превышающая монослой, что интерпретируется с позиций диффузии исследованных ПАВ вглубь волокна.

Таблица 3.2

Предел адсорбции диметилдодецилфосфиноксида на волокнах при 26,7 °С [1]

Волокна	$A_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$a_m, \text{мг}/\text{г}$
Хлопок	0,72	2,1
Вискоза	1,00	7,6
Нейлон	0,25	11,8
Полиэфир	0,23	0,3

Данные, приведенные в табл. 3.2, наглядно показывают, что при одинаковой удельной поверхности адсорбция на нейлоне практически на два порядка выше, чем на полиэфирном волокне.

Неионогенные поверхностно-активные вещества типа производных окиси этилена взаимодействуют с волокнами текстильных материалов преимущественно в результате сил Ван-дер-Ваальса. В исключительных случаях и только в присутствии солей жесткости возможно образование солевых связей между оксиэтиленовыми фрагментами молекул ПАВ и карбоксильными группами субстрата (волокна) с участием катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Этот процесс нежелателен, так как, во-первых, может снижать эффективность действия ПАВ, а, во-вторых, он приводит к образованию агрегированных слоев, таких, как показано на рис. 3.16 (схема В).

Особенностью неионогенных ПАВ – производных окиси этилена является широкое распределение по степени оксиэтилирования. Поэтому адсорбция таких ПАВ осложняется процессом фракционирования, заключающемся в том, что преимущественно на выбранном субстрате будут адсорбироваться те фракции полимергомологов, которые наиболее поверхностноактивны на данной границе раздела фаз. Если процесс протекает по механизму физической адсорбции (например, на гидрофобном адсорбенте – полипропилене), то адсорбционный слой на поверхности волокон будет состоять из молекул с меньшей степенью оксиэтилирования, в то время как в равновесном растворе остаются высшие гомологи.

Например, при исследовании адсорбции неионогенных ПАВ на хлопковых волокнах Шотт [3] установил, что в процессе адсорбции на волокна переходят преимущественно те молекулы, у которых меньше степень оксиэтилирования, а в растворе остаются фракции с высоким содержанием окиси этилена. Это связано с тем, что набухшие в водных растворах ПАВ волокна хлопка имеют поры определенного размера, в которые трудно попасть большим молекулам. Поэтому крупные молекулы и остаются в равновесном растворе. Кроме того, при адсорбции неионогенных

ПАВ на хлопковых волокнах, как это характерно для пористых адсорбентов, на изотермах проявляется гистерезис.

Пример зависимости, наблюдавшейся Шоттом, приведен на рис. 3.19.

Можно видеть, что ветвь десорбции не совпадает с ветвью адсорбции неионогенного ПАВ на хлопковых волокнах. Очевидно, что медленная диффузия достаточно крупных молекул неионогенного ПАВ в капиллярах и порах волокна не позволяет им десорбироваться в равновесных с адсорбцией количествах.

Именно пористость хлопковых волокон приводит к появлению адсорбционного гистерезиса. Аналогичные зависимости мы наблюдали и при адсорбции на хлопке ПАВ из неводной среды (см. рис.3.10).

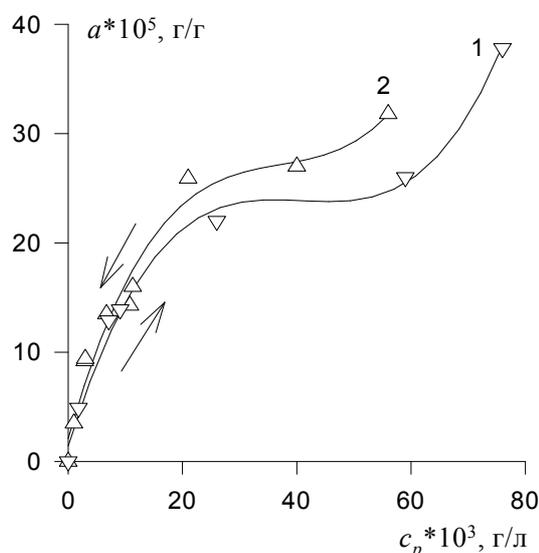


Рис.3.19. Изотерма адсорбции 14-оксиэтилированного додеканола. Стрелками указано направление процесса

Обсуждать строение адсорбционного слоя неионогенных ПАВ на поверхности хлопковых волокон не представляется возможным, так как в результате набухания удельная поверхность волокон может изменяться от 4 до 400 м²/г.

Набухающие в воде волокна (хлопок, вискоза, шерсть) способны адсорбировать молекулы ПАВ на внутренних поверхностях пор. Естественно, что способность проникать в набухающие волокна в большей степени присуща низшим гомологам оксиэтилированных неионогенных веществ. По сравнению с набухающими волокнами на гладких не набухающих в воде волокнах адсорбция может происходить лишь на внешней поверхности.

Очевидно также, что адсорбция неионогенных веществ на волокнах текстильных материалов будет определяться количеством метиленовых групп в гидрофобном радикале, степенью оксиэтилирования и шириной распределения использованного образца ПАВ, химической природой поверхности волокон и их надмолекулярной структурой, удельной поверхно-

стью субстрата и, наконец, характером внешней поверхности (гладкая, шероховатая, пористая).

При физической адсорбции на гладкой поверхности неполярного субстрата увеличение длины углеводородного радикала должно приводить к повышению количества адсорбированного ПАВ, а рост степени оксиэтилирования – уменьшать. Если поверхность пористая и пористость может изменяться при набухании волокон в водной среде так, что размер пор уменьшается, то адсорбция будет ухудшаться при повышении молекулярной массы ПАВ, независимо от того, увеличивается ли размер углеводородного радикала или степень оксиэтилирования.

Надмолекулярная структура и склонность к набуханию зависят от молекулярной массы полимера, наличия групп, образующих прочные межмолекулярные связи, и способа упаковки молекул в структурных элементах. Поэтому молекулярная масса и строение цепей полимеров также оказывает влияние на адсорбцию ПАВ. Результаты исследования неионогенных ПАВ показывают [4], что адсорбция оксиэтиленовых производных диизобутилкрезола растет в ряду волокон: шерсть < нейлон < вискоза < ацетат целлюлозы < хлопок. Этот ряд соответствует ряду увеличения внешней удельной поверхности и пористости волокон в сухом состоянии. Изучение адсорбции оксиэтилированного додеканола не выявило такую связь. Для этого ПАВ был найден ряд: полиэфир < хлопок < нейлон. Аналогичный ряд: полиэфир < хлопок < вискоза < нейлон наблюдался и при адсорбции окиси диметилдодецилфосфина.

Если поверхность адсорбента (волокна) фрагментарна и состоит из гидрофобных и гидрофильных участков, то возможен механизм адсорбции, показанный на рис. 3.16 (схема Б). В этом случае адсорбция из разбавленных растворов может расти как при увеличении углеводородного радикала, так и степени оксиэтилирования, но предел адсорбции будет снижаться при повышении молекулярной массы ПАВ, так как при плоскостном расположении молекул в адсорбционном слое молекулярные площадки пропорциональны количеству метиленовых и оксиэтиленовых групп в молекулах адсорбата.

Следует отметить, что некоторые из адсорбционных исследований проводились при температурах, превышающих температуру помутнения выбранных неионогенных ПАВ, в результате чего адсорбция лимитировалась растворимостью. Вполне естественно, что нагревание растворов, приводящее к дегидратации оксиэтиленовых цепочек, способствует адсорбции неионогенных ПАВ на текстильных материалах. Возможно, что вдали от температуры помутнения влияние нагревания скажется сильнее на взаимодействие адсорбат-адсорбат, и адсорбция будет понижаться при увеличении температуры.

В некоторых из опубликованных работ указывается, что адсорбция неионогенных ПАВ не влияет на величину электрокинетического потенциала поверхности волокон [5]. В действительности это утверждение, сде-

ланное чисто умозрительным заключением, свидетельствует о невежестве автора и об отсутствии у него знаний об образовании и строении двойного ионного слоя. Такое представление не соответствует действительности, уже хотя бы потому что, не изменяя плотности поверхностного заряда и, по-видимому, величину поверхностного потенциала, формирование адсорбционного слоя из молекул неионогенных ПАВ изменяет распределение противоионов в двойном ионном слое, что приводит к смещению плоскости скольжения и вызывает снижение электрокинетического потенциала. Такое снижение электрокинетического потенциала может быть использовано для расчета толщины адсорбционного слоя [6].

Мы провели исследование влияния адсорбции неионогенных ПАВ на параметры двойного ионного слоя гидрофобных гладких не набухающих в воде волокон – капрона и лавсана [7]. Результаты этого исследования приведены на рис.3.20 - 3.24.

Можно видеть, что изотермы адсорбции неионогенных ПАВ на поверхности полиамидных волокон соответствуют типу *S*-2 по приведенной выше классификации Гилльса. Это означает, что в адсорбционном слое ПАВ на поверхности полиамида проявляется слабое физическое взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбентом. В относительно разбавленных растворах ПАВ, существенно ниже ККМ молекулы ПАВ располагаются "плашмя", т.е. параллельно поверхности адсорбента.

Это следует из сравнения результатов, представленных на рис. 3.20, 3.21, 3.23. Действительно, электрокинетический потенциал поверхности волокон резко снижается в растворах ПАВ с очень низкой концентрацией, на порядок меньше той, при которой происходит завершение формирования мономолекулярного адсорбционного слоя.

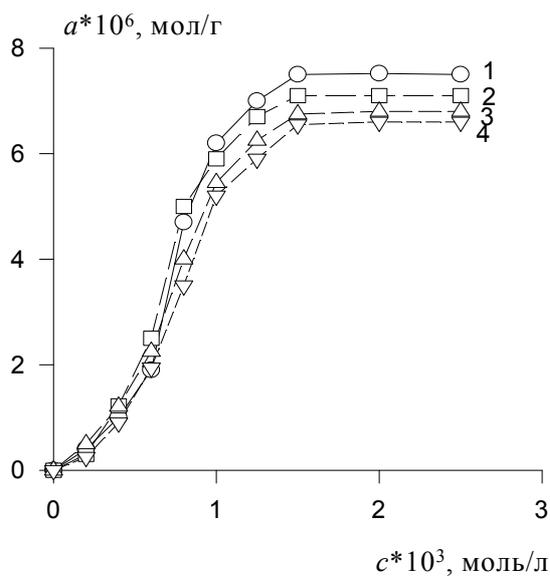


Рис.3.20. Влияние длины углеводородного радикала на адсорбцию неионогенных ПАВ на поверхности полиамида. Количество атомов углерода в молекулах ПАВ: 1-12; 2 - 13; 3 -14; 4 -15. Степень оксиэтилирования $n_e=15$

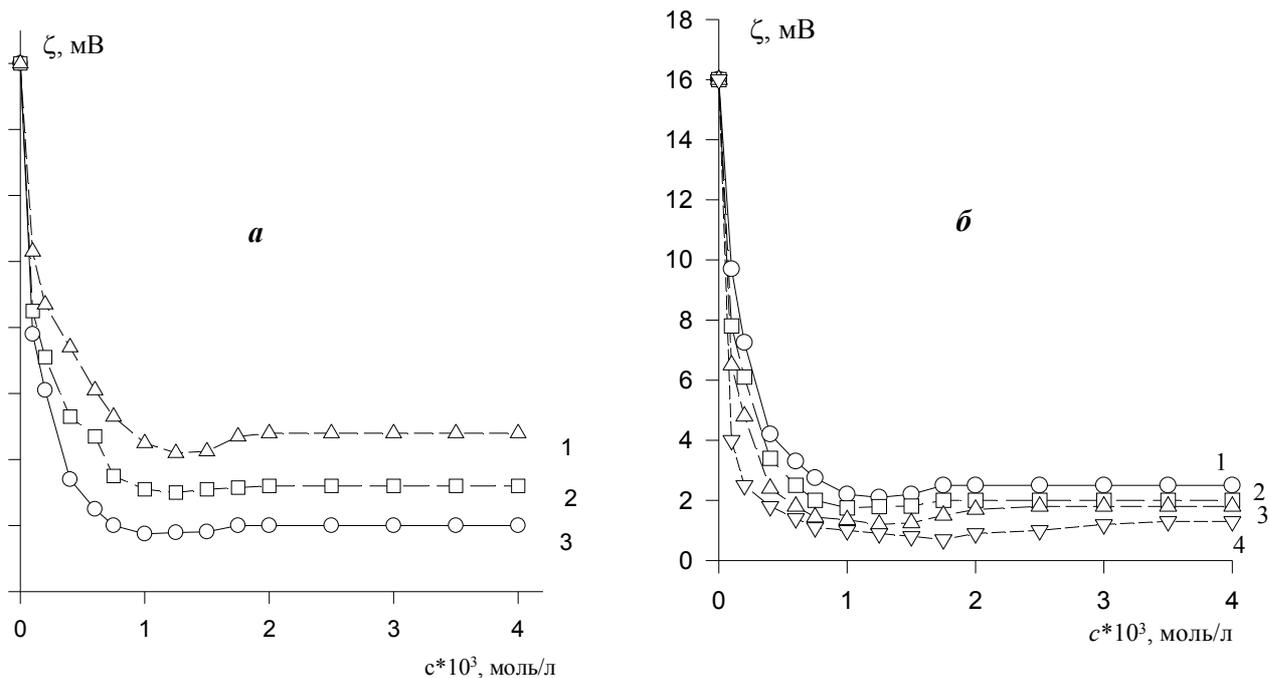


Рис.3.21. Влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на электрокинетический потенциал полиамида: а) Оксигэтилированный тридеканол. Степень оксигэтилирования n_c : 1 – 6; 2 – 10; 3 – 15. б) 15-оксигэтилированные спирты n_c : 1 – 12, 2 – 13, 3 – 14, 4 – 15

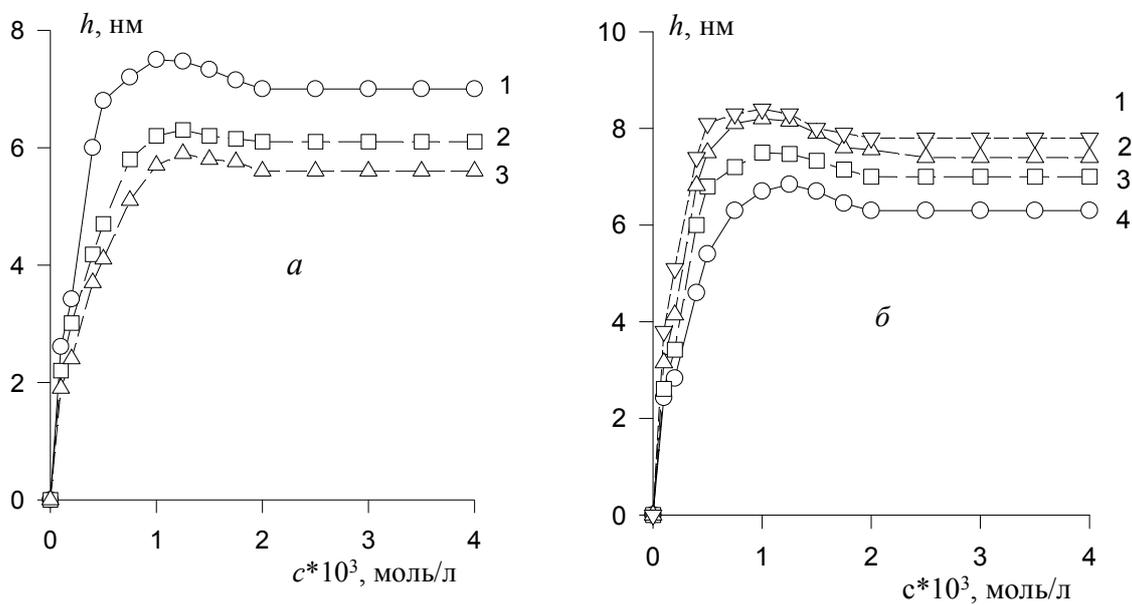


Рис. 3.22. Влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на толщину адсорбционного слоя на полиамиде: а) Оксигэтилированный тридеканол. Степень оксигэтилирования n_c : 1- 15; 2-10; 3-6. б) 15-оксигэтилированные спирты n_c : 1-15, 2-14, 3-13, 4-12

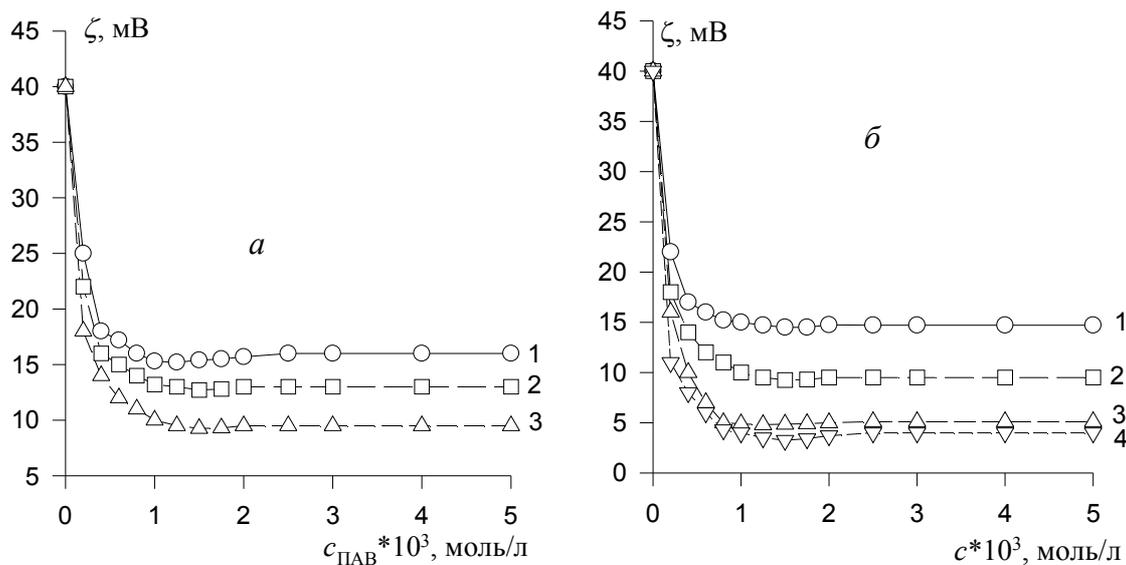


Рис. 3.23. Влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на электрокинетический потенциал лавсана: а) Оксиэтилированный тридеканол. Степень оксиэтилирования n_c : 1- 6; 2-10; 3-15. б) 15-оксиэтилированные спирты. n_c : 1-12, 2-13, 3-14, 4-15

Это возможно только в том случае, если молекулы ПАВ, располагаясь параллельно поверхности, как это показано на рис.3.16 АП-АПШ, экранируют некоторые из потенциалопределяющих групп адсорбента.

При концентрациях ПАВ, соответствующих завершению формирования мономолекулярного адсорбционного слоя на зависимостях электрокинетического потенциала наблюдается минимум, что может являться проявлением образования завершенной структуры при регулярном расположении молекул ПАВ, как это показано на рис.3.16 АIV.

Можно отметить, что по мере увеличения длины углеводородного радикала предел адсорбции, выраженный в молярных единицах, несколько снижается. Величина площади молекул в адсорбционном слое на поверхности полиамидных волокон ($A_{уд} = 1,04 \text{ м}^2/\text{г}$) увеличивается с ростом длины углеводородной цепи $A_0 \cdot 10^{20}$: 23,3; 24,3; 25,4 и 26,2 $\text{м}^2/\text{молекула}$ при количестве метиленовых групп в молекулах ПАВ $n_c = 12, 13, 14, 15$.

Толщина адсорбционного слоя, рассчитанная из адсорбционных данных, составляет $h \cdot 10^{10}$, м: 65,9; 63,3; 61,5 и 60,4, соответственно для ПАВ, содержащих в углеводородном радикале 12; 13; 14 и 15 атомов углерода при постоянной длине оксиэтиленовой цепочки, содержащей 15 оксиэтиленовых групп. Величина площади молекул в насыщенном адсорбционном слое, по порядку величины примерно равная площади этих молекул в адсорбционном слое на поверхности водного раствора, указывает на формирование мономолекулярного слоя неионогенных ПАВ на полиамид-

ных волокнах. Такие результаты свидетельствуют о взаимодействии в насыщенном адсорбционном слое исключительно гидрофобных радикалов с поверхностью полиамида.

Можно предположить, что с увеличением числа метиленовых групп в углеводородном радикале ПАВ увеличивается площадь контакта молекул с поверхностью адсорбента, что возможно в том случае, если во взаимодействии с поверхностью адсорбента в насыщенном адсорбционном слое будут участвовать 2...3 конечные метиленовые группы. Сами молекулы в адсорбционном слое должны располагаться наклонно к поверхности адсорбента. Это следует из того, что толщина адсорбционного слоя оказывается несколько меньшей, чем длина вытянутой молекулы ПАВ. Например, для 15 оксиэтилированного додеканола длина вытянутой цепи составляет $85 \cdot 10^{-10}$ м, что примерно на 30% больше толщины адсорбционного слоя, рассчитанной из адсорбционных данных.

Расчет толщины адсорбционно-сольватного слоя по смещению плоскости скольжения с учетом того, что неионогенные ПАВ не изменяют поверхностную плотность заряда, и уменьшение электрокинетического потенциала происходит исключительно в результате удаления подвижного диффузного слоя ионов от поверхности адсорбента, адсорбционный слой неподвижен и разрыв двойного слоя проходит по его границе, можно проводить по уравнению

$$th \left[\frac{ZF\varphi_x}{4RT} \right] = th \left[\frac{ZF\varphi_s}{4RT} \right] \exp(-\kappa (h - \Delta)), \quad (3.35)$$

где

$$th \left[\frac{ZF\varphi_s}{4RT} \right] = (e^{ZF\varphi_s/2RT} - 1) / (e^{ZF\varphi_s/2RT} + 1), \quad \Delta - \text{толщина слоя Штерна}$$

на ($\Delta = 0,3 \dots 0,5$ нм); h – толщина неподвижного слоя жидкости; φ_s – потенциал слоя Штерна, рассчитанный по адсорбции ионов.

При малых величинах φ_s и ζ (менее 50 мВ) уравнение (3.35) переходит в

$$\zeta = \varphi_s \exp(-\kappa (h - \Delta)), \quad (3.36)$$

откуда

$$h = -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\zeta}{\varphi_s} + \Delta \approx -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\zeta}{\zeta_0} + \Delta. \quad (3.37)$$

где κ – параметр Дебая, который в нашем исследовании при концентрации фонового электролита $c_{\text{KCl}} = 10^{-3}$ моль/л составил $3,6 \cdot 10^8$ м⁻¹, φ_s – потенциал в плоскости Штерна, Δ – толщина неподвижного слоя ионов на поверхности адсорбента до адсорбции ПАВ, принятая нами равной 0,3 нм,

ζ – электрокинетический потенциал поверхности волокна после адсорбции ПАВ.

Потенциал в слое Штерна рассчитывают по уравнению

$$\varphi_s = \zeta_0 / e^{-\kappa\Delta'}, \quad (3.38)$$

где ζ_0 – электрокинетический потенциал поверхности волокон до адсорбции ПАВ, Δ' – расстояние от плоскости скольжения до плоскости Штерна.

При исследовании адсорбции неионогенных ПАВ на поверхности полиэфирных волокон были получены идентичные результаты.

Зависимость толщины адсорбционно-сольватного слоя от концентрации неионогенных ПАВ на поверхности полиамида приведена на рис.3.21, для полиэфира на рис. 3.24.

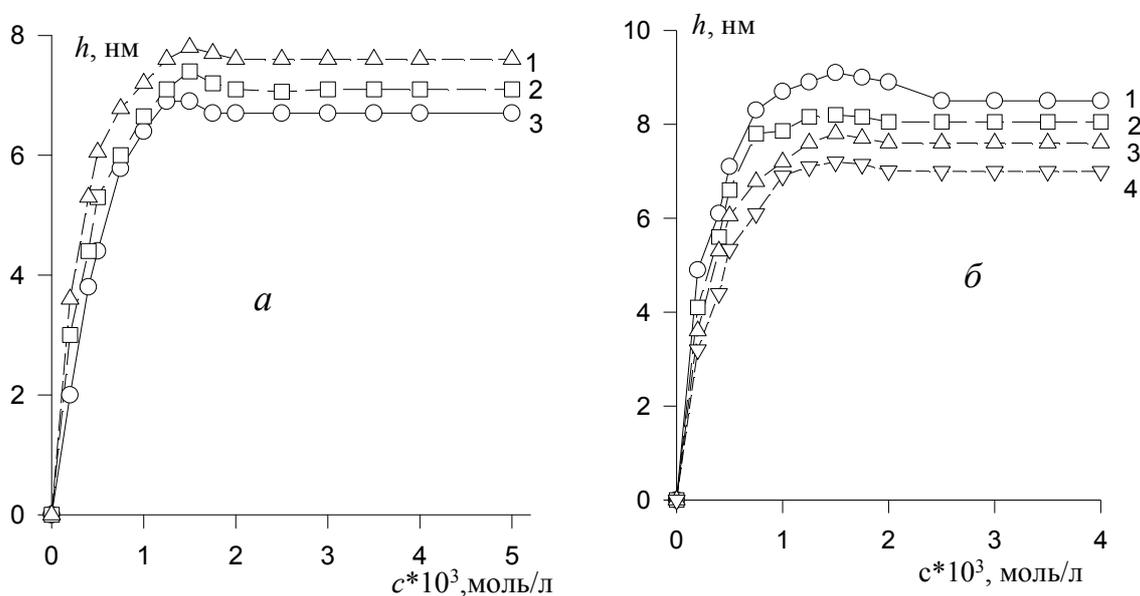


Рис. 3.24. Влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на толщину адсорбционного слоя на лавсане. *а)* Оксигэтированный тридеканол. Степень оксигэтирования n_c : 1 – 15; 2 – 10; 3 – 6. *б)* 15-оксигэтированные спирты. n_c : 1 – 15; 2 – 14; 3 – 13; 4 – 12

Видно, что увеличение размера молекул, будет ли это увеличение длины углеводородного радикала, или рост степени оксигэтирования, приводит к повышению толщины адсорбционно-сольватного слоя. Толщина адсорбционно-сольватных слоев, также как и найденная из результатов адсорбции, несколько ниже, чем длина вытянутых молекул исследованных ПАВ. Это свидетельствует о том, что молекулы исследованных ПАВ в адсорбционных слоях имеют частично свернутую конформацию оксигэтированных цепей. Именно такая конформация получается по результатам рас-

чета компьютерных моделей молекул неионогенных ПАВ (см. рис. 1. в. во введении)

Интересно отметить тот факт, что толщина адсорбционно-сольватных слоев на полиэфирном волокне, имеющем более высокое начальное значение электрокинетического потенциала, выше, чем у адсорбционных слоев на полиамиде. Это может быть следствием того, что на поверхности полиэфира, имеющем большую полярность поверхности, чем полиамид, формируется бимолекулярный адсорбционный слой, в котором первый слой образован молекулами, расположенными параллельно поверхности. Такое расположение молекул неионогенных ПАВ возможно при взаимодействии углеводородных радикалов с гидрофобными участками поверхности, а оксиэтиленовых цепей – с полярными группами (рис.3.25, 3.26).

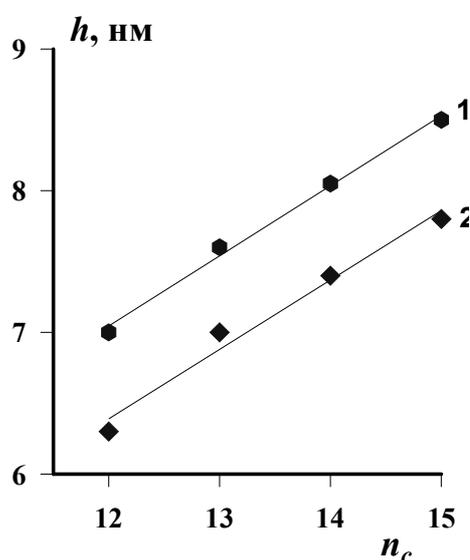


Рис.3.25. Влияние длины углеводородного радикала 15–оксиэтилированных спиртов на толщину адсорбционного слоя. Волокно: 1 – лавсан, 2 – полиамид

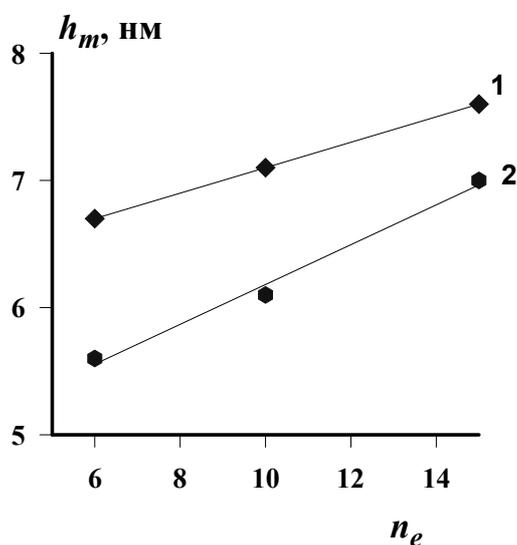


Рис. 3.26. Влияние степени оксиэтилирования тридеканола на толщину адсорбционных слоев. Волокно: 1 – лавсан, 2 – полиамид

При изучении адсорбции оксиэтилированных спиртов и нонилфенолов на поверхности полиэфирных волокон в работе [3] наблюдались ступенчатые изотермы, которые можно отнести к классу $L-4$ по классификации Гилльса. Пример изотермы адсорбции 10-оксиэтилированного нонилфенола [3] на поверхности полиэфира приведен на рис.3.27.

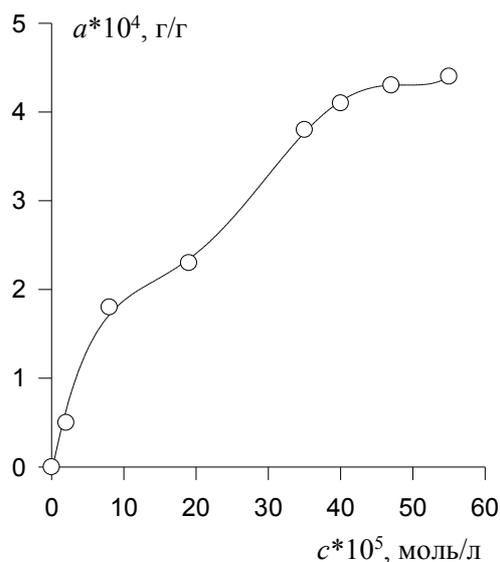


Рис.3.27. Изотерма адсорбции 10-оксиэтилированного нонилфенола на полиэфире при 20°C

Расчеты показали, что емкость адсорбционного слоя несколько выше, чем та, которая соответствует нормально ориентированному к поверхности монослою.

Первая ступень на изотерме адсорбции свидетельствует о формировании первичного адсорбционного слоя, площадь молекулы в котором, равная $130 \cdot 10^{-20}$ м²/молекула, свидетельствует о плоском расположении адсорбированных молекул. Завершение формирования адсорбционного слоя (стадия 2) происходит при равновесной концентрации, равной ККМ. Эти результаты хорошо коррелируются с нашими данными.

Отметим также, что остаточная адсорбция неионогенных ПАВ после стирки текстильных изделий и недостаточного полоскания способна приводить к повышению гидрофильности тканей по сравнению с исходной, но снижая при этом электрокинетический потенциал.

3.4. АДСОРБЦИЯ ИОНОГЕННЫХ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Наличие в полимере ионогенных групп вызывает электростатическое взаимодействие волокон с молекулами ПАВ – притяжение или отталкивание. В ряде случаев возможно образование поверхностных химических соединений типа нерастворимых солей. Например, катионактивные ПАВ адсорбируются на целлюлозных волокнах в две стадии – на первой формируется слой хемосорбированных молекул, на второй возникает второй слой, формирующийся в результате физической адсорбции. Формирование насыщенного бимолекулярного слоя заканчивается при равновесных концентрациях, близких ККМ. Схема образования адсорбционных слоев катион–

и анионоактивных ПАВ на волокнах со статистическим распределением заряда при $pH > pH_0$ приведена на рис. 3.28.

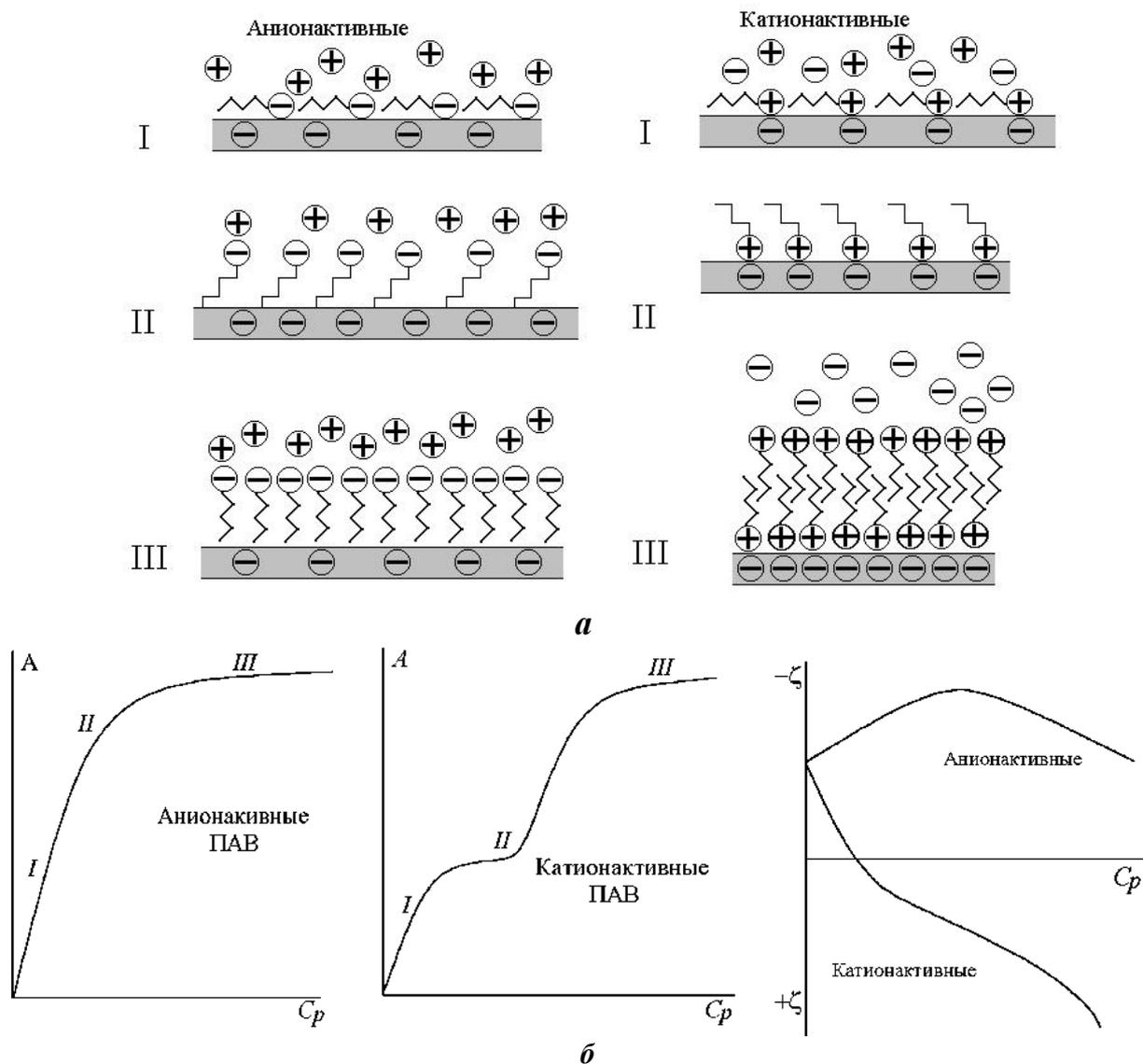
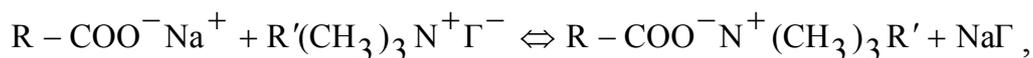


Рис.3.28. Схема строения адсорбционных слоев при статистическом распределении зарядов на поверхности волокон (а), изотермы адсорбции и изменение электрокинетического потенциала волокон при адсорбции ионогенных ПАВ (б)

Для хемосорбции можно предположить следующие реакции: связывание катионактивных веществ, например, ионов четвертичных аммонийных оснований, карбоксильными группами целлюлозы:

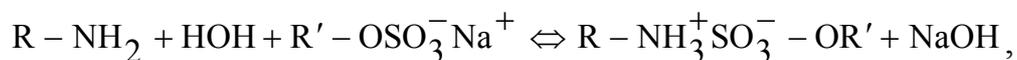


где Γ^- – галоид ион, R – фрагмент молекула целлюлозы.

В результате такой реакции происходит связывание свободных карбоксильных групп целлюлозы. Аналогичное связывание может происходить при взаимодействии катионных ПАВ с карбоксильными группами полиамидов и полипептидов. Естественно, что такие реакции будут более

интенсивно протекать в щелочной среде. Анионактивные ПАВ могут взаимодействовать с амино- и иминогруппами волокон протеинов, таких, как шерсть или шелк. Эти полимерные волокна содержат также карбоксильные, а в боковых цепях некоторые основные группы.

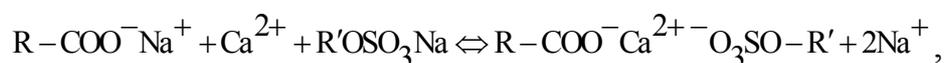
Хемосорбция анионактивных ПАВ возможна при взаимодействии



где R – фрагмент молекулы полипептида, полиамида.

Очевидно, что катионактивные вещества будут более интенсивно хемосорбироваться хлопком, вискозой, ацетатцеллюлозой, нейлоном, шелком и шерстью из щелочной среды, а анионные – из кислой.

Наряду с этим, возможен механизм адсорбции анионактивных ПАВ при образовании, например, смешанных солей поливалентных ионов; чаще всего в присутствии кальциевых солей жесткости в использованной воде:



где R – фрагмент, например, молекулы целлюлозы.

Связывание волокнами части поверхностно – активных веществ, например, из моющей ванны или из латексов, во-первых, уменьшает концентрацию ПАВ в растворе и снижает эффективность стабилизации отмытых загрязнений и частиц полимера в латексах; во-вторых, гидрофобизирует поверхность волокна, затрудняет отмывание загрязнений и ослабляет сопротивление ткани обратному осаждению отмытых частиц из моющей системы или приводит к агрегированию частиц латексов и их гетерокоагуляции на волокне в виде больших агрегированных глобул.

При обобщении экспериментальных данных по адсорбции ПАВ на волокнах возникают трудности, связанные с особенностями подготовки полимерных волокон или тканей к исследованию. Ранние работы были посвящены изучению адсорбции на хлопке. Следует учитывать, что сырое хлопковое волокно содержит воска, пектины, протеины, включения солей и оксидов некоторых элементов, в том числе SiO_2 . Поэтому не только численные значения предела адсорбции, но и механизм адсорбции зависит от подготовки образцов хлопка для исследования. Наличие восков вызывает повышенную адсорбцию анионактивных ПАВ в области концентраций растворов до ККМ. Выше ККМ часть восков удаляется из хлопкового волокна в результате солюбилизации. Поэтому возможно снижение адсорбции и изотерма будет проходить через максимум. Возможно, именно этим объясняются экстремальные при ККМ изотермы адсорбции, наблюдавшиеся некоторыми исследователями при изучении адсорбции анионактивных ПАВ на хлопке. Предварительное удаление восков, например, экстракцией толуолом и этанолом, приводит к резкому снижению адсорбционной способности хлопкового волокна и изменению характера изотермы адсорб-

ции – она становится ленгмюровской. Аналогичное влияние – повышение адсорбционной способности – оказывают протеины, пектины и неорганические включения. Тщательная очистка от всех этих примесей приводит к резкому снижению адсорбции анионных ПАВ на хлопке. Особенно очевидно влияние примесей на адсорбцию проявляется при изучении обратимости процесса, то есть при определении десорбции ПАВ.

Иногда источником ошибок при изучении адсорбции ПАВ может быть неправильное определение равновесной концентрации, так как мыла и алкилсульфаты подвержены гидролизу, особенно в кислой и щелочной средах, при концентрации выше ККМ. Если изучается адсорбция на тканях, прошедших заключительную отделку, то необходимо тщательно удалять замасливатели, аппреты и другие вещества.

Побочные процессы, протекающие при адсорбции ПАВ на хлопковом волокне или тканях, такие, как набухание, приводят к тому, что исследователи подчас получают неравновесные значения количества адсорбированного вещества.

Если в качестве объекта исследования были выбраны синтетические или искусственные волокна и ткани из них, то редко в каких исследованиях приводится предыстория образцов этих полимеров, а также значения их молекулярной массы, в то время как хемосорбция определяется числом специфических групп, связывающих молекулы ионогенных ПАВ. Как правило, такие группы являются концевыми, поэтому их число растет при уменьшении молекулярной массы полимеров. Поэтому хемосорбция будет расти пропорционально снижению молекулярной массы субстрата.

Изменение молекулярной массы приводит и к различию в надмолекулярной структуре волокон, что наряду с набуханием делает неопределенным значение удельной поверхности волокон, а выражение адсорбции в единицах массы на единицу массы адсорбента делает количественное сопоставление результатов различных авторов практически невозможным. Аналогично можно отметить, что изучение адсорбции гомологических серий ПАВ при выбранной произвольно концентрации их растворов не только малоинформативна, но и не сопоставима с результатами других исследований, так как выбранная концентрация часто не совпадает у разных исследователей.

При изучении адсорбции анионоактивных ПАВ, например, мыл и алкилсульфатов было найдено [1], что она возрастает в ряду волокон: хлопок < вискоза < нейлон < ацетат целлюлозы < шерсть. Установлено, что хлопок и вискоза адсорбируют мыла (щелочные соли) предпочтительнее, чем жирные кислоты. Нейлон, ацетат целлюлозы и шерсть интенсивнее адсорбировали жирные кислоты низших гомологов и натриевые соли высших гомологов.

На рис. 3.29 представлены изотермы адсорбции додецилсульфата натрия на различных волокнах по данным [4].

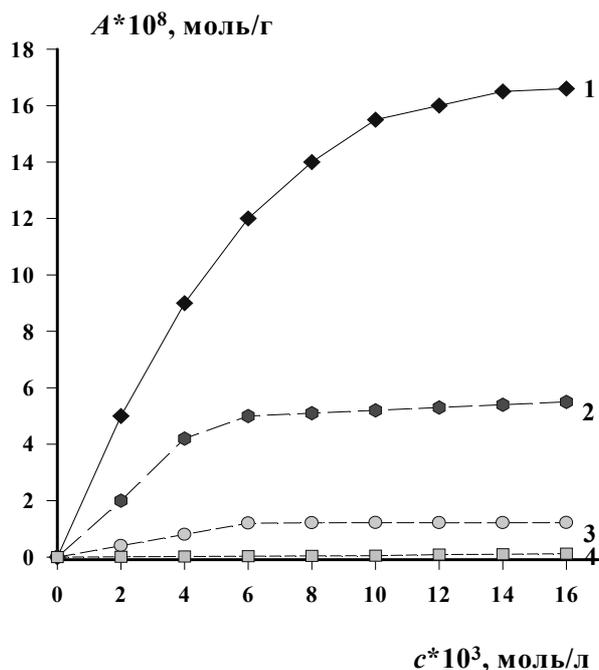


Рис.3.29. Адсорбция додецилсульфата натрия на волокнах текстильных материалов: 1-шерсть; 2- полиамид; 3-хлопок; 4-вискоза

При анализе этих результатов отметим, что додецилсульфат натрия в большем количестве адсорбируется на хлопке, нежели на вискозе. Однако из приведенных данных не ясно, как велась подготовка адсорбента (волокна) к исследованию. Дело в том, что при получении вискозных волокон широко используются неионогенные ПАВ которые остаются на поверхности волокон в качестве авиважных средств и, несомненно, оказывают влияние на величину адсорбции других веществ, снижая её или даже полностью предотвращая. Поэтому для изучения адсорбции на искусственных и синтетических волокнах требуется предварительно проводить их отмывку от авиважных средств, замасливателей, антиэлектростатиков и прочих ТВВ.

При исследовании различных полиамидов в качестве субстратов было найдено, что адсорбция алкилсульфатов зависит от химического строения образцов нейлона [4]. Увеличение адсорбции было в ряду: нейлон 6.10 < нейлон 11 < нейлон 6.6 < нейлон 6.

В этом ряду наблюдается рост водопоглощения, что косвенно характеризует полярность поверхности и пористость волокон. Наблюдается также рост адсорбции с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ. Необходимо отметить, что адсорбционное равновесие устанавливается лишь за несколько часов. Вероятно, именно отсутствием равновесия в системах, содержащих ПАВ с большой длиной углеводородного радикала, можно объяснить выявленный в некоторых исследованиях максимум на зависимости адсорбции от длины углеводородного радикала при содержании в гидрофобной цепочке 14...16 атомов углерода. Длительность перио-

да установления равновесия свидетельствует об адсорбции молекул ПАВ на активных центрах (соответствующих группах) внутренней поверхности волокон, так же как и на внешней. Диффузия молекул ПАВ внутрь волокон с изменением их надмолекулярной структуры - процесс чрезвычайно длительный и в реальных технологических процессах равновесие не достигается. Поэтому в реальных системах большое значение приобретает кинетика адсорбции ПАВ в первую очередь на внешней поверхности волокон. Ненасыщенность волокон молекулами ПАВ может сказаться при последующих обработках волокон, например, при заключительной отделке и крашении, так как ПАВ будут дополнительно адсорбироваться и диффундировать внутрь волокон, вытесняя молекулы красителя или других отделочных препаратов. Наличие в моющих ваннах мицелл ПАВ приведет к солюбилизации вытесненных молекул красителя или к стабилизации их частиц. Отметим, что адсорбция анионоактивных веществ приводит к увеличению отрицательного заряда волокон, что можно видеть из приведенных на рис. 3.28,а данных. Образование хемосорбционного слоя катионоактивных ПАВ снижает электрокинетический потенциал до изоэлектрического состояния, а образование бимолекулярного слоя приводит к перезарядке поверхности волокон (см. рис. 3.28,б).

Эти свойства адсорбированных молекул можно использовать для поверхностной модификации волокон, придания им заданных свойств.

Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в производстве тканей и синтетических волокон. Ряд стадий технологического процесса получения химических волокон и нитей попросту невозможен без применения ПАВ. Часто при этом молекулы ПАВ адсорбируются волокнами, диффундируют внутрь и трудно удаляются на последующих стадиях технологических процессов получения из них текстильных материалов, например, при удалении замасливателей, расшлихтовке и при крашении. Это может привести к появлению брака, ухудшению свойств текстильных материалов.

В этой связи требуется знать основные закономерности процесса адсорбции – десорбции ПАВ волокнами для выявления путей управления этим процессом.

Выше мы рассмотрели основные закономерности процесса адсорбции неионогенных веществ на текстильных материалах и обсудили возможный механизм взаимодействия ионизированных молекул ПАВ (катионоактивных и анионоактивных) с поверхностными заряженными группами волокна. В предыдущем разделе были приведены зависимости изменения электрокинетического потенциала ряда волокон при адсорбции неионогенных ПАВ. Рассмотрим теперь основные общие закономерности адсорбции ионов (ионогенных ПАВ и красителей) на поверхности волокон, несущей двойной слой.

3.5. АДсорбция ПАВ на моделях загрязнений и волокнах тканей

3.5.1. Основные уравнения изотерм адсорбции

Адсорбция из растворов на волокнах молекул и ионов красителей, поверхностно-активных и текстильно-вспомогательных веществ в технологических процессах получения, переработки химических волокон и отделки текстильных материалов играет едва ли не определяющую роль. Однако исследования в этой области коллоидной науки нельзя назвать удовлетворительными, особенно в той части, которая касается выбора модели для их количественной обработки. Часто адсорбцию в таких системах рассматривают как ионообменный процесс, по крайней мере, на начальной стадии, т.е. при малых степенях заполнения адсорбционного слоя

$$\theta = a_i / n_a, \quad (3.39)$$

где a_i – адсорбция i – компонента (моль/м²); n_a – число активных мест на единице площади поверхности (моль/м²). Однако, оказалось, что из-за сильного специфического взаимодействия органических ионов с поверхностью адсорбента и зависимости электростатического взаимодействия от степени их необратимого связывания в двойном слое, а также из-за резкого усиления при этом латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами (отклонения коэффициента активности от единицы) по мере заполнения адсорбционного слоя обычные уравнения ионного обмена (изотермы Доннана, Никольского, Ленгмюра) неприменимы для относительно крупных, содержащих 10-12 атомов углерода и более, органических ионов. Адсорбцию таких веществ следует рассматривать как особый случай специфической адсорбции [1].

Более строгое количественное описание специфической адсорбции органических ионов для малых степеней заполнения поверхности адсорбента позволяют получить подходы Штерна-Ленгмюра и Штерна-Грэма.

При выводе изотермы адсорбции (Штерна-Ленгмюра) ионизированных частиц на заряженной поверхности обычно делаются следующие предпосылки.

1. Специфически адсорбируется только один вид ионов (в нашем случае ионы ПАВ или красителя). Поэтому плотность заряда, образующегося во внутреннем слое Гельмгольца

$$\rho_s = z_2 F a_2, \quad (3.40)$$

где индекс 2 относится к иону ПАВ (красителя).

Это допущение реализуется лишь в области разбавленных растворов.

2. Собственный размер адсорбированного иона считается таким, что он занимает лишь один активный центр, по величине соизмеримый с молекулой растворителя (воды), которая при этом вытесняется. Если это отно-

силь к иону ПАВ, то следует считать, что адсорбция происходит с ориентированием углеводородного радикала нормально к поверхности.

3. Поверхность адсорбента считается однородной, и допускается возможность учета электрических взаимодействий через среднее значение потенциала. Строго говоря, эта предпосылка вносит известное противоречие в подход к рассмотрению механизма данного процесса. С одной стороны, в соответствии с п.2 адсорбцию следует рассматривать как локализованную на активных дискретных адсорбционных центрах, а с другой – используется понятие усредненного – “размазанного” потенциала адсорбционного поля φ . Иначе говоря, используется приближение Брэгга-Вильямса, которое применяется в термодинамике, чтобы сохранить возможность разделения суммы по состояниям в неидеальных системах.

4. При выводе уравнения Штерна не учитываются дипольные взаимодействия, изменения параметров собственной ионной атмосферы адсорбированных ионов ПАВ и латеральные взаимодействия углеводородных цепей. Эта предпосылка в какой-то мере может соблюдаться лишь в области бесконечно разбавленных адсорбционных слоев, т.е. при низких степенях заполнения поверхности ионами ПАВ и красителей. Уравнение Штерна выводится аналогично выводу уравнения Ленгмюра и имеет вид:

$$K_{x_i} = \frac{\theta_i}{1-\theta_i} = \frac{c_i}{55,5} \exp\left[-\frac{\Delta G_a}{RT}\right] = \frac{c_i}{55,5} \exp\left[-\frac{Z_i F \varphi_s}{RT} + \frac{\Phi_i}{RT}\right], \quad (3.41)$$

где K_{x_i} – константа равновесия процесса адсорбции; θ_i – степень заполнения поверхности адсорбента при адсорбции i -того сорта ионов (ПАВ, красителей); c_i – равновесная концентрация, выраженная в (моль/л), $c_i/55,5 = x_i$ – молярная доля i -того компонента; Z_i – заряд данного иона (с учетом знака); Φ_i – специфический адсорбционный потенциал (свободная энергия специфической адсорбции); φ_s – потенциал в адсорбционном поверхностном слое. ΔG_a – свободная энергия адсорбции, зависящая от специфического потенциала и потенциала φ_Δ в плоскости адсорбции.

Уравнение (3.41), учитывающее адсорбцию только одного типа ионов, является упрощенным вариантом более сложного уравнения, выведенного Штерном, в котором рассматривается специфическая адсорбция двух типов ионов.

При $\Phi_i = 0$ уравнение (3.41) переходит в уравнение Ленгмюра, в котором энергия адсорбции равна $Z_i F \varphi_s$; поэтому его можно рассматривать как аналог уравнения Ленгмюра, исправленного для специфической адсорбции.

Учет собственного размера молекул (площади, занимаемой адсорбированными молекулами) приводит к уравнению Фольмера:

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} \exp\left[\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right] = Kx_i. \quad (3.42)$$

Уравнение (3.42) отличается от уравнения (3.41) экспоненциальным членом $\exp(\theta_i / 1 - \theta_i)$, который при низких значениях Θ_i не оказывает существенного влияния на ход изотермы, но при высоких Θ_i его влияние сказывается в менее интенсивном приближении изотермы к насыщению.

При низких степенях заполнения адсорбированного слоя $\Theta \rightarrow 0$ может быть использовано уравнение, предложенное Грэмом (подход Штерна-Грэма):

$$a_i = 2r_i c_i \exp[-\Delta G_a / RT], \quad (3.43)$$

где r_i – радиус проекции адсорбированного иона.

Уравнение (3.43) является аналогом уравнения Генри. При интерпретации экспериментальных данных в области малых степеней заполнения адсорбента с помощью уравнения (3.43) допускается проявление латеральных взаимодействий между гидрофобными частями адсорбированных ионов, что позволяет на полуколичественном уровне провести анализ сложных адсорбционных процессов. Латеральные взаимодействия при формировании адсорбционного слоя учитываются и в уравнении Фрумкина-Фаулера-Гуттенгейма (ФРГ), которое имеет вид:

$$\frac{\theta_i}{1-\theta_i} \exp(A\theta_i) = Kx_i. \quad (3.44)$$

где константа $A = -E / RT$, учитывающая энергию латерального взаимодействия E , определяется из максимального угла наклона изотермы $d\theta_i / d \ln x_i$ при $\Theta = 0,5$. При выводе уравнения (3.44) предполагалось, что константа A является независимой от степени заполнения адсорбционного слоя. В действительности это соблюдается далеко не всегда. При низких степенях заполнения эта константа отражает электростатическое отталкивание адсорбированных ионов, а при высоких – притяжение их углеводородных частей. В этой связи константа A при насыщении монослоя может изменяться не только по величине, но даже изменять знак. Поэтому применение изотермы (ФРГ) может быть полезным лишь для оценки изменения электростатического взаимодействия в зависимости от степени заполнения поверхности адсорбента в области разбавленных адсорбционных слоев.

3.5.2. Механизм адсорбции ионизированных поверхностно-активных веществ на волокнах

3.5.2.1. Инкременты энергии Гиббса адсорбции на волокнах

При изучении адсорбции красителей в качестве характеристики их сродства к волокну часто используется изменение химического потенциала в процессе перехода из раствора в волокно по константе адсорбционного равновесия K_a .

$$\Delta\mu = RT \ln K_a \quad (3.45)$$

или

$$\Delta\mu = RT \ln(a_i^a / a_i^1) = RT \ln \left[x_i^a \gamma_i^a / x_i^1 \gamma_i^1 \right], \quad (3.46)$$

где $a_i^1, a_i^a, \gamma_i^1, \gamma_i^a, x_i^1, x_i^a$ – активности, коэффициенты активности и молярные доли молекул в равновесных растворах (индекс 1) и адсорбционном слое (индекс a).

Хотя эта характеристика, рассчитанная по уравнению 3.46, используется достаточно широко в технической литературе и в ряде учебников по технологии текстильных производств, применение ее встречает, по крайней мере, два затруднения, которые чаще всего делают найденные величины неопределенными.

Во-первых, расчет $\Delta\mu_i$ по уравнению (3.45) предполагает, что как раствор, так и адсорбционный слой должны быть бесконечно разбавленными с тем, чтобы при переходе к уравнению (3.46) избежать введения коэффициентов активности при замене активностей на концентрации, причем в обязательном порядке выраженные через молярные доли x_i в обеих равновесных частях системы, а это значит, что требуется определять состав адсорбционного слоя.

Во-вторых, уравнение (3.45) предполагает, что между молекулами адсорбата (красителя, ТВВ) и субстратом (волокну) проявляются лишь силы межмолекулярного взаимодействия ван-дер-ваальсова типа (а также молекулярные или даже химические взаимодействия) в отсутствие электрических сил. Но, поскольку все без исключения волокна несут на своей поверхности двойной ионный слой, то в расчетах сродства необходимо учитывать изменение электрохимического потенциала

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi_x^\alpha, \quad (3.47)$$

который определяется как сумма работ переноса моля частиц i -того сорта из вакуума в фазу α и разделяется на химический потенциал μ_i^α и элек-

тростатическую работу $z_i F \varphi_x^\alpha$, где z_i – заряд частиц с учетом знака, F – число Фарадея, φ_x^α – потенциал (Гальвани) в точке x двойного ионного слоя, в которую помещают данную частицу.

Становится очевидным, что так как потенциал двойного слоя волокон φ_x зависит от условий существования системы (температура, рН среды, наличия индифферентных и неиндифферентных электролитов в растворе совместно с красителем или ТВВ), то и найденные значения $\Delta\mu_i$ могут быть строгими только при условии, что они должны быть определены в точке нулевого заряда волокон, когда $\varphi_0 = 0$. Даже в изоэлектрической точке, т.е. при $\zeta = 0$ (но $\varphi \neq 0$), найденные значения $\Delta\mu_i$ будут все равно включать погрешность.

Ранее мы показали, каким образом проводится расчет молекулярной компоненты изменения энергии Гиббса при адсорбции из растворов незаряженных молекул. Теперь можем рассмотреть влияние двойного слоя на адсорбцию заряженных молекул и показать возможные пути управления этим процессом, а также способы разделения изменения энергии Гиббса процесса адсорбции ΔG_a на компоненты с вычленением искомой молекулярной или химической компоненты, что основано на предпосылке аддитивности, т.е. предполагается, что

$$\Delta G_a = \Delta G_e + \Delta G_R + \Delta G_P + \Delta G_C,$$

$$\Delta G_R + \Delta G_P + \Delta G_C = \Delta G_{spec},$$

где индексы e , R , P , C обозначают электростатическую компоненту, вклад гидрофобных радикалов, полярных частей и химического взаимодействия в изменении энергии Гиббса при адсорбции.

Величина ΔG_{spec} (изменение энергии Гиббса) включает все виды взаимодействия, зависящие от “специфической” (неэлектростатической) природы системы. Чаще всего под этим термином предполагается изменение “химической” свободной энергии, имея в виду химическую связь между адсорбатом и адсорбентом.

3.5.2.2. Электрические взаимодействия

Предполагается, что изменение энергии Гиббса в результате электрических взаимодействий ионизированных групп адсорбата и адсорбента ΔG_c не включает других взаимодействий, кроме электростатических. Если следовать такой предпосылке, впервые предложенной Штерном, то можно выделить три основных случая.

1. Заряд ионов (ПАВ, красителей) противоположен по знаку заряда поверхности (волокон, частиц). Это наиболее часто встречающиеся в тех-

нологической практике крашения случай. Так как z_i и φ_s имеют противоположные знаки, то $z_i F \varphi_s < 0$ и электрическое взаимодействие способствует адсорбции. В отсутствии других специфически адсорбирующихся ионов это возможно при низких степенях заполнения адсорбционного слоя. При проявлении специфической адсорбции система может достигать состояния, в котором происходит перезарядка поверхности. Такая ситуация наблюдается и для комбинаций катионактивное ПАВ – отрицательно заряженная поверхность волокна (частиц полимера), анионактивное ПАВ – положительно заряженная поверхность волокна.

2. Если знак заряда ионов ПАВ (или красителей) z_i одинаковый с зарядом поверхности φ_s (анионное ПАВ, анионные красители – отрицательно заряженная поверхность), т.е. $z_i F \varphi_s > 0$, то электрические взаимодействия препятствуют адсорбции. В этом случае адсорбция будет происходить лишь в результате проявления специфических адсорбционных взаимодействий. Аналогичная ситуация проявляется при высоких степенях заполнения адсорбционного слоя в случаях, перечисленных в п.1, когда достаточное число ионов ПАВ или красителей будет адсорбировано в слое Штерна как противоions, вплоть до $|\rho_{st}| > |\rho_0|$. Тогда произведение $z_i F \varphi_s$ меняет знак и становится больше нуля. Таким образом, изоэлектрическая точка является той границей, после которой поверхность меняет знак заряда в результате адсорбции.

3. В рассматриваемых системах в условиях ТНЗ (точки нулевого заряда) $\varphi_0 = 0$; $z_i F \varphi_s = 0$, тогда $\Delta G_e = 0$, и адсорбция будет определяться только специфическими взаимодействиями.

Эти три случая четко разграничиваются только при малых степенях заполнения адсорбционных слоев, когда можно пренебречь влиянием собственной ионной атмосферы адсорбированных ионов.

3.5.2.3. Специфические взаимодействия

Специфические взаимодействия, как отмечалось выше, включают в себя различные компоненты. Это может быть ван-дер-ваальсово взаимодействие углеводородных радикалов адсорбированных частиц с поверхностью адсорбента ΔG_{RS} и между собой ΔG_{RR} ; взаимодействие полярных групп с поверхностью ΔG_{PS} ; химическое взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью ΔG_{CS} . Кроме того, при достаточно высоких равновесных концентрациях растворов ПАВ (выше ККМ) возможно образование агрегатов молекул ПАВ или красителей, в результате чего возникает поливалентная частица, для которой резко (на порядок и более) возрастает величина вклада электростатического компонента ΔG_e , причем для анионактивных веществ $\Delta G_e > 0$. Это способно будет привести к измене-

нию хода изотермы адсорбции, особенно если изменение энергии Гиббса при адсорбции меньше, чем при мицеллообразовании, $|\Delta G_a| < |\Delta G_m|$, т.е. будет преобладать мицеллообразование в равновесных растворах над адсорбцией ионов ПАВ на волокнах.

В качестве иллюстрации такой зависимости можно привести изотермы адсорбции на хлопке анионных веществ - додецилсульфата натрия по данным [9...11] различных исследователей, полученных на различных образцах хлопка и, тем не менее, имеющих хорошую воспроизводимость, что видно из данных на рис. 3.30. Характер изотерм соответствует типу *L-4* по классификации Гилльса. Рассчитать параметры адсорбционных слоев ПАВ не представляется возможным в связи с неопределенностью удельной активной поверхности волокон хлопка в водных растворах.

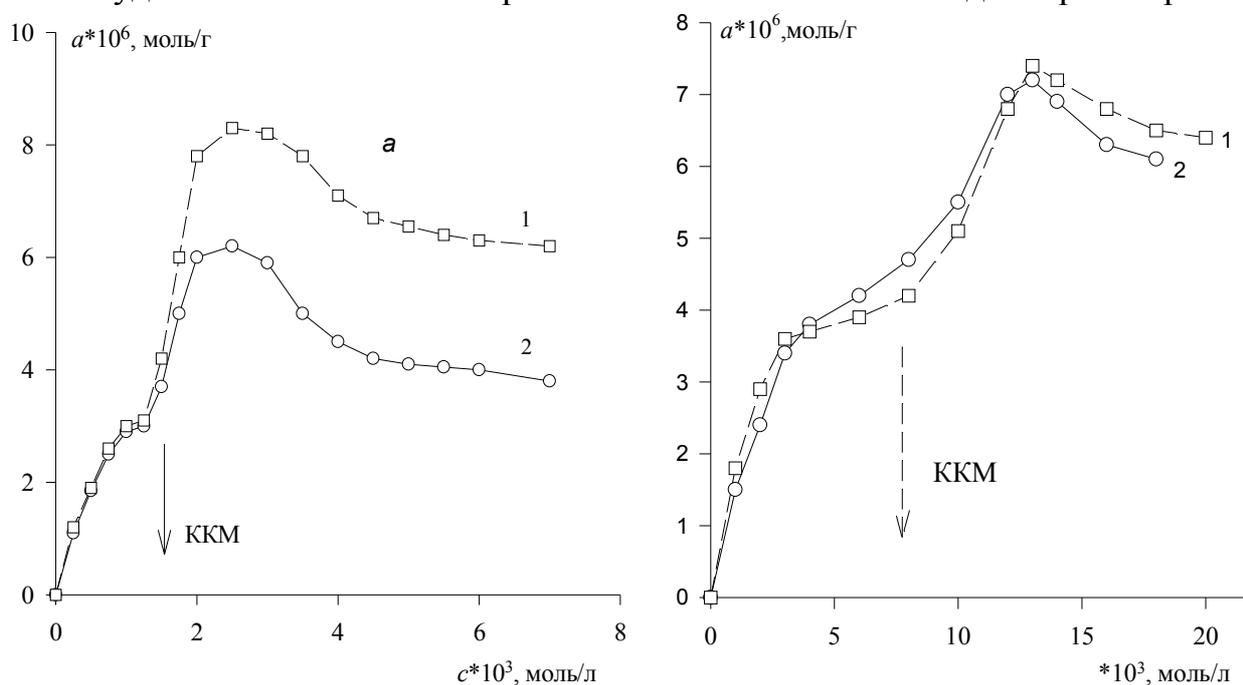


Рис.3.30. Изотермы адсорбции анионных ПАВ на хлопке (х/б отбеленная ткань). а. Додecilбензолсульфонат натрия (ДДБС). Температура °С: 1 – 30[6], 2 – 20[4]. б. Додecilсульфат натрия (ДДС): 1 – наши данные при 25°С; 2 – данные [5] при 20°С

По данным [8] равновесие в процессе адсорбции достигается за 35...40 минут. После заполнения мономолекулярного слоя наблюдается перегиб на изотермах при $c \approx \text{ККМ}$, после чего наряду с формированием полимолекулярных слоев или надмолекулярных образований на поверхности адсорбента, например, полумицелл, будут формироваться мицеллы в растворе. Вблизи ККМ в равновесном растворе образуются предассоциаты ионов ПАВ, имеющие $z_i > 1$.

В результате этого отталкивание агрегатов от поверхности будет расти по мере завершения формирования мицелл, и изотерма адсорбции пройдет через максимум. Адсорбция на волокнах таких поливалентных агрегатов ($z = 10 \dots 10^2$) будет затруднена [8]. Естественно, что все факторы, способствующие увеличению поверхностного потенциала, например, повышение рН, будут затруднять адсорбцию анионных ПАВ. Если же происходит дезагрегация мицелл в растворах ПАВ и красителей, то это будет способствовать адсорбции. Именно этим, т.е. демицеллизацией, можно объяснить рост адсорбции ПАВ при повышении температуры, хотя на первый взгляд такие результаты парадоксальны. На рис. 3.30 приведена зависимость адсорбции алкилсульфатов натрия на хлопке от температуры в области равновесных концентраций, соответствующих ККМ [9].

Естественно, что повышение температуры будет затруднять и собственно процесс адсорбции, если он происходит за счет физических сил взаимодействия. Поэтому различная интенсивность влияния температуры на изменение взаимодействия молекул ПАВ в мицеллах и адсорбционных слоев приведет к экстремальной зависимости равновесной адсорбции от температуры, что можно видеть из данных на рис.3.31. В качестве одного из возможных объяснений снижения адсорбции анионактивных ПАВ на волокнах можно принять гипотезу об уменьшении доступного для адсорбции пористого пространства в волокнах при образовании крупных мицелл ПАВ, не способных проникать в мелкие поры волокна.

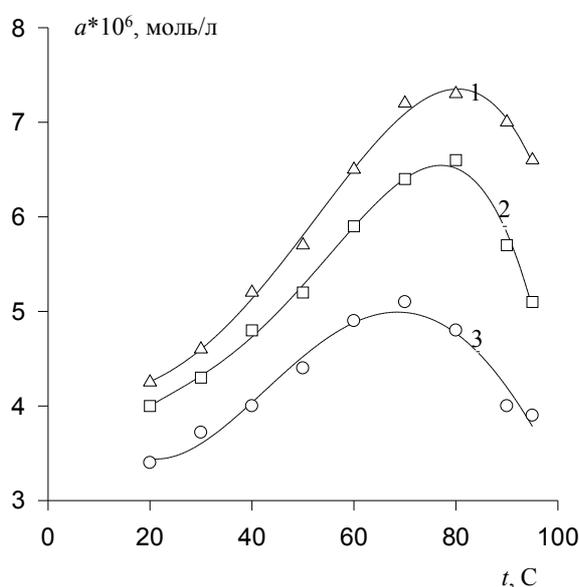


Рис.3.31. Влияние температуры на равновесную адсорбцию при ККМ ПАВ на отбеленной х/б ткани. 1-ДДС, 2-смесь ДБС/ДДС (0,9/0,1), 3- ДБС

Роль специфического взаимодействия можно проследить из данных рис. 3.32 [10]. Видно, что при увеличении длины углеводородного радикала в молекулах алкилсульфатов адсорбция отрицательных ионов ПАВ рас-

тет и усиливается отрицательный потенциал поверхности. По-видимому, при длине углеводородного радикала, содержащего менее 6 метиленовых групп, молекулы не смогут адсорбироваться.

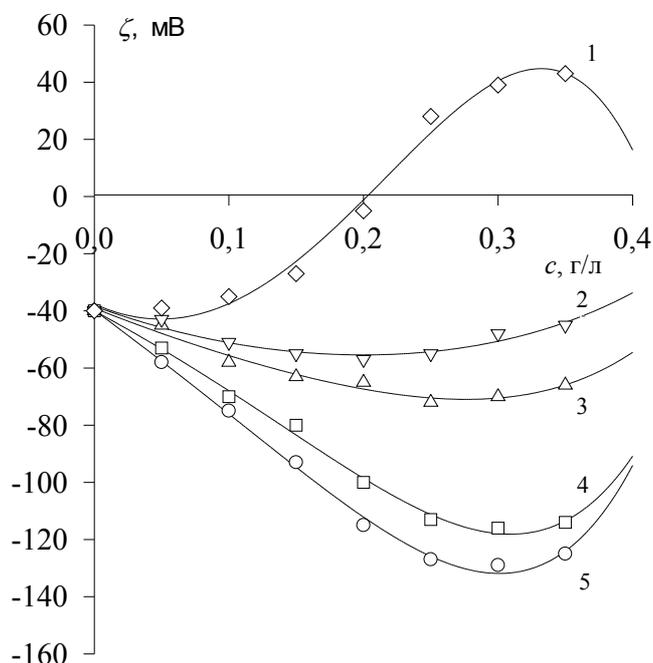


Рис.3.32. Влияние концентрации ПАВ на электрокинетический потенциал полиамидных волокон ($M = 1,5 \cdot 10^4$). ПАВ: 1 – Выравниватель А; 2,3,4 – алкилсульфаты; 5 – сульфенол НП-1. Количество атомов углерода в алкилсульфатах: 2 – 8; 3 – 12; 4 – 16

Величина ΔG_{PS} взаимодействия полярных групп ионов ПАВ (и красителя с волокном) может включать, например, и взаимодействия, возникающие в результате поляризации π -электронов ароматических колец алкиларильных гидрофобных фрагментов адсорбата с такими же фрагментами поверхности. Естественно, что образование химических поверхностных соединений адсорбат-адсорбент, например, солевых соединений при взаимодействии карбоксильных или сульфатных групп (ПАВ, волокна, красителя) с триалкиламмонийными группировками усиливает адсорбцию, но лишь до определенной степени, соответствующей состоянию химического равновесия. Ранее мы уже провели обсуждение возможных химических реакций при адсорбции.

Следовательно, для определения сродства адсорбент-адсорбат на границе с водным раствором необходимо определять ΔG_{spec} в совокупности всех инкрементов.

Записывая уравнение (3.41) Штерна-Ленгмюра в виде

$$\ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] = \ln \frac{c_i}{55,5} - \frac{Z_i F \varphi_s}{RT} - \frac{\Delta G_{spec}}{RT}, \quad (3.48)$$

и полагая, что потенциал в плоскости адсорбции $\varphi_s = \zeta$, сопоставляя результаты измерения электрокинетического потенциала и величины адсорбции, можно определить равновесную концентрацию, степень заполнения адсорбционного слоя при $\zeta = 0$, т.е. Θ , и рассчитать $\Delta G_{spec}/RT$. Такие результаты могут быть использованы для получения сравнительной, а не абсолютной информации о химическом средстве.

Таким образом, на адсорбцию ионогенных ПАВ влияет множество взаимосвязанных факторов, таких, как концентрация раствора, его состав, химическая природа самого ПАВ и поверхности (волокна, полимера в латексе, частиц красителей и пигментов), длина углеводородной цепи, наличие в ней заместителей, например, циклов, полярных групп, температура и рН раствора.

Для характеристики энергии взаимодействия ионов и молекул ПАВ в адсорбционном слое обычно используется величина изостерической теплоты адсорбции, которая рассчитывается по уравнению

$$q = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln(c_2 / c_1) a, \quad (3.49)$$

где c_1, c_2 – равновесные концентрации, соответствующие постоянной адсорбции a при температурах T_1 и T_2 . Типичная зависимость изостерической теплоты адсорбции от степени заполнения адсорбционного слоя приведена на рис.3.33.

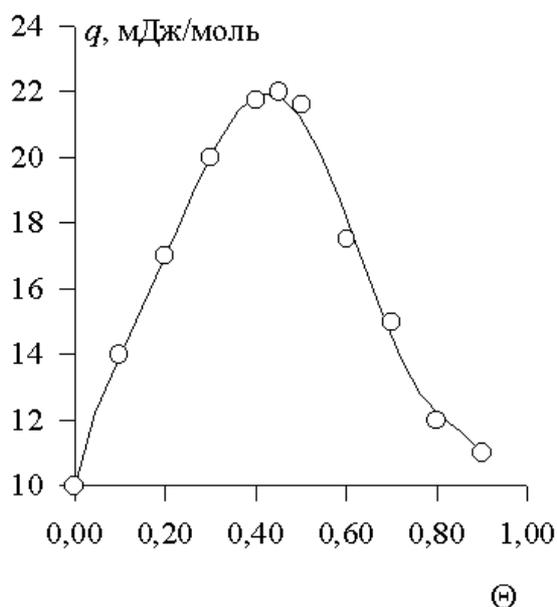


Рис.3.33. Зависимость изостерической теплоты адсорбции ПАВ от степени заполнения адсорбционного слоя

Величины q характерны для ван-дер-ваальсовой адсорбции и составляют 10...20 кДж/моль. До степени заполнения $\Theta \approx 0,5$ в адсорбционном

слое преобладает взаимодействия полярных групп, выше $\Theta \approx 0,5$ – латеральные взаимодействия адсорбат – адсорбент.

Сопоставляя приведенные на рис.3.30 и 3.33 зависимости адсорбции и ζ -потенциала от концентрации растворов при одинаковом знаке заряда поверхности и ионов ПАВ, можно отметить, что при достижении ККМ и последующем увеличении концентрации в равновесном растворе происходит снижение электрокинетического потенциала поверхности хлопковых волокон, что указывает на уменьшение степени диссоциации агрегированных в адсорбционном слое молекул ПАВ, хотя адсорбция несколько растет и при концентрациях, выше ККМ. Следовательно, после заполнения монослоя адсорбированными ионами ПАВ происходит образование агрегатов в адсорбционном слое.

Степень насыщения адсорбционного монослоя, соответствующая экстремуму ζ -потенциала, достигает величины $\Theta = 0,7...0,8$. Становится понятной экстремальная зависимость, например, моющего действия от концентрации водных растворов ПАВ, когда экстремум лежит в области ККМ раствора. Именно при концентрациях ПАВ образование мицелл и структурирование адсорбционных слоев, приводящее к снижению потенциала поверхности волокон, могут способствовать ресорбции загрязнений, тем более, что и загрязнения имеют максимальную величину ζ -потенциала в области ККМ равновесного раствора ПАВ, это можно видеть из данных на рис.3.34. Влияние адсорбции ПАВ и величины заряда поверхности на взаимодействие частиц различной природы и разнообразных волокон обсудим позднее.

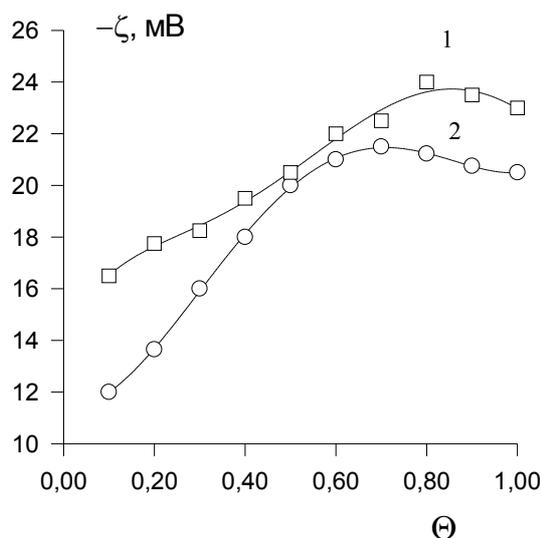


Рис.3.34. Влияние степени заполнения адсорбционного слоя ПАВ на ζ - потенциал х/б отбеленной ткани при 25 °С. ПАВ: 1-ДДС; 2-ДДБС

Если же ПАВ отличается малой адсорбционной способностью на поверхности одноименно заряженных волокон, характеризующихся высоким

электрокинетическим потенциалом, то возможно снижение ζ -потенциала. Это снижение может происходить в результате сжатия двойных слоев при повышении ионной силы раствора вследствие роста концентрации ПАВ.

Если специфическая адсорбция при взаимодействии углеводородных радикалов ПАВ с поверхностью адсорбента окажется преобладающей над электростатическим отталкиванием ионизированной полярной группы ПАВ и отрицательно заряженной поверхностью волокон, то будет происходить повышение ζ -потенциала волокон. Как в случае адсорбции додецилбензолсульфоната, так и додецилсульфата натрия при последующем увеличении концентрации раствора сверх ККМ ζ -потенциал достигает предела и затем снижается, как видно из данных, приведенных на рис. 3.34 и 3.35.

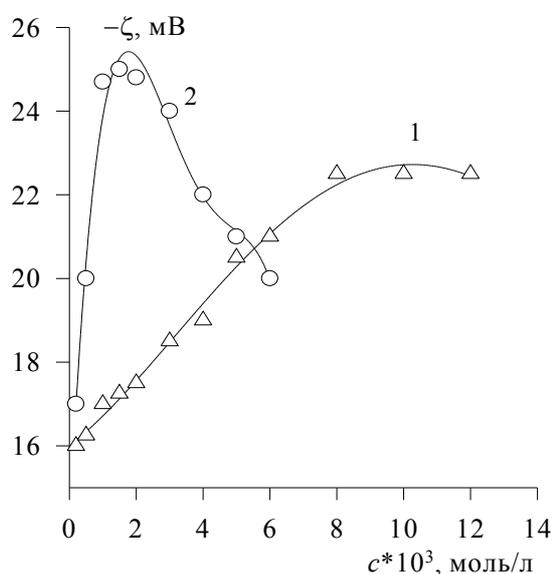


Рис. 3.35. Влияние концентрации ПАВ на электрокинетический потенциал стандартного загрязнения WFK. ПАВ: 1-ДДС, 2-ДДС

Интересно отметить, что степень заполнения адсорбционного слоя $\Theta = 0,75$, при которой проявляется максимум на зависимости электрокинетического потенциала волокон, является переходной в энергии взаимодействия адсорбированных ионов ПАВ. Именно при такой степени заполнения энергия ван-дер-ваальсова притяжения углеводородных радикалов уравнивается электростатическим отталкиванием заряженных полярных частей адсорбированных ионов ПАВ. Последующее заполнение адсорбционных слоев, вплоть до $\Theta = 1$, вызывает лишь усилие отталкивания. Такой характер адсорбции проявляется и в системе углеродный сорбент – водный раствор анионоактивного ПАВ [11].

При последующем увеличении концентрации растворов ПАВ до ККМ₂ и превышение ее приводит к сложной зависимости адсорбции, что пока трудно объяснить.

Механизм адсорбции катионактивных ПАВ существенно отличается от механизма адсорбции анионных веществ. Если при адсорбции анионактивных веществ происходит отталкивание полярных групп волокон и ПАВ, то катионактивное ПАВ адсорбируется с вытеснением неорганических противоионов, причем обмен происходит необратимо и преимущественно в плотной части (слой Штерна) двойного слоя вследствие электростатического взаимодействия положительно заряженных ионов ПАВ с фиксированными отрицательно заряженными группами поверхности. При насыщении мономолекулярного слоя катионных ПАВ, т.е. при взаимодействии всех доступных для адсорбции диссоциированных поверхностных групп с органическим катионом, поверхностный потенциал, характеризуемый экспериментальной величиной ζ -потенциала, будет равен нулю (изоэлектрическое состояние). Причем совсем необязательно, что углеводородные радикалы будут располагаться нормально к поверхности. Они могут взаимодействовать с гидрофобными участками поверхности волокна, как показано на рис. 3.28. В состоянии ИЭТ проявляется только специфическое взаимодействие адсорбат - адсорбент. Выше ИЭТ $ZF\varphi_s > 0$, так как Штерновский потенциал меняет знак, и электрическое взаимодействие будет препятствовать адсорбции.

Адсорбция ПАВ и значение изоэлектрической точки зависят от природы волокна. Чем больше гидрофобность волокна, тем сильнее снижается потенциал поверхности и тем меньше концентрация ПАВ, при которой происходит перезарядка. Это можно видеть из приведенных на рис. 3.36 данных [12]. Естественно, что найденное значение концентрации катионактивного ПАВ, соответствующее изоэлектрической точке, зависит и от величины удельной активной поверхности волокон и времени контакта раствора при измерении электрокинетического потенциала.

По величине адсорбции катионактивных ПАВ в изоэлектрическом состоянии поверхности $a_{изт}$ можно определить поверхностную плотность заряда адсорбента исходя из предпосылки, что один катион ПАВ нейтрализует одну анионную группу поверхности.

Тогда

$$\rho_0 = Fa_{изт} = e/A_0, \quad (3.50)$$

где e – элементарный заряд; A_0 – площадь молекулы ПАВ в насыщенном монослое. Зная обменную емкость E и удельную поверхность адсорбента, можно рассчитать поверхностную плотность заряда, как

$$\rho_0 = -EF / A_{уд} \quad (3.51)$$

Зависимость плотности заряда в штерновском слое от равновесной концентрации раствора ПАВ можно рассчитать, используя подход Штерна-Грэма по уравнению

$$\rho_{st} = Bc_i \exp(-F\varphi_s / RT) \quad (3.52)$$

в предположении постоянства плотности поверхностного заряда $\sigma_0 = const$ и линейной зависимости адсорбции от равновесной концентрации в области разбавленных растворов ($c = 10^{-5} \dots 10^{-4}$ моль/л). Здесь B – адсорбционная константа, учитывающая латеральные взаимодействия.

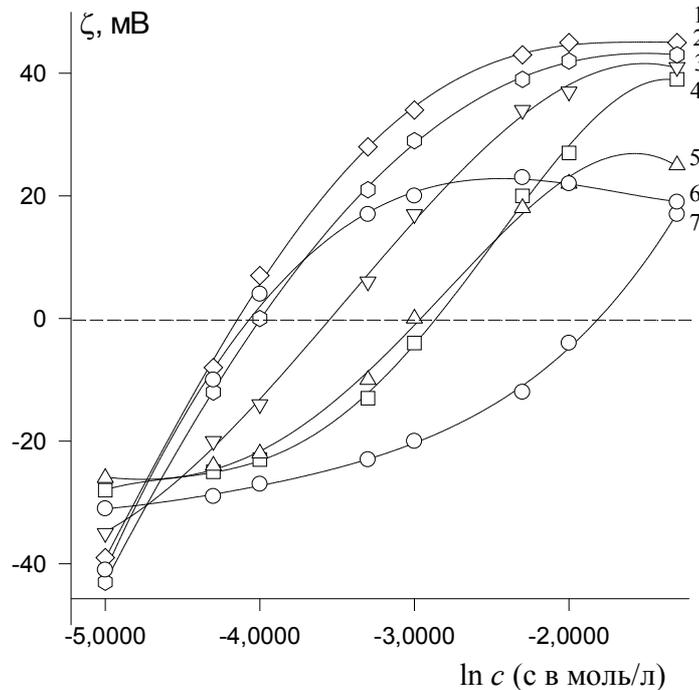


Рис. 3.36. Влияние концентрации катионоактивного ПАВ – додецилпиридиний хлорида на электрокинетический потенциал волокон. Волокна: 1 – ацетат целлюлозы, 2 – шерсть, 3 – нейлон-6, 4 – шелк, 5 – вискоза, 6 – поливинилхлорид, 7 – хлопок

Константа B определяется из очевидного условия, что в ИЭТ, т.е. при $c = c_{изт}$, электрокинетический (ζ) и Штерновский (φ_s) потенциалы, а также плотность заряда в диффузионной части двойного слоя (ρ_d) равны нулю.

Из условия электронейтральности

$$\rho_0 + \rho_s + \rho_d = 0 \quad (3.53)$$

следует, что $B = -\rho_0 / c_{изт}$ и поэтому для любой концентрации

$$\rho_s = -\rho_0 \frac{c_i}{c} \exp(-F\varphi_s / RT). \quad (3.54)$$

Величину ρ_s можно рассчитать также из величины равновесной адсорбции, как

$$\rho_s = \rho_0 - \rho_{IIAB} = F(a - a_i). \quad (3.55)$$

При малой концентрации растворов ПАВ диффузную ρ_d и поверхностную ρ_0 плотность зарядов для сферических частиц можно рассчитать по уравнениям:

$$\rho_d = -\varepsilon r \varphi_s (1 + \kappa r) \quad (3.56)$$

и

$$\rho_0 = \varepsilon r \varphi_s^0 (1 + \kappa_0 r), \quad (3.57)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, r – радиус частиц; φ_s^0 , φ_s , κ_0 , κ – штерновский потенциал и параметр Дебая до и после адсорбции ПАВ.

Вводя выражения для ρ_0 , ρ_s , ρ_d в условие электронейтральности, можно получить для сферических частиц уравнение для расчета штерновского потенциала в зависимости от концентрации ПАВ:

$$1 - \frac{c_i}{c} \exp(-F \varphi_s / RT) = \frac{\varphi_s}{\varphi_s^0} \frac{1 + \kappa r}{1 + \kappa_0 r}. \quad (3.58)$$

При низких концентрациях фоновых электролитов в растворах можно принять $\varphi_s^0 = \zeta_0$. Значения $c_{\text{иэт}}$ находятся по зависимости $\zeta = f(c)$ при $\zeta = 0$. Для расчета ρ_0 необходимо измерять адсорбцию ПАВ в изоэлектрической точке. Уравнения (3.55, 3.56, 3.58) дают возможность оценить влияние заряда поверхности на адсорбцию заряженных молекул ПАВ. Они же могут быть использованы для расчета толщины неподвижной (штерновской) части двойного слоя, которую следует знать при проведении некоторых термодинамических расчетов и при оценке стабилизирующего (очищающего) действия ПАВ. Например, одним из возможных способов расчета сродства адсорбированных молекул (красителя или ПАВ) к адсорбенту может быть определение коэффициента распределения адсорбата между раствором и адсорбционным слоем (слоем Штерна)

$$K_a = x_i^a \gamma_i^a / x_i^1 \gamma_i^1 = K_p K_\gamma, \quad (3.59)$$

где x_i^a, x_i^1 – молярные доли i -того компонента системы, например, ПАВ, в адсорбционном слое и в равновесном растворе; γ_i^a, γ_i^1 – соответствующие коэффициенты активности; $K_\gamma = \gamma_i^a / \gamma_i^1$ – стремится к единице в области разбавленных растворов и адсорбционного слоя, далекого от насыщения, т.е. при $\Theta \rightarrow 0$; K_p – коэффициент распределения, для расчета которого необходимо знать концентрации как в растворе, так и в адсорбционном слое. Для этого требуется определять объем адсорбированного раствора. Этот объем (отнесенный к единице массы адсорбента) рассчиты-

вается как произведение поверхности на толщину неподвижной части адсорбционного слоя, т.е.

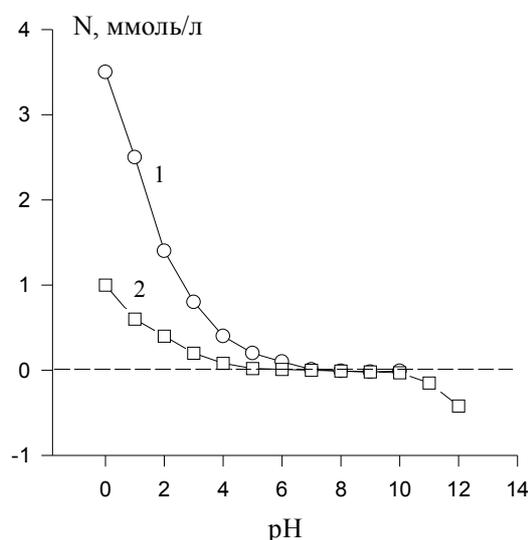
$$V_a = hA_{y\partial} . \quad (3.60)$$

При физической адсорбции, т.е. в изоэлектрическом состоянии поверхности, при концентрациях, соответствующих бесконечно разбавленному раствору и адсорбционному слою,

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln K_a \approx -RT \ln K_p . \quad (3.61)$$

Расчеты, основанные на измерении адсорбции катионактивных ПАВ и электрокинетического потенциала, показывают, что толщина граничного слоя h составляет 10...20 нм и уменьшается в результате вытеснения воды по мере заполнения поверхности молекулами ПАВ, достигая минимального значения при насыщении адсорбционного слоя.

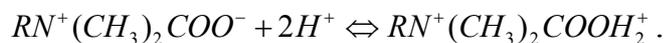
Если адсорбируется анионактивное вещество при $pH > pH_0$, то изоэлектрическое состояние поверхности волокна не достигается. Наоборот, в результате специфической адсорбции этих ПАВ плотность заряда поверхности увеличивается, и повышается она именно в слое Штерна. Поверхностную плотность в этом случае следует определять каким-либо независимым методом, например, при наличии карбоксильных и аминных групп это возможно с помощью кислотно-основного титрования. На рис.3.37 приведены зависимости удельного числа ионизированных групп шерсти и алкилбетаина от pH раствора по данным [13].



**Рис. 3.37. Зависимость числа заряженных групп от pH среды.
1 – N-додецилкарбоксібетаин, 2 – шерсть**

Из приведенных на этом рисунке данных видно, что предельная плотность заряда при внешней удельной поверхности шерсти $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ как в кислой, так и в щелочной средах составит $7,8 \cdot 10^{20}$ зарядов на 1 м^2 . В ки-

слой среде шерсть заряжена положительно, в щелочной - отрицательно, область рН от 4,5 до 8 является переходной. Карбоксибетаин в области рН > 5,5 ведет себя как неионогенное вещество, в то время как при рН < 5,5 молекулы несут преимущественно положительный заряд, по-видимому, в результате протонирования конечной карбоксильной группы



Предельная величина положительного заряда, когда все молекулы бетаина заряжены положительно, достигается в очень кислой среде при рН ≈ 0. При рН > 0 степень протонирования $\alpha_p < 1$. В этой связи можно отметить, что увеличение степени протонирования ионов карбоксибетаина с уменьшением рН среды и одновременное увеличение плотности поверхностного заряда шерсти будут затруднять адсорбцию, которая будет определяться исключительно специфическим адсорбционным взаимодействием.

На рис.3.38 приведена зависимость равновесной адсорбции карбоксидодецилбетаина [13] на шерсти от рН раствора.

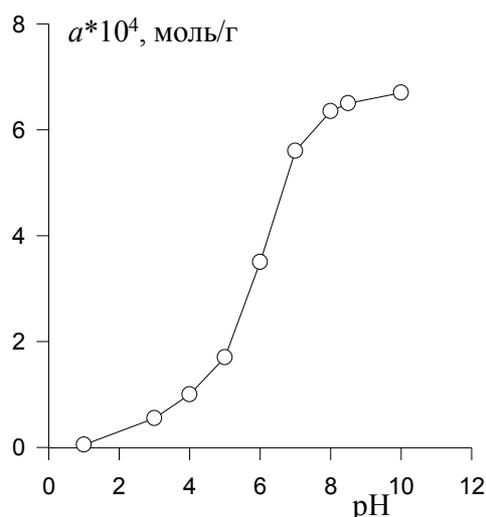


Рис.3.38. Влияние рН среды на адсорбцию N-додецилкарбоксибетаина на шерсти при 298 К

Можно отметить, что снижение плотности заряда на поверхности способствует адсорбции ПАВ. Резкий рост адсорбции наблюдается при перезарядке поверхности. Расчет по данным рис.3.38 показывает, что в пределе адсорбционный слой должен быть полимолекулярным и состоять из примерно 20 монослоев. Образование таких структурированных слоев в водных системах трудно допустить. Вероятнее всего, что поверхностно — активное вещество проникает внутрь волокна, в микропоры. Возможность такого механизма сорбции отмечалось рядом исследователей. Такое проникновение возможно только при адсорбции неассоциированного вещества — в виде молекул или ионов. Образование мицелл затрудняет этот про-

цесс, если $|\Delta G_m^o| > |\Delta G_n^o|$. При обратной зависимости, т.е. если энергия Гиббса мицеллообразования будет меньше, чем при адсорбции, то процесс адсорбции способен приводить к разрушению мицелл. В этой связи, повышение температуры, не только смещающее равновесие мицеллообразования в сторону диссоциации мицелл, но и приводящее к росту пористости волокон, способствует росту количества адсорбированного вещества. Как мы видели выше, такая зависимость проявляется при адсорбции анионоактивного ПАВ на целлюлозных волокнах.

На рис.3.39 показано влияние температуры [13] на адсорбцию катионоактивной формы алкилбетаина на положительно заряженной поверхности шерсти. Поскольку в такой системе электростатическое взаимодействие затрудняет адсорбцию и она возможна только вследствие взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ с гидрофобными участками поверхности волокна, то рост температуры должен был бы уменьшать адсорбцию.

Характер начального участка приведенных на рис.3.39 изотерм показывает, что их можно отнести к типу *S* изотерм по классификации Гилльса, когда между адсорбатом и адсорбентом проявляются слабые взаимодействия.

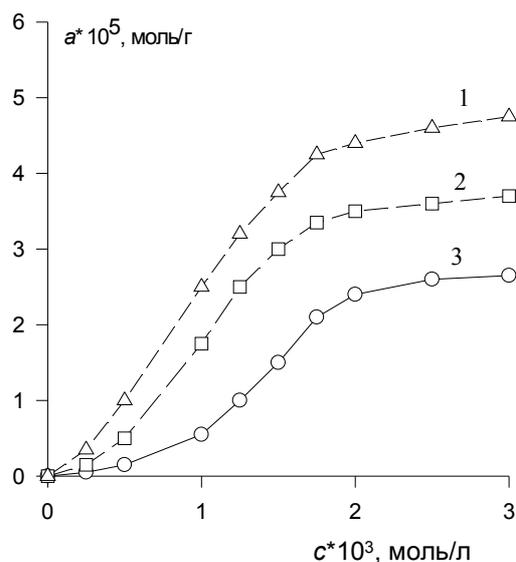


Рис.3.39. Влияние температуры на адсорбцию N-додecilкарб-оксибетаина на шерсти при pH = 1. Температура °C: 1-75, 2- 59, 3-25.Поэтому рост адсорбции при повышении температуры возможен только вследствие увеличения удельной поверхности адсорбента при изменении пористости волокон

В этой связи интересно отметить, что образование мицелл в равновесном растворе приводит к прекращению дальнейшего повышения адсорбции, т.к. образовавшиеся мицеллы не будут способны проникать в поры адсорбента.

Даже при $pH = 1$, когда ионы бетаина и поверхность волокна несут одинаковый по знаку заряд, что затрудняет адсорбционный процесс, *N*-додецилкарбоксиветаин проникает в шерстяное волокно, т.к. расчет показывает, что равновесное количество адсорбата более чем в 5 раз превышает емкость монослоя с учетом внешней удельной поверхности волокна.

В отличие от этого, рассмотренная выше адсорбция анионактивного вещества на хлопке при $C_{кр}$ соответствует формированию монослоя, т.к. для додецилсульфата и додецилбензолсульфоната натрия рассчитанная величина площади молекул в адсорбционном слое на поверхности волокон A_0 имеет соответственно величину 25 и $30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ на молекулу при 293К. Рост температуры также увеличивает адсорбцию этих ПАВ на хлопке при $C_{кр}$, но не более чем на 30-40%, что свидетельствует о незначительном изменении удельной поверхности хлопкового волокна в результате ограниченного набухания при повышении температуры.

Как показывают результаты кинетических исследований, собственно процесс адсорбции ПАВ на волокне достигает равновесия за относительно короткий промежуток времени (в пределах часа). Если же для некоторых волокон наблюдается дальнейшее увеличение сорбции, подчас в течение десятка часов, то это будет свидетельствовать о диффузии ионов или молекул ПАВ внутрь волокна на уровне межпачечного или межфибрилярного проникновения и влиянии ПАВ на надмолекулярную структуру волокон.

Адсорбция анионактивных ПАВ на положительно заряженных волокнах идентична адсорбции катионактивных ПАВ на волокнах, заряженных отрицательно.

При адсорбции анионактивных ПАВ: додецил- и гексадецилсульфата натрия шерстью [14] при $pH = 6 \dots 7$, когда адсорбент находится в изоэлектрическом состоянии, были получены изотермы адсорбции, имеющие максимум при температурах 25...40°C в области концентраций, несколько меньших ККМ. Повышение температуры до 60°C приводит к исчезновению максимума на изотерме адсорбции, как это видно из рис. 3.40. Исследование кинетики адсорбции этих ПАВ на шерсти выявило ряд квазиравновесных состояний, первое из которых можно связать (при времени адсорбции ~1 час) с формированием адсорбционного слоя на внешней поверхности волокна. Вслед за этим происходит проникновение ионов ПАВ внутрь волокна и этот процесс не достигает равновесия в течение длительного промежутка времени. Так, для достижения насыщения волокна шерсти додецилсульфатом при 40°C требуется 5 дней, а при 60°C – 3 дня. Изотермы адсорбции исследованных ПАВ на шерсти можно отнести к типу *H* по классификации Гилльса. Хотя при насыщении адсорбционного слоя даже на внешней поверхности волокон будет проявляться электростатическое отталкивание между адсорбированными ионами, эти ПАВ адсорбируются в сверхэквивалентном количестве по отношению к количеству по-

ложительно заряженных аминогрупп. В этой связи сорбционный процесс, сопровождающийся проникновением анионоактивного ПАВ в объем волокна, можно уподобить солубилизации в растворах белков. Скорость проникновения ПАВ в объем волокна повышается с ростом температуры.

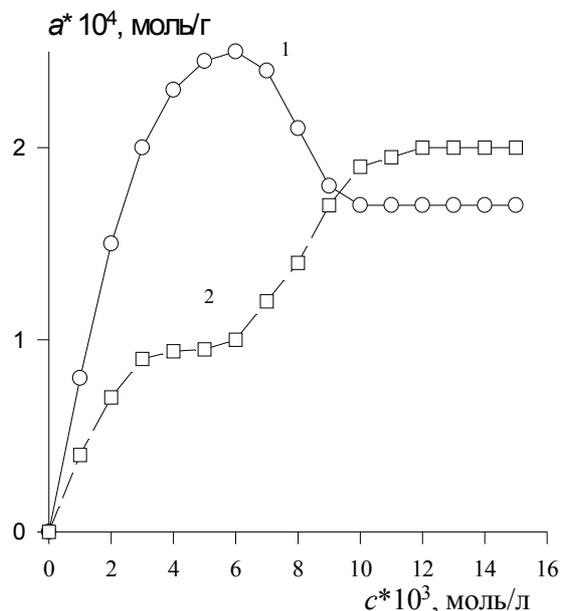


Рис.3.40. Изотермы адсорбции додецилсульфата натрия на шерсти при pH=6,3. Температура °С: 1-40, 2-60

При добавлении электролитов в растворы ПАВ исчезает максимум на изотермах адсорбции, т.е. электролит действует аналогично повышению температуры, причем в области низких равновесных концентраций растворов ПАВ, когда формируется адсорбционный слой на внешней поверхности волокон, адсорбция снижается в присутствии солей, а при более высоких, когда ионы ПАВ проникают в объем волокон – повышается. Это можно объяснить конкуренцией анионов за положительно заряженные группы поверхности, но отсутствие таковой при сорбции ПАВ в объеме волокна, так как этот процесс происходит исключительно в результате специфических взаимодействий.

Максимальное количество адсорбированных додецил- и гексадецилсульфата натрия, сорбированных волокном шерсти, эквивалентно образованию 30...40 мономолекулярных слоев, ориентированных нормально к поверхности волокон.

Таким образом, если при адсорбции на твердых адсорбентах, не способных к набуханию, адсорбция сопровождается образованием развитых полимолекулярных слоев на внешней поверхности, то ультрамикропористые волокна, энергия связи между макромолекулами которых, меньше энергии адсорбции ПАВ, способны поглощать адсорбат в количествах, предел которых трудно предсказать. Если же энергия связи между макро-

молекулами в адсорбенте выше энергии сорбционного взаимодействия, то адсорбционный процесс завершается формированием слоя молекул (ионов) ПАВ на внешней поверхности волокон, как это наблюдается часто для ряда синтетических волокон.

Нами была исследована адсорбция фторсодержащих катионактивных и амфотерных ПАВ [15,16] на поверхности волокон синтетических волокон из водной среды. Синтетические волокна были выбраны на том основании, что они не набухают в водной среде и не изменяют своей активной удельной поверхности. Кроме того, катионактивные и амфотерные ПАВ используются в текстильном производстве как антиэлектростатики, а фторсодержащие вещества – как модификаторы поверхности с целью уменьшения адгезии маслообразных загрязнений.

Полиамидное волокно очищали от авиважных препаратов экстракцией серным эфиром и водой в аппарате Сокслета до отсутствия экстрактивных веществ, которое контролировали по интерферометрически. После очистки волокно сушили на воздухе. Внешнюю активную удельную поверхность волокон определяли по адсорбции красителя метиленового голубого. Величина активной удельной поверхности составляла $1,04 \text{ м}^2/\text{г}$. Полиэфирное волокно очищали также, как и полиамидное. Его активная удельная поверхность составила $S_{\text{уд}} = 0,76 \text{ м}^2/\text{г}$. Адсорбцию ПАВ определяли по убыли концентрации раствора интерферометрическим методом. Критические концентрации мицеллообразования определяли как интерферометрически, так и по изотермам поверхностного натяжения. Электрокинетический потенциал волокон определяли методом потенциала протекания [7].

Изучали адсорбцию фторсодержащих ПАВ на полиамиде, а адсорбцию углеводородного ПАВ – катамина-АБ исследовали на полиэфирном волокне.

Первые три ПАВ, приведенных в табл. 3.3, имели одинаковые полярные нефторированные группы. Фторуглеродный радикал у первых двух ПАВ отличается на две группы CF_2 . У гексафторпропилена в олигоэфирной цепочке атом кислорода обладает инертными негидрофильными свойствами [17]. Коллоидно-химические свойства исследованных ПАВ приведены в табл. 3.4.

Можно отметить, что величина предельной адсорбции и площади молекул на поверхности водного раствора фторсодержащих катионактивных ПАВ различаются незначительно, что связано с постоянством полярной группы у этих веществ. ККМ снижается по мере роста числа фторуглеродных групп в гидрофобных радикалах. Предельная адсорбция амфотерных фторсодержащих ПАВ ниже, а площадь их молекул в насыщенном адсорбционном слое на поверхности водных растворов несколько выше, чем у исследованных катионактивных веществ.

На рис.3.40 приведены изотермы адсорбции фторсодержащих ПАВ на поверхности полиамидных волокон.

Таблица 3.3

Формулы исследованных ПАВ

Формула	Обозначение
$\left[\text{F}(\text{CF}_2)_n \text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH} \right] \text{Cl}^-$	$n = 6, 8$. Соответственно: ЧАС-6 и ЧАС-8
$\left[\text{F}(\text{CF}_2)_n \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH} \right] \text{Cl}^-$ CF ₃	$n = 6$. Олигогектафторпропилен ЧАС (ОГФП-ЧАС)
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_7 \text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$	Сульфобетаин (СБ)
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_7 \text{C}(\text{O})\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3 \text{OSO}_3^-$	Карбоксибетаин (КБ)
$\left[\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$	Катамин-АБ
$\text{C}_8 \text{F}_{17} \text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3) \text{SO}_2 \text{F}$	ПФСК-8

Видно, что изотермы адсорбции имеют вид ступенчатой изотермы, характерной для двухслойной адсорбции. Первая ступень адсорбции практически на порядок меньше второй. Это может быть в том случае, если в результате адсорбции первых порций ПАВ, происходящей как за счет электростатического взаимодействия фторуглеродных катионов с потенциалопределяющими ионными группами волокон, так и при взаимодействии фторуглеродных и углеводородных групп с гидрофобными фрагментами поверхности волокон, резко повышается гидрофобность волокон, так как на этой стадии адсорбции гидрофобный радикал ПАВ в значительной степени располагается параллельно их поверхности. В этой связи адсорбция таких ПАВ подобна автокаталитическому процессу. Именно поэтому в таких системах заполнение второго слоя начинается практически одновременно с адсорбцией катионов ПАВ в первом адсорбционном слое.

Таблица 3.4

Свойства водных растворов фторсодержащих ПАВ и их адсорбционных слоев на границе с воздухом

Обозначение ПАВ	$c_k * 10^4$, моль/л		σ_m , мДж/м ²	$a_m * 10^6$, моль/м ²	$A_0 * 10^{20}$, м ² /молекула
	σ	Δn			
ЧАС-6	0,6	0,63	18,6	3,37	49,2
ЧАС-8	1,0	1,05	21,5	3,24	51,2
ОГФП	0,9	0,93	24,0	3,27	50,5
СБ	1,2	1,26	20,1	2,86	58,0
КБ	0,8	0,86	19,3	3,07	54,0

Обозначения: σ – определено по изотерме поверхностного натяжения;
 Δn – интерферометрически.

Из приведенных на рис.3.41 данных видно, что завершение адсорбции происходит при равновесных концентрациях, близких к c_k , величины которых приведены в табл.3.4.

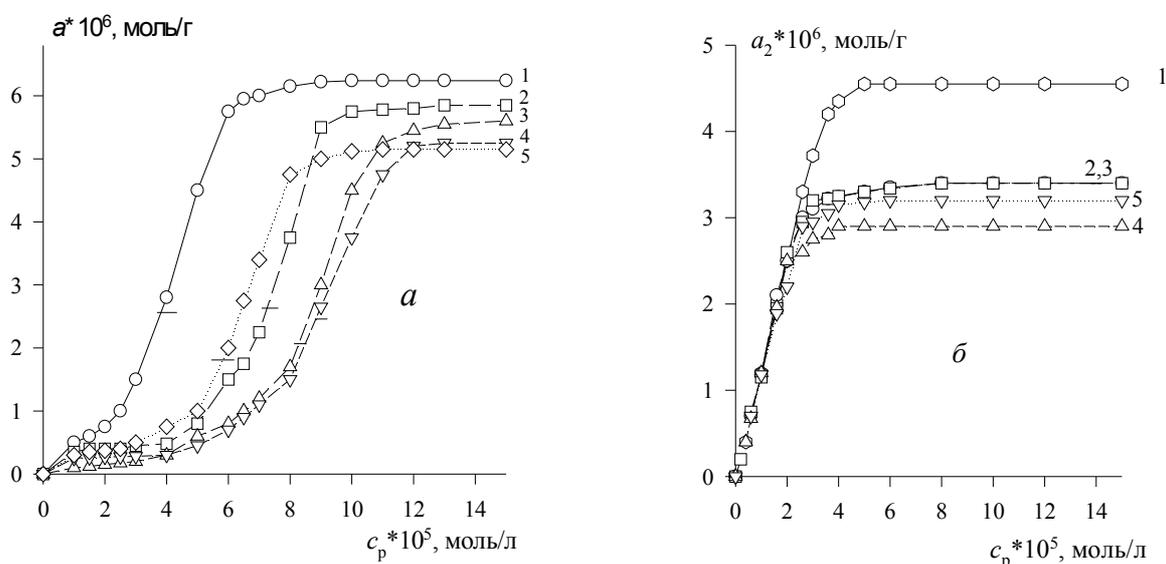


Рис.3.41. Изотермы адсорбции фторсодержащих ПАВ на поверхности полиамидных волокон из водных растворов при 20 °С (а) и участки изотерм адсорбции во втором адсорбционном слое (б). ПАВ: 1 – ЧАС-8; 2 – ОГФП; 3 – ЧАС-6; 4 – СБ; 5 – КБ

Расчет предельной адсорбции во втором адсорбционном слое (a_{m2}) проводили исходя из предпосылки, что во внешнем адсорбционном слое площадь молекул соответствует таковой на поверхности водного раствора. В этом случае величину предела адсорбции находили как

$$a_{m2} = \frac{S_{y\partial}}{S_0 N_a} \cdot \quad (3.62)$$

Предельную адсорбцию в первом адсорбционном слое рассчитывали по разности

$$a_{m1} = a_m - a_{m2} \cdot \quad (3.63)$$

Площадь молекул в первом адсорбционном слое находили как

$$S_{01} = S_{y\partial} / a_{m1} N_a \cdot \quad (3.64)$$

Результаты расчета приведены в табл. 3.5.

Найденные значения предела адсорбции в первом адсорбционном слое на рис. 3.41 а показаны горизонтальной чертой, пересекающей изо-

термы. Можно отметить, что на изотермах адсорбции заполнение первого адсорбционного слоя соответствует точке перегиба. Если принять эту точку за начало координат адсорбции во втором адсорбционном слое, то изотермы адсорбции на начальном участке укладываются на одну кривую, как это видно из данных, приведенных на рис.3.41 б. Такой характер изотерм указывает на тот факт, что формирование второго адсорбционного слоя происходит исключительно при взаимодействии фторуглеродных радикалов между собой, а предел адсорбции определяется электростатическим взаимодействием полярных групп. На рис.3.42 показана зависимость электрокинетического потенциала от концентрации растворов катионактивных ПАВ.

Таблица 3.5

Характеристики адсорбционных слоев фторсодержащих ПАВ на полиамидных волокнах

ПАВ	$a_m \cdot 10^6$,	$a_{m1} \cdot 10^6$,	$a_{m2} \cdot 10^6$,	$S_{0n} \cdot 10^{20}$,	$S_{01} \cdot 10^{20}$,	n
	МОЛЬ/Г			М ² /МОЛЕКУЛА		
ЧАС-8	6,16	2,61	3,51	28,1	66,2	1,75
ЧАС-6	5,59	2,21	3,37	31,0	78,4	1,65
ОГФП	5,92	2,52	3,40	29,2	68,5	1,73
СБ	5,40	2,42	2,97	32,1	71,2	1,81
КБ	5,19	2,20	3,19	33,4	86,3	1,63

Примечание: $n = S_{0в}/S_{0н}$ – число адсорбционных слоев на поверхности волокна; $S_{0в}$ и $S_{0н}$ – соответственно, площадь молекул в адсорбционном слое на поверхности водного раствора с воздухом, и усредненная площадь молекул на границе волокна с раствором.

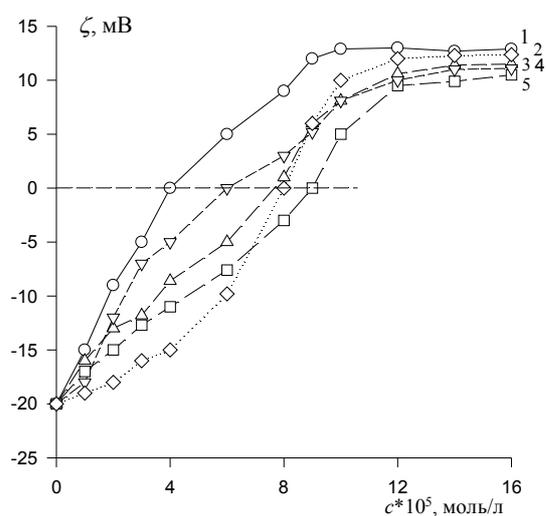


Рис.3.42. Влияние концентрации растворов фторсодержащих ПАВ на электрокинетический потенциал полиамидных волокон. ПАВ: 1 – ЧАС8, 2 – ОГФП, 3 – ЧАС-6, 4 – СБ, 5 – КБ

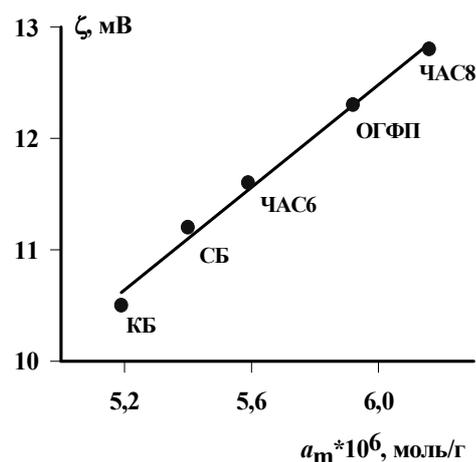


Рис.3.43. Зависимость электрокинетического потенциала волокон полиамида от предельной адсорбции ПАВ

Сравнивая рис. 3.42 и 3.39 можно отметить, что электрокинетический потенциал достигает предела ещё до того, как будет полностью сформирован адсорбционный слой ПАВ на поверхности волокон. Снижение электрокинетического потенциала в первом адсорбционном слое (от ζ_0 до $\zeta = 0$) значительно больше, чем его рост во втором слое после перезарядки поверхности. Это указывает на тот факт, что в первом адсорбционном слое происходит не только нейтрализация поверхностного заряда при взаимодействии потенциалопределяющих ионов с ПАВ, но и экранирование поверхности гидрофобными радикалам катионами. Такой вывод хорошо согласуется с результатами расчета адсорбционных характеристик ПАВ. Можно заключить, что в адсорбционном слое при равновесной концентрации, близкой к ККМ, происходят некоторые структурные изменения, приводящие к связыванию противоионов вторичного слоя или их частичному экранированию, что приводит к появлению максимума на зависимости ζ -потенциала от концентрации. На рис. 3.43 показана зависимость электрокинетического потенциала от предельной адсорбции ПАВ на поверхности волокон. Можно видеть, что эта зависимость практически линейна. Такая зависимость не является неожиданной, так как величина адсорбции в первом адсорбционном слое определяет нейтрализацию поверхностных потенциалопределяющих ионов волокон, а во втором – определяет плотность заряда во вторичном слое потенциалопределяющих ионов и, следовательно, потенциал поверхности и электрокинетический потенциал.

Исследование адсорбции углеводородного ПАВ – катамина-АБ на поверхности полиэфирных волокон позволило выявить идентичную зависимость как адсорбции, так и электрокинетического потенциала. На рис. 3.44 приведена изотерма этого ПАВ на поверхности волокон полиэфира при 25°C, а на рис.3.45 – зависимость электрокинетического потенциала от равновесной концентрации растворов.

Можно отметить, что изотерма адсорбции катамина-АБ на поверхности полиэфирных волокон, также как при адсорбции фторсодержащих катионоактивных ПАВ на капроне, имеет вид, характерный для образования бимолекулярного слоя. Начальный участок на изотерме адсорбции соответствует формированию слоя, в котором катионы катамина ориентированы к поверхности полиэфира положительно заряженными группами с образованием интерполимерного комплекса ПАВ – полиэфир в результате взаимодействия с отрицательно заряженными группировками поверхности волокон. Формирование такого слоя вызывает гидрофобизацию поверхности волокон полиэфира, поэтому одновременно с формированием первого адсорбционного слоя идет образование второго слоя ПАВ, в котором ионные группировки ориентированы в сторону раствора.

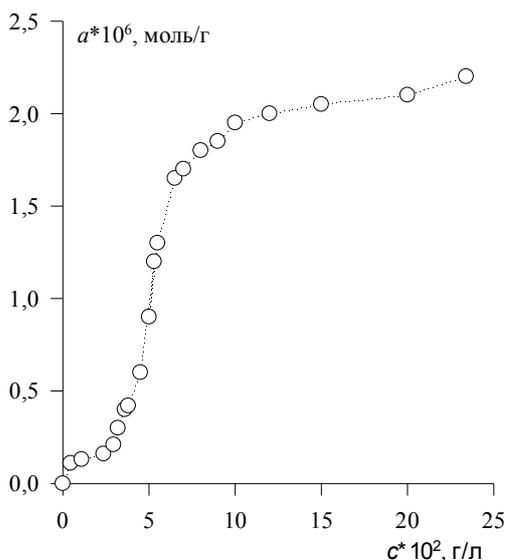


Рис.3.44. Изотерма адсорбции катамина-АБ на поверхности полиэфирных волокон при 25°C

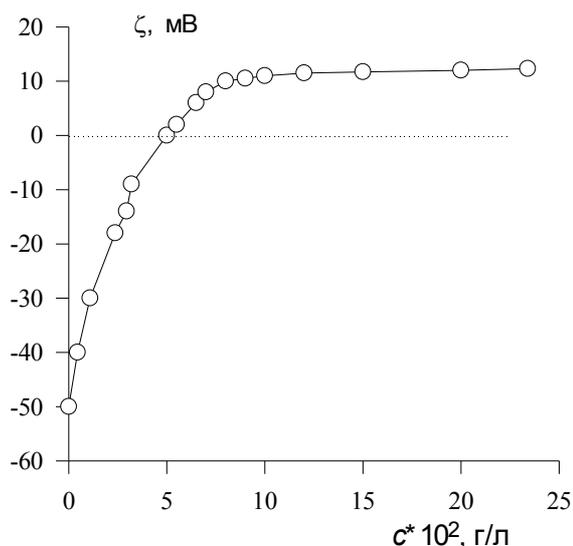


Рис.3.45. Зависимость электрокинетического потенциала полиэфирных волокон от концентрации растворов катамина-АБ

Отметим, что завершение формирования первого адсорбционного слоя происходит при концентрации близкой к критической концентрации мицеллообразования катамина, имеющей значение $5 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Площадь молекулы катамина в адсорбционном слое на поверхности водного раствора, найденная после обработки изотермы поверхностного натяжения на ПЭВМ по программе "Sigma", составляет $S_0 = 91 \cdot 10^{-20}$ м²/молекула. Предполагая, что во втором адсорбционном слое молекулы ПАВ ориентированы так же, как и на поверхности водного раствора, была рассчитана предельная адсорбция во втором и первом адсорбционных слоях, а также площадь молекулы в первом адсорбционном слое.

Результаты расчета составили: $a_{m1} = 1,386 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $a_{m2} = 0,814 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $S_{01} = 155 \cdot 10^{-20}$ м²/молекула.

Видно, что площадь молекулы в первом адсорбционном слое в 1,7 раза больше, чем в нормально ориентированном адсорбционном слое на поверхности водного раствора. Такие результаты указывают на формирование именно бимолекулярного слоя, но молекулы ПАВ в первом адсорбционном слое не только взаимодействуют с полярными группами полиэфира, но также проявляется специфический адсорбционный потенциал, т.е. межмолекулярное взаимодействие углеводородных групп ПАВ с гидрофобными участками волокон. Полученные результаты хорошо согласуются с описанными выше данными по адсорбции фторсодержащих катионоактивных веществ на поверхности полиамида.

Расчет количества адсорбционных слоев по отношению площади молекул катамина-АБ на поверхности водного раствора к усредненной площади молекул в адсорбционном слое на поверхности волокон поли-

эффира, как показано выше при описании адсорбции фторсодержащих ПАВ на полиамиде, показал величину $n = 1,57$. Очевидно, что углеводородное ПАВ взаимодействует с поверхностью полимерного волокна более интенсивно, чем фторуглеродные ПАВ. Поэтому при концентрации равновесного раствора, соответствующей ККМ, происходит завершение только первого адсорбционного слоя. Формирование второго адсорбционного слоя происходит одновременно с формированием мицелл. Это связано с тем, что как мицеллообразование, так и формирование второго адсорбционного слоя, происходят в результате взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ. У фторсодержащих ПАВ, обладающих относительно слабым взаимодействием гидрофобных фторуглеродных цепей, по-видимому, будет преобладать взаимодействие ПАВ с поверхностью волокон, в результате чего образование мицелл происходит только после завершения формирования второго адсорбционного слоя.

Адсорбция катионактивного ПАВ – катамина-АБ и её влияние на электрокинетический потенциал волокон полиэфира изучали при значении $pH = 6,5$, при котором начальный электрокинетический потенциал волокон имел величину $\zeta = -50$ мВ. На рис. 3.44 приведена зависимость электрокинетического потенциала от концентрации катамина-АБ в растворе. Можно видеть, что отрицательный электрокинетический потенциал волокон снижается по мере увеличения концентрации и, соответственно, адсорбции катамина на волокнах. Затем в результате нейтрализации поверхностного заряда волокон электрокинетический потенциал становится равным нулю (изоэлектрическое состояние). Сопоставляя результаты, приведенные на рис.3.43 и 3.44 можно заключить, что завершению формирования первого адсорбционного слоя соответствует точка перегиба на изотерме адсорбции при равновесной концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ г/л. Снижение электрокинетического потенциала в первом адсорбционном слое существенно больше, чем рост положительного значения потенциала после перезарядки поверхности. Такая зависимость наблюдалась нами и при адсорбции фторуглеродных ПАВ на поверхности полиамида, а также при адсорбции додецилпиперидиний хлорида на различных волокнах (см. рис.3.35).

Результаты исследований показывают, что механизм сорбционного процесса, зависит от природы полимера, его молекулярной массы, природы ПАВ, температуры, присутствия дополнительных компонентов, изменяющих межмолекулярное взаимодействие компонентов системы. Предсказать механизм адсорбции ПАВ на волокнах в каждом конкретном случае невозможно. Его можно только выявить экспериментально.

Учет взаимодействий между адсорбированными молекулами (ионами) с атомами поверхности и между собой проведен в уравнении Хилла, которое отличается от уравнения Фольмера (3.42) дополнительным членом $\exp K_2\theta$ и имеет вид

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right] = K_1 x_2 \exp K_2 \theta \quad (3.65)$$

или в линейной форме

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln x_2 = \ln K_1 + K_2 \theta. \quad (3.66)$$

Постоянная K_1 отражает константу адсорбционного равновесия K_a (см. ур.3.59), т.к.

$$K_1 = K_a S_{02} / 55,5 \cdot S_{01}, \quad (3.67)$$

где S_{01} , S_{02} – площади ван-дер-ваальсовых проекций молекул воды и ПАВ в адсорбционном слое; K_2 – учитывает межмолекулярное (латеральное) взаимодействие в адсорбционном слое, которое проявляется в отклонении коэффициента активности адсорбированных молекул ПАВ от единицы.

Построение изотерм адсорбции в линейной форме уравнения Хилла (3.66) позволяет определить константы K_1 и K_2 , рассчитать энергию Гиббса адсорбции и охарактеризовать межмолекулярные взаимодействия в адсорбционном слое. Следует отметить, что уравнение Хилла (3.65) достаточно строго описывает изотерму адсорбции до степени заполнения адсорбционного слоя $\Theta \approx 0,75$.

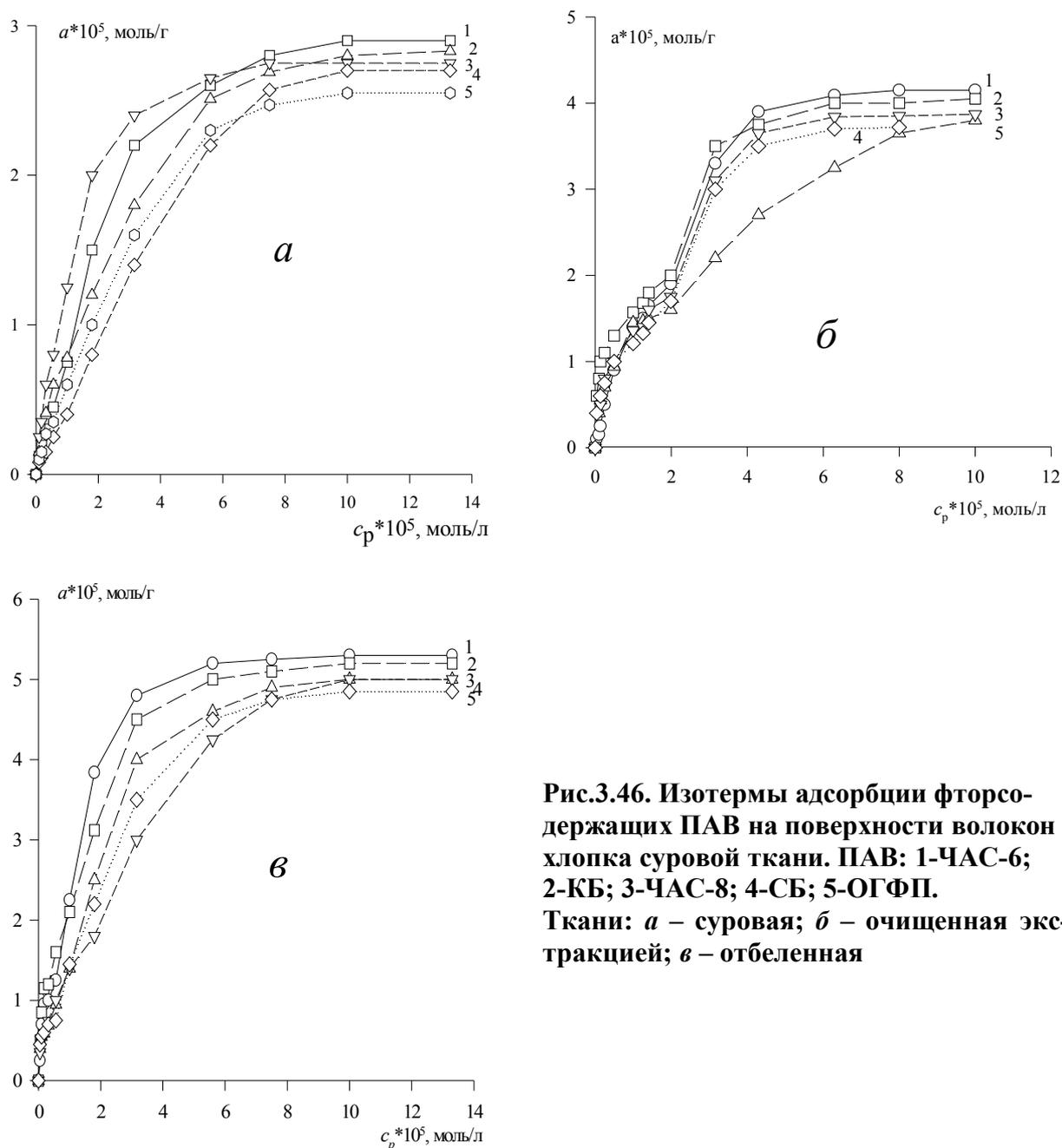
Экстраполяцию к бесконечному разбавлению адсорбционного слоя для нахождения константы адсорбционного равновесия можно проводить и в координатах $\ln(x_2^s / x_2^l) - \Theta$, как это описано выше.

3.5.3. Адсорбция фторуглеродных ПАВ на хлопке из водных растворов

При изучении адсорбции на хлопке из водных растворов [16] исследовали фторсодержащие ПАВ, ранее описанные при обсуждении результатов исследования адсорбции на полиамидных волокнах. Три ПАВ (ЧАС-6, ЧАС-8 и ОГФП) представляют собой катионактивные вещества; два (СБ и КБ) - амфотерные, а одно (ПФСК-8) - неионогенное вещество. Поверхностное натяжение растворов этих ПАВ определяли методом уравновешивания пластинки (метод Вильгельми). Адсорбцию на хлопке, также как и на полиамиде и полиэфире определяли интерферометрическим методом. Плотность поверхностного заряда находили методом кислотно-основного титрования, описанным выше. Электрокинетический потенциал измеряли методом потенциала протекания. Внешнюю активную удельную поверхность волокон определяли методом адсорбции красителя метиленового голубого из водных растворов. Исследовали хлопчатобумажную ткань арт. 143. Суровую ткань очищали методом экстракции четыреххлористым углеродом в аппарате Сокслета в течение 8 часов, после чего образцы высушивали в эксикаторе над CaCl_2 . Очищенный образец ткани отваривали по

стандартной методике. Отваренный образец ткани отбеливали пероксобо-
ратом натрия при температуре кипения раствора.

Изотермы адсорбции исследованных ПАВ на поверхности волокон
хлопка при различной степени очистки поверхности приведены на рис.3.46.



**Рис.3.46. Изотермы адсорбции фторсо-
держащих ПАВ на поверхности волокон
хлопка суровой ткани. ПАВ: 1-ЧАС-6;
2-КБ; 3-ЧАС-8; 4-СБ; 5-ОГФП.
Ткани: а – суровая; б – очищенная экс-
тракцией; в – отбеленная**

Нами ранее было установлено [18], что отваривание и, особенно, от-
беливание ткани приводят к повышению количества ионогенных групп на
поверхности волокон в результате окислительной деструкции макромоле-
кул. Увеличение плотности поверхностного заряда на волокнах должно
способствовать адсорбции катионактивных веществ, которые на первой
стадии процесса адсорбируются в результате взаимодействия катионных

групп ПАВ с анионными поверхностными группами волокон. Кроме того, в результате очистки волокон и их деструкции несколько увеличивается их удельная активная поверхность.

Можно видеть, что изотермы адсорбции имеют ступенчатую форму. Такой вид изотерм адсорбции свидетельствует о формировании двухслойного адсорбционного слоя, первый из которых образуется в результате электростатического взаимодействия катионов ПАВ с потенциалопределяющими отрицательными группами поверхности волокон.

Второй слой при адсорбции фторсодержащих ПАВ на поверхности волокон формируется практически одновременно с первым, так как образование первого слоя приводит к интенсивной гидрофобизации поверхности фторуглеродными радикалами ПАВ. Именно в этой связи первая ступень на изотермах адсорбции выражена слабо.

В общем случае энергия адсорбции ΔG_a представляет собой сумму нескольких вкладов

$$\Delta G_a = \Delta G_e + \Delta G_{sp}, \quad (3.68)$$

где ΔG_e , ΔG_{sp} - соответственно, вклады электростатического и специфического взаимодействий. Под специфическими подразумеваются все другие (кроме электростатического) вклады в свободную энергию адсорбции, зависящие от неэлектрической природы взаимодействия.

В отсутствие других специфически адсорбированных ионов электрические взаимодействия способны проявляться при низких степенях заполнения адсорбционного слоя. Вероятнее всего такое взаимодействие способно приводить к образованию нерастворимых поверхностных соединений типа нерастворимых солей.

Отметим, что завершение формирования бимолекулярного адсорбционного слоя заканчивается при концентрациях, близких ККМ. На рис. 3.46 приведены зависимости плотности поверхностного заряда волокон от исходной концентрации растворов ПАВ. Можно видеть, что, также как и при адсорбции этих ПАВ на полиамидных волокнах, в результате адсорбции происходит перезарядка поверхности волокон.

Для хемосорбционного образования первого адсорбционного слоя можно предложить следующую реакцию связывания катионов ПАВ



где R' - фрагмент макромолекулы целлюлозы, R_f - фторуглеродная часть молекул ПАВ, R^+ - ионная часть ПАВ.

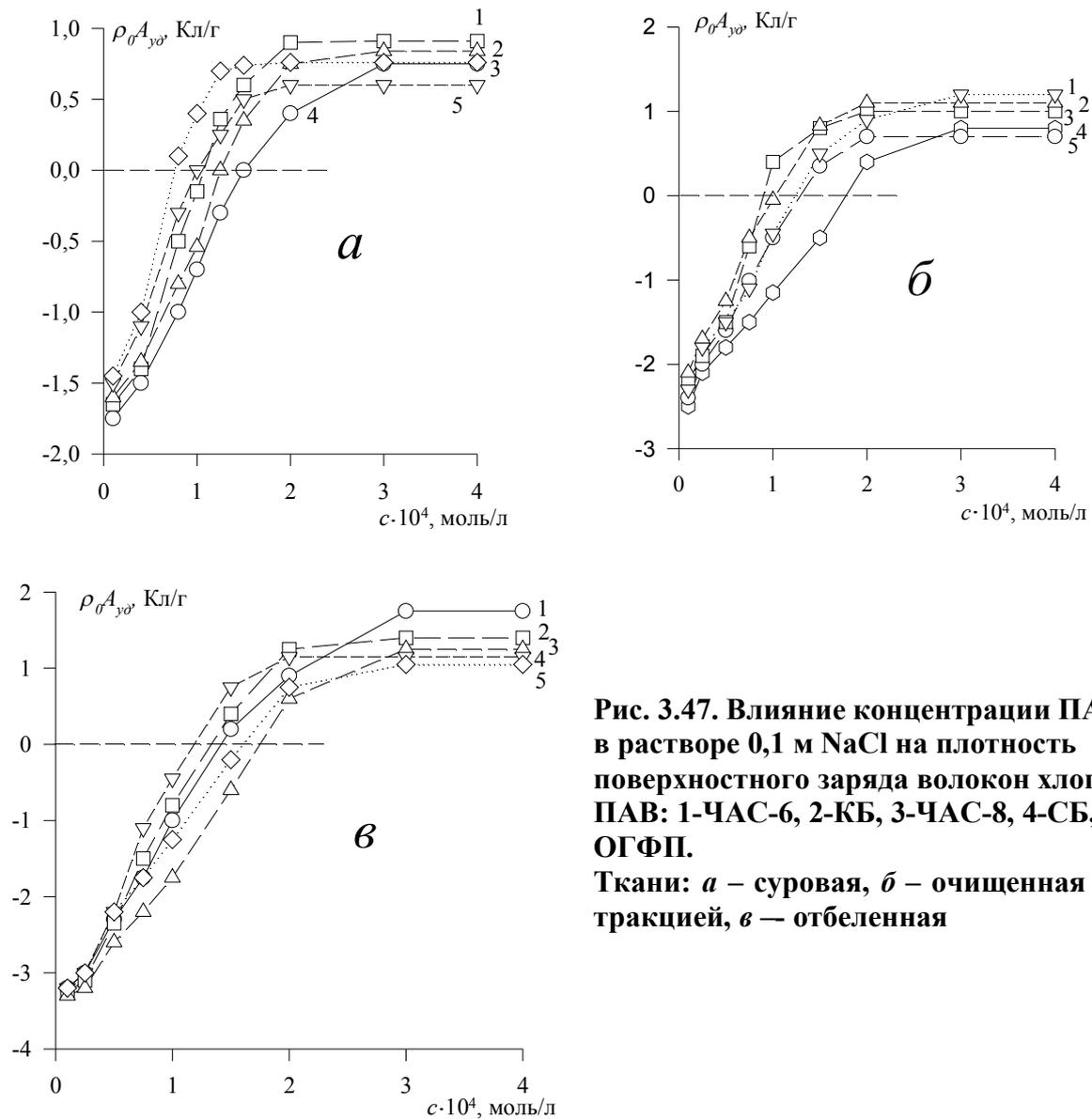


Рис. 3.47. Влияние концентрации ПАВ в растворе 0,1 м NaCl на плотность поверхностного заряда волокон хлопка. ПАВ: 1-ЧАС-6, 2-КБ, 3-ЧАС-8, 4-СБ, 5-ОГФП. Ткани: *a* – суровая, *б* – очищенная экстракцией, *в* – отбеленная

С увеличением концентрации ПАВ происходит связывание свободных карбоксильных поверхностных групп волокон хлопка. Некоторый вклад в снижение поверхностного заряда вносит специфическая адсорбция катионов ПАВ, приводящая к вытеснению молекул воды с поверхности и, следовательно, к разрушению гидратного слоя и снижению диссоциации поверхностных групп волокон. Это следует, например, из сравнения снижения потенциала при адсорбции ЧАС-6 и ЧАС-8. Увеличение фторуглеродного на два атома углерода смещает изоэлектрическую точку волокон в сторону меньших концентраций ПАВ. Именно эти два процесса при адсорбции фторуглеродных ПАВ приводят к снижению поверхностного заряда до нуля. Последующий рост концентрации растворов ПАВ и формирование второго адсорбционного слоя, ориентированного положительно заряженными группами в сторону раствора, приводит к перезарядке поверхности волокон. В результате этого в изоэлектрической точке потенци-

ал внутренней плоскости Гельмгольца меняет знак, поэтому ΔG_e становится положительным и противоположным по знаку ΔG_{sp} , что будет затруднять последующую адсорбцию.

Последующая адсорбция, происходящая в результате взаимодействия фторуглеродных радикалов ПАВ, приводит к постепенному росту заряда вплоть до некоторого постоянного значения при концентрациях близких ККМ.

Вследствие значительных размеров молекул ПАВ, можно было бы ожидать, что адсорбция должна происходить на наружной поверхности волокон. Однако, приведенные на рис. 3.46, 3.47 зависимости невозможно объяснить, если не допустить, что происходит диффузия молекул ПАВ внутрь волокон. Это является следствием изменения надмолекулярной структуры волокон в растворах ПАВ. В результате набухания изменяется удельная поверхность, а поскольку целлюлоза относится к классу пористых сорбентов, то и их пористость.

На диффузию молекул ПАВ внутрь волокна, а, следовательно, на заряд и величину адсорбции, оказывает влияние и степень очистки от загрязнений. Минимальная адсорбция наблюдается у промышленного неочищенного образца. Загрязнения на поверхности затрудняют проникновение в поры и взаимодействие ПАВ с активными центрами. Одновременно не исключается возможность адсорбции ПАВ по водородным связям но, вероятно, это происходит уже после насыщения и пространственного блокирования всех доступных отрицательных центров на поверхности волокон. При насыщении первого адсорбционного слоя катионных ПАВ поверхностный потенциал будет равен нулю. В этом состоянии, состоянии точки нулевого заряда, проявляются только специфические адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат взаимодействия. Выше ТНЗ электрическое взаимодействие будет препятствовать адсорбции. При насыщении мономолекулярного слоя совсем не обязательно, что фторуглеродные радикалы будут располагаться нормально к поверхности. По мере увеличения концентрации раствора и приближения к равновесному значению адсорбции происходит перестройка адсорбционного слоя и соответствующее изменение конформаций адсорбированных молекул.

Известно, что форма изотермы адсорбции ПАВ из водных растворов зависит от структуры адсорбционного слоя на поверхности адсорбента, что в свою очередь является функцией природы поверхности и состояния ПАВ в растворе. Превалирующая роль в формировании структуры адсорбционного слоя на твердом адсорбенте из водного раствора принадлежит ассоциативным взаимодействиям. Прямыми физико-химическими методами исследования структуры адсорбционного слоя показано [19,20], что конденсированный ансамбль адсорбированных молекул образуется даже при низких значениях покрытия поверхности задолго до ККМ. В общем случае анализ изотерм адсорбции ПАВ из водных растворов показал, что высокая

энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент приводит к ярко выраженной ассоциации ПАВ на поверхности адсорбента как до ККМ, так и после. Как было показано выше, основной вклад в энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент вносит электростатическое взаимодействие катионов ПАВ и отрицательно заряженных групп поверхности. Для систем такого типа в большинстве случаев наблюдается значительное возрастание адсорбции в области ККМ в результате ассоциации в адсорбционном слое. Одновременное протекание ассоциации в объеме раствора и, соответственно, наличие в системе двух фаз, имеющих поверхность раздела (твердого адсорбента и мицеллярной фазы), обуславливает их конкурирующее взаимодействие между собой.

Равновесие системы достигается при установлении равновесного распределения неассоциированных молекул между обеими фазами в зависимости от их энергетических характеристик. Основными параметрами, влияющими на такое распределение, являются молярные изменения свободной энергии мицеллообразования и адсорбции, эффективная поверхность обеих фаз в данном ограниченном объеме системы, концентрация ПАВ [21]. В соответствии с этим на изотермах адсорбции (рис.3.46) можно условно выделить четыре области.

Первая область соответствует электростатическому взаимодействию (сорбции) отдельных катионов отрицательно заряженными центрами хлопкового волокна, во второй области, в результате повышения концентрации ионов ПАВ усиливается взаимное притяжение фторуглеродных радикалов этих ионов, т.е. имеет место ассоциация в адсорбционном слое. Ван-дер-Ваальсова адсорбция в конце концов становится причиной изменения величины заряда поверхности раздела фаз, что проявляется в уменьшении величины наклона изотермы с ростом концентрации. Наконец, появление плато на последнем участке изотермы означает полное покрытие поверхности адсорбента ионными ассоциатами. При концентрациях выше ККМ концентрация неассоциированного ПАВ остается постоянной, а весь избыток вводимого в раствор вещества непрерывно идет на увеличение числа и размера мицелл. Первый перегиб, наблюдаемый на каждой из этих изотерм при низких концентрациях ПАВ, можно объяснить переменной знака заряда поверхности при прохождении ТНЗ. При этих концентрациях адсорбирующиеся ионы ПАВ располагаются полностью или частью радикала параллельно поверхности, что максимально благоприятствует гидрофобным взаимодействиям фторуглеродных цепей и гидрофобной поверхности. Перегиб при более высоких концентрациях может отражать переориентацию молекул ПАВ: горизонтально расположенные молекулы с увеличением концентрации образуют вертикально ориентированные структуры, при этом полярные группы молекул ПАВ направлены в сторону раствора.

Из данных рис. 3.47 видно, что предел адсорбции достигается при равновесных концентрациях раствора несколько выше ККМ, что, возможно, указывает на некоторое увеличение адсорбционной способности при концентрациях превосходящих ККМ.

Особый интерес представляют изотермы адсорбции СБ и КБ. Бетаин является внутренней амфотерной четвертичной аммониевой солью, в которой положительный заряд на четвертичном аммонийном азоте компенсирован внутримолекулярной группой. Так, например, в случае КБ - карбоксилатной. В зависимости от рН среды он может быть анионным (в щелочной области) или катионным (в кислой области). Для каждого бетаина существует индивидуальная точка нулевого заряда (pH_0).

Предельная величина положительного заряда, когда все молекулы бетаина заряжены положительно, достигается в очень кислой среде при $pH \rightarrow 0$. Так как рабочий интервал рН растворов, в которых мы проводили исследования, лежит в щелочной области, то следовало, ожидать, что заряд поверхности волокон при адсорбции карбоксибетаинов должен быть отрицательным. Однако, как видно из данных рис. 3.47, заряд волокна после адсорбции становится положительным. Вероятно, такое поведение ПАВ является следствием того, что после точки нулевого заряда с ростом концентрации растворов ПАВ в результате переориентации молекул, вытесненные из адсорбционного слоя H^+ ионы идут на протонизацию молекул бетаинов. В результате чего поверхность после адсорбции приобретает положительный заряд. Такое объяснение вполне вероятно, если придерживаться предположения, что в ТНЗ предельная адсорбция достигается горизонтально расположенными молекулами. Это предположение подтверждает и расчет по уравнению Ленгмюра предельной адсорбции $a_{ТНЗ}$ в точке нулевого заряда. Чтобы найти $a_{ТНЗ}$ уравнение Ленгмюра представили в линейной форме. Экспериментальные данные в координатах $c_2/a = f c_2$ представляют собой линейную зависимость. Из этой зависимости обычным путем находим $a_{ТНЗ}$. Результаты расчетов приведены в табл. 3.6 и на рис.3.48. Как следует из рис.3.48, зависимости, построенные в координатах $c_2/a = f c_2$ представляют собой практически прямые линии.

Следует отметить, что некоторый разброс значений является следствием не только ошибок эксперимента, но также не учета отклонений, обусловленных: 1) взаимодействием поверхностно-активного вещества с молекулами воды на поверхности (вытеснительный характер адсорбции ПАВ) и 2) разницей молекулярных размеров воды и поверхностно-активного вещества. Учет этих отклонений возможно провести с помощью термодинамических расчетов.

Теоретическое значение $a_{ТНЗ}^m$ получено из расчета, по величине заряда поверхности. Если бы в ТНЗ молекулы располагались вертикально, т.е. в адсорбции принимали участие все диссоциированные поверхностные группы и, считая, что в процессе адсорбции плотность заряда поверхности

ρ_0 остается постоянной, предельная адсорбция в ТНЗ $a_{ТНЗ}^m$ была также величиной постоянной. Можно видеть, что на величину предельной адсорбции оказывают влияние как размер фторуглеродного радикала (гидрофобность), так и наличие и природа полярных групп в молекулах ПАВ.

Ближе всего к теоретическому значению величина $a_{ТНЗ}$ у ЧАС-6. Первый адсорбционный слой этого ПАВ на неочищенном образце ткани формируется исключительно в результате нейтрализации поверхностных зарядов. Увеличение плотности зарядов на поверхности ткани в результате очистки и отбелики приводит к тому, что фторуглеродные радикалы и углеводородные фрагменты полярных групп экранируют все большее число ионизированных групп волокон.

Данные, приведенные в табл.3.6, указывают, что чем больше гидрофобная часть молекул ПАВ, тем больше она экранирует поверхностных групп, что непосредственно указывает на проявление всех видов межмолекулярных взаимодействий при формировании первого адсорбционного слоя ПАВ на поверхности волокон.

Таблица 3.6

Предельная адсорбция ПАВ в ТНЗ

ПАВ	$a_{ТНЗ} \cdot 10^5$, моль/г	$a_{ТНЗ}^m \cdot 10^5$, моль/г
Суровая х/б ткань		
СБ	1,54	1,97
КБ	1,72	
ЧАС-6	1,92	
ОГФП	1,07	
ЧАС-8	1,31	
Очищенная экстракцией х/б ткань		
СБ	1,72	2,77
КБ	1,96	
ЧАС-6	2,50	
ОГФП	1,28	
ЧАС-8	1,52	
Отбеленная х/б ткань		
СБ	2,06	3,73
КБ	2,27	
ЧАС-6	2,87	
ОГФП	1,61	
ЧАС-8	1,80	

Формирование второго адсорбционного слоя происходит исключительно при взаимодействии гидрофобных радикалов, причем предел адсорбции во втором слое четко коррелирует с числом молекул, адсорбированных в первом слое, из чего можно сделать заключение, что именно мо-

лекулы первого слоя являются активными центрами для второго слоя фторуглеродных ПАВ.

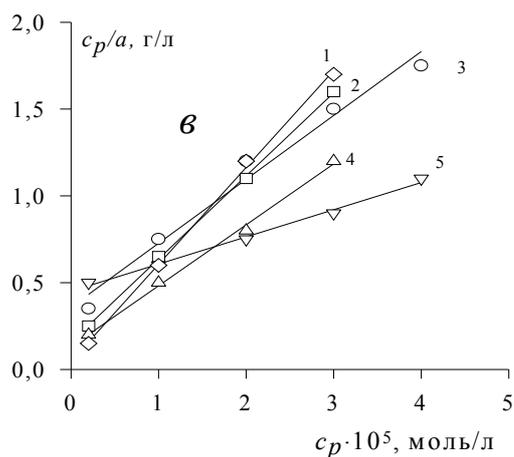
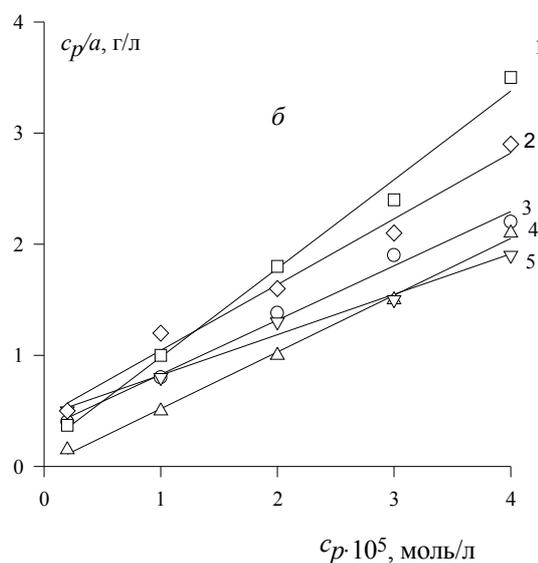
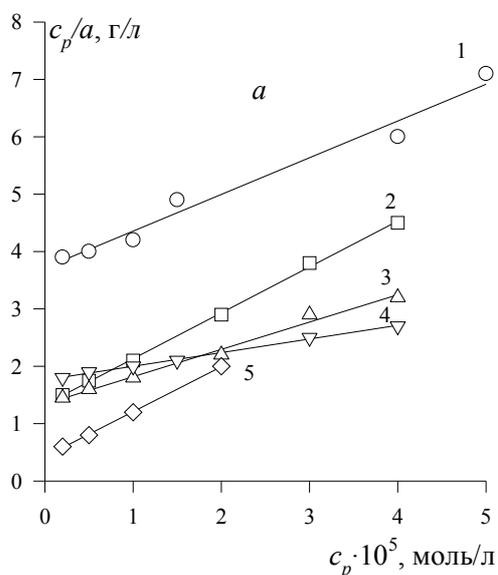


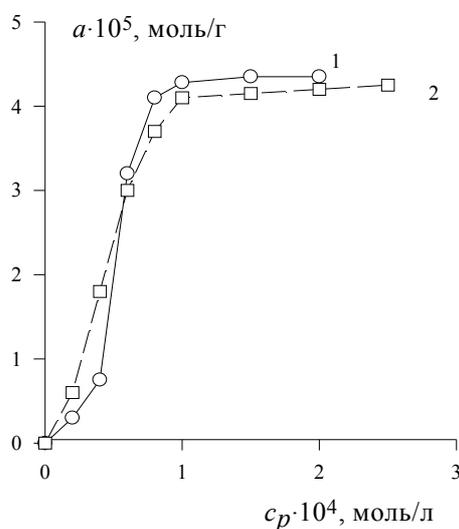
Рис. 3.48. Изотермы адсорбции ФПАВ в ТНЗ суровой (а), очищенной экстракцией (б) и отбеленной (в) х/б ткани в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра:

а – ПАВ: 1-СБ; 2-ОГФП; 3-КБ; 4-ЧАС-6; 5-ЧАС-8; б – ПАВ: 1-ОГФП; 2-ЧАС-8; 3-СБ; 4-КБ; 5-ЧАС-6; в – 1-ЧАС-8; 2-ОГФП; 3-СБ; 4-КБ; 5-ЧАС-6

Измерение адсорбции независимым методом (рис.3.49) имеет приемлемую согласуемость. Отметим также, что изотермы адсорбции имеют слабо выраженную S-форму, что показывает слабую тенденцию к адсорбции при низких концентрациях.

В области малых равновесных концентраций растворов (при формировании первого адсорбционного слоя) интерферометрический метод показывает существенно меньшие значения адсорбции, чем потенциометрический метод. Это связано с тем, что при определении адсорбции по изменению количества поверхностных зарядов предполагается, что один поверхностный заряд волокна соответствует одному адсорбированному иону ПАВ.

Из сопоставления изотерм адсорбции следует, что один ион ПАВ в разбавленных адсорбционных слоях нейтрализует и экранирует 2-3 заряженных группы на поверхности волокон.



**Рис.3.49. Изотермы адсорбции ЧАС-6 на хлопковых волокнах в ТНЗ:
1 – интерферометрический; 2 – потенциометрический методы**

При насыщении адсорбционного слоя величина адсорбции, как найденная из измерений плотности электрического заряда на поверхности волокон, так и рассчитанная по изменению концентрации растворов приобретают примерно одинаковую величину. Это указывает на тот факт, при насыщении адсорбционного слоя первый адсорбционный слой постепенно ориентируется нормально к поверхности и нейтрализует только одну поверхностную заряженную группу волокон.

3.5.3.1. Влияние рН среды на адсорбцию фторсодержащих ПАВ на хлопковых волокнах

На рис. 3.50 приведены результаты определения адсорбции в широком интервале значений рН среды на образцах тканей различной степени очистки. Как было описано выше, при изменении рН среды поверхностный заряд волокон, положительный в кислой среде, проходит через точку нулевого заряда (ТНЗ) и становится отрицательным в слабокислой и щелочной средах.

Изучение влияния рН среды на адсорбцию показало, что ПАВ имеют малое сродство к карбоксильным группам поверхности при рН близких к ТНЗ. Повышение адсорбции наблюдается при рН 2-7, при этом адсорбция возрастает очень интенсивно при увеличении рН.

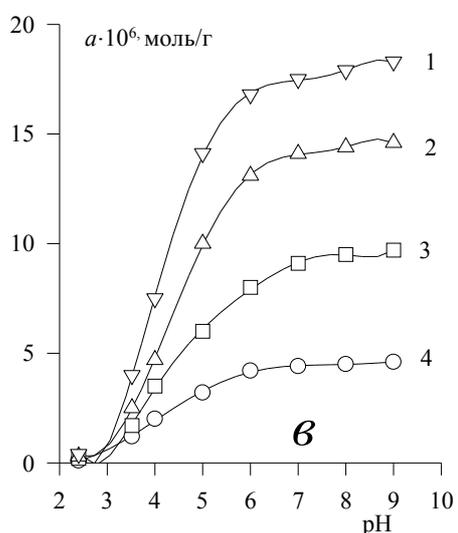
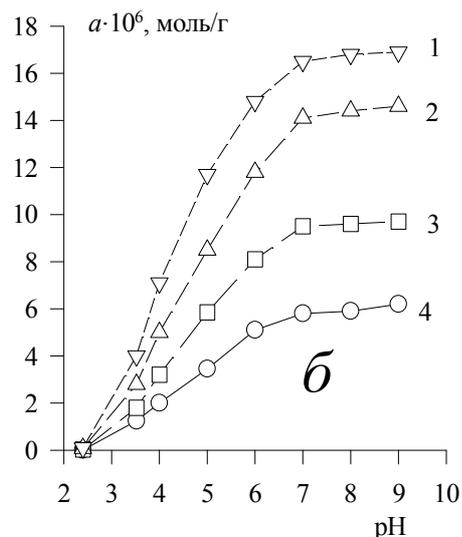
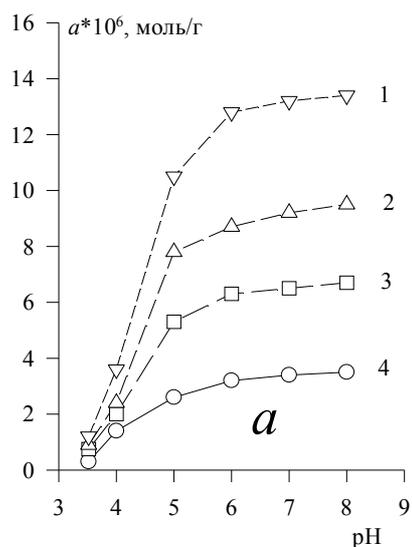


Рис. 3.50. Влияние рН растворов на адсорбцию ЧАС-6 на суровой (а), очищенной экстракцией (б) и отбеленной (в) х/б ткани.

Исходная концентрация растворов $c_0 \cdot 10^5$, моль/л: 1-8; 2-6; 3-4; 4-2

Это можно объяснить тем, что при низких значениях рН адсорбция происходит исключительно в результате гидрофобных взаимодействий, в то время как при повышении рН проявляются и ионное и гидрофобное взаимодействие. Учитывая, что хлопковое волокно выше ТНЗ имеет отрицательный заряд, который увеличивается с ростом рН, средство катионов ПАВ будет возрастать с возрастанием рН. Ниже точки нулевого заряда поверхности волокон адсорбция пренебрежимо мала. Этот эффект для данной системы иллюстрируется результатами исследования, приведенными на рисунках 4-6: при значениях рН ниже ТНЗ кривые заряда поверхности практически совпадают во всех трех случаях, что свидетельствует о нулевой адсорбции. При $\text{pH} \sim 7$ достигается величина предельной адсорбции.

3.5.3.2. Влияние адсорбции ионогенных фторсодержащих ПАВ на структуру двойного ионного слоя волокон хлопка

Сорбционный процесс, сопровождающийся набуханием полимерных адсорбентов, происходит с нарушением межмолекулярных связей между макромолекулами и образованием новых связей адсорбент-адсорбат. В таком процессе число свободных адсорбционных центров остается постоянным в широком интервале концентраций растворов. По мере заполнения одних центров появляются новые и доступная для адсорбции поверхность увеличится пропорционально количеству адсорбированного из раствора вещества. Еще более сложные явления проявляются при одновременном содержании в системе ПАВ и электролита. Электролит в значительной степени влияет на адсорбцию ПАВ и, следовательно, на суммарный поверхностный заряд за счет сжатия диффузной части двойного электрического слоя. Как показано выше, при изучении влияния очистки волокон на адсорбцию ПАВ было установлено, что степень доступности внутренней поверхности определяется размерами пор. Поэтому различие влияния на адсорбцию на внутренней и внешней поверхности обусловлено не только химической природой поверхности, но и непосредственной близостью поверхностей стенок пор, следствием чего является более сильная адсорбция внутри пор по сравнению с адсорбцией на внешней поверхности.

Для оценки активной удельной поверхности, отнесенной к одному грамму волокна, мы использовали уравнение

$$S_{y\partial} = S_0 a_{\infty} N_a, \quad (3.69)$$

где a_{∞} – предельная адсорбция, выражаемая числом молей адсорбата на единицу массы адсорбента; S_0 – площадь поверхности, приходящаяся на молекулу при насыщении адсорбционного слоя на границе воздух-раствор ПАВ.

При исследовании адсорбции из растворов всегда имеют дело как минимум с двумя компонентами, причем на поверхности всегда присутствуют оба вещества, а их соотношение определяется константами адсорбционного равновесия, активностями компонентов в жидкой фазе и взаимодействиями компонентов в адсорбционном слое.

Поэтому получить сведения о емкости монослоя из данных по адсорбции из растворов бывает сложнее, чем из данных по адсорбции газов. Конкуренция молекул за поверхность при адсорбции из растворов может меняться в очень широких пределах. Ориентация молекул в поверхностном слое зависит не только от взаимодействий с поверхностью волокна, но и от взаимодействия ПАВ с раствором. Результаты обработки экспериментальных данных по адсорбции фторсодержащих ПАВ на поверхности волокон хлопка приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Коллоидно-химические свойства поверхности хлопкового волокна

ПАВ	$a_{\text{ТНЗ}} \cdot 10^5$, моль/Г	$S_{\text{уд}}^{\text{полн}}$, м ² /Г	$a^{\text{ВН}} \cdot 10^5$, моль/Г	$S_{\text{уд}}^{\text{вн}}$, м ² /Г	$S_{\text{уд}}^{\text{кр}}$, м ² /Г
Суровая ткань					
СБ	1,54	5,4	0,83	2,9	
КБ	1,72	5,6	0,93	3,0	
ЧАС-6	1,92	5,2	1,04	2,8	2,52
ОГФП	1,07	4,5	0,74	3,1	
ЧАС-8	1,31	4,8	0,83	3,1	
Очищенная экстракцией ткань					
СБ	1,72	6,0	1,14	4,0	
КБ	1,96	6,4	1,22	4,0	
ЧАС-6	2,5	6,8	1,40	3,8	3,2
ОГФП	1,28	5,4	0,99	4,2	
ЧАС-8	1,52	5,6	1,14	4,1	
Отбеленная ткань					
СБ	2,06	7,2	1,40	4,9	
КБ	2,27	7,4	1,54	5,0	
ЧАС-6	2,87	7,8	1,80	4,8	4,0
ОГФП	1,61	6,6	1,84	5,2	
ЧАС-8	1,80	6,8	1,40	5,2	

Из приведенных в табл.3.7 данных видно, что величина адсорбции во втором адсорбционном слое ($a^{\text{ВН}}$) несколько меньше адсорбции в точке нулевого заряда поверхности волокон ($a_{\text{ТНЗ}}$). Это возможно потому, что при формировании второго адсорбционного слоя будет проявляться электростатическое отталкивание между ионизированными молекулами, формирующими слой, в то время как молекулы первого слоя притягиваются к поверхности и их заряд нейтрализуется.

Вместе с тем, судя по результатам, в первом слое молекулы ПАВ не только нейтрализуют, но и экранируют заряды. В этой связи число адсорбированных ионов ПАВ не эквивалентно числу зарядов на поверхности волокна. Поэтому, если использовать параметры молекул в адсорбционном слое на границе воздух-раствор ПАВ для расчета параметров адсорбционного слоя на волокне, то следует использовать именно $a^{\text{ВН}}$.

При небольших концентрациях ПАВ адсорбция происходит в основном на внешней и частично на доступной для таких крупных молекул внутренней поверхности волокон. После точки нулевого заряда вероятность диффузии внутрь волокна мала и вся адсорбция происходит на внешней поверхности. Это позволяет оценить величину внешней поверхности исследуемых волокон.

Влияние рН среды на плотность поверхностного заряда волокон показано на рис.3.51.

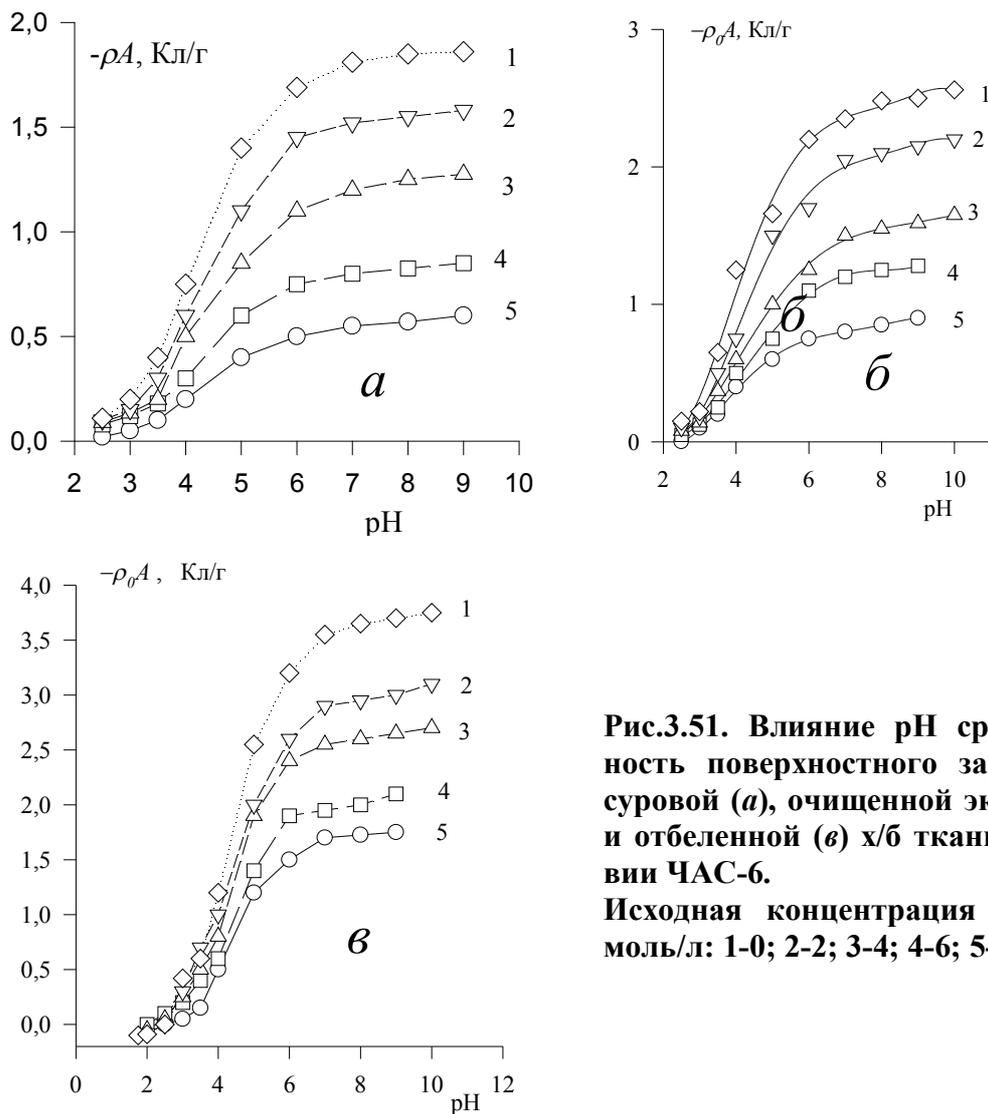


Рис.3.51. Влияние рН среды на плотность поверхностного заряда волокон суровой (а), очищенной экстракцией (б) и отбеленной (в) х/б ткани в присутствии ЧАС-6. Исходная концентрация ПАВ $c_0 \cdot 10^5$, моль/л: 1-0; 2-2; 3-4; 4-6; 5-8.

Измеренные величины удельной активной поверхности по адсорбции красителя (табл. 3.7) имеют несколько меньшие значения, чем найденные, по адсорбции ПАВ. Причина этого в том, что площадь, занимаемая молекулой красителя, принятая для расчетов, равна $S_0 = 157 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ /молекулу, что намного выше S_0 для любого из исследованных ПАВ. В результате этого доступная для адсорбции красителя площадь меньше. В целом наблюдается приемлемая согласуемость величин удельной поверхности, полученных двумя независимыми методами.

Зная величину удельной площади поверхности, можно рассчитать некоторые электроповерхностные свойства волокон. В общем случае формирование двойного электрического слоя связано с действием как электростатических, так и специфических факторов. В первом случае распределение противоионов описывается формулой Гуи-Чепмена, во втором случае необходима поправка в соответствии теорией Штерна. В то же время

доступно измерению только суммарное действие электрического и химического факторов. Поэтому необходимо выделить те стадии адсорбции, где максимально проявятся один или другой фактор. Можно принять, что при низких концентрациях ПАВ основной вклад в формировании ДЭС связан с действием электростатического фактора. Здесь мы имеем дело со случаем, когда ДЭС полностью диффузный и, следовательно, можно ограничиться рассмотрением слоя Штерна-Гельмгольца как единого целого. С увеличением концентрации ПАВ роль специфически адсорбированных ионов растет, а после перезарядки основной вклад в формировании ДЭС связан исключительно со специфической адсорбцией.

Расчет потенциала внешней плоскости Гельмгольца проводили как описано нами в [22].

Зависимость плотности заряда в Штерновском слое можно рассчитать из величины равновесной адсорбции как

$$\rho_2 = F(a_{ТНЗ} - a_i) \quad (3.70)$$

Потенциал внутренней плоскости Гельмгольца (φ_s) связан со специфической адсорбцией ионов уравнением адсорбционной изотермы. Используя подход Штерна-Грэма, зависимость плотности заряда в штерновском слое от равновесной концентрации раствора ПАВ можно рассчитать по уравнению

$$\rho_1 = \beta c_i \exp(-z_i F \varphi_s / RT), \quad (3.71)$$

где β – константа адсорбционного равновесия, учитывающая латеральные взаимодействия.

Уравнение (3.71) справедливо в предположении постоянства плотности поверхностного заряда $\rho_0 = \text{const}$ и линейной зависимости адсорбции от равновесной концентрации в области разбавленных растворов. Константа β определяется из очевидного условия, что в ТНЗ, т.е. при $C = C_{ТНЗ}$, штерновский φ_s потенциал, а также диффузный заряд ρ_2 равны нулю.

Из условия электронейтральности следует, что $\beta = -\rho_0 / c_{ТНЗ}$ и поэтому для любой концентрации

$$\rho_1 = -\rho_0 \frac{c_i}{c_{ТНЗ}} \exp(-z_i F \varphi_s / RT). \quad (3.72)$$

Очевидно, что знак потенциала внешней плоскости Гельмгольца совпадает со знаком величины $(\rho_0 + \rho_1)$.

Результаты расчета параметров ДИС поверхности волокон хлопка при адсорбции ЧАС-6 приведены в табл.3.8. Для всех других образцов ПАВ получены аналогичные результаты.

Если ρ_0 и ρ_1 имеют разные знаки, а $|\rho_1| > |\rho_0|$, то φ_d потенциал име-

ет знак, противоположный знаку поверхности. С увеличением концентрации в растворе и адсорбции ПАВ на поверхности волокон заряд диффузного слоя уменьшается и при концентрации ПАВ, при которой происходит нейтрализация поверхностного заряда (ТНЗ) стремится к нулю. Заряд слоя специфически адсорбируемых ионов растет. При этом, как заряд диффузного слоя, так и заряд специфически адсорбируемых ионов, величины положительные. В этих условиях специфическая адсорбция ионов приводит к перезарядке поверхности. Такое изменение знака обусловлено перекompенсацией поверхностного заряда при адсорбции противоионов в слое Штерна. Очевидно, что изменение знака невозможно, если ионы ПАВ не являются специфически адсорбированными, т.е. если энергия адсорбции не содержит иных вкладов в дополнение к $zF\varphi$. Такая перекompенсация известна как сверхэквивалентная адсорбция.

При очистке волокна и его отбеливании увеличивается потенциал поверхности, растет число активных центров, что способствует адсорбции ионов ПАВ. Возможно также, что при очистке поверхности волокон происходит увеличение удельной активной поверхности волокон.

Таблица 3.8

Параметры двойного ионного слоя поверхности волокон хлопка образцов ткани различной степени очистки при адсорбции ЧАС-6

ткань	$c_p \cdot 10^5$, моль/л	ρ_d , Кл/г	ρ_s , Кл/г	$a_i \cdot 10^5$, моль/г	$-\varphi_s$, В	φ_d , В
Суровая	0,34	1,66	0,19	0,20	0,026	0,145
	0,72	1,48	0,37	0,39	0,023	0,139
	1,64	1,17	0,68	0,71	0,017	0,127
	2,71	0,90	0,95	0,99	0,013	0,114
	3,71	0,61	1,24	1,29	0,011	0,094
Очищенная экстракцией	0,12	2,16	0,25	0,26	0,045	0,145
	0,29	1,92	0,49	0,51	0,040	0,139
	0,71	1,46	0,95	0,99	0,034	0,125
	1,39	1,08	1,33	1,38	0,026	0,110
	2,30	0,76	1,65	1,71	0,018	0,092
	3,20	0,15	2,26	2,34	0,008	0,010
Отбеленная	0,03	2,49	0,28	0,29	0,079	0,145
	0,27	2,26	0,51	0,52	0,052	0,140
	0,82	1,92	0,85	0,88	0,042	0,130
	1,06	1,27	1,50	1,55	0,039	0,111
	1,43	0,87	1,90	1,97	0,033	0,092
	2,02	0,17	2,60	2,69	0,021	0,009

Таким образом, расчет основных характеристик ДЭС с использованием теории Штерна, учитывающей специфическую адсорбцию ионов, хо-

рошо согласуется с экспериментальными данными по адсорбции ионогенных фторсодержащих ПАВ на волокнах.

3.5.3.3. Влияние pH среды на адсорбцию неионогенного фторсодержащего ПАВ и электроповерхностные свойства хлопка

В качестве неионогенного фторсодержащего ПАВ использовали [6] асимметричный перфорируемый кетон (ПФСК-8), формула которого приведена выше. С увеличением концентрации НПВВ заряд поверхности снижается (рис. 3.52). Изотерма адсорбции ПФСК-8 на поверхности волокон хлопка показана на рис.3.53).

Адсорбция неионогенных ПАВ относится к физической адсорбции. В случае волокнистых текстильных материалов взаимодействие происходит преимущественно в результате сил Ван-дер-Ваальса.

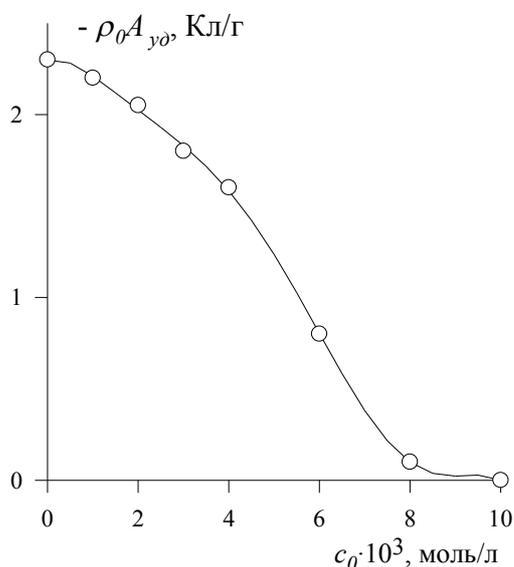


Рис. 3.52. Влияние концентрации ПФСК-8 на плотность поверхностного заряда х/б отбеленной ткани

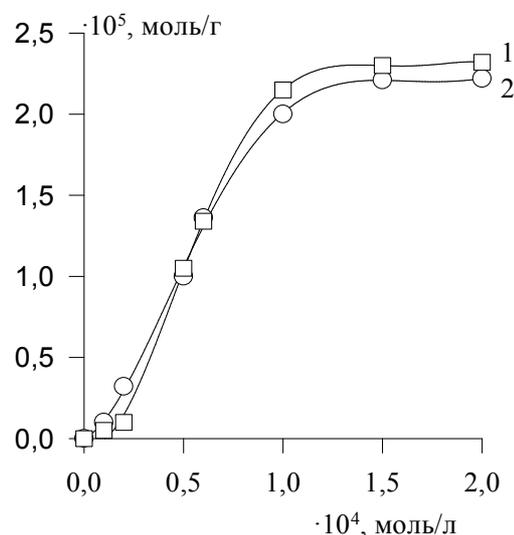
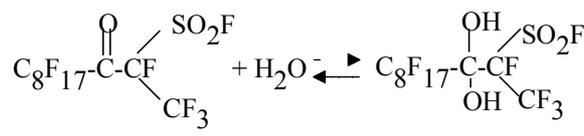


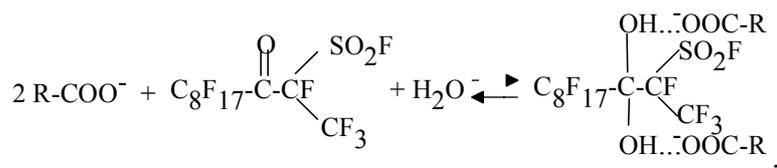
Рис.3.53. Изотермы адсорбции ПФСК-8 на поверхности волокон хлопка: 1 – интерферометрический метод; 2 – потенциометрический метод

Поскольку ПФСК-8 в водной среде способен образовывать гемидиол по реакции



то вероятнее всего снижение поверхностного заряда происходит в результате блокирования заряженных центров, создаваемых диссоциацией карбоксильных групп.

Для образования по такой модели адсорбционного слоя можно предположить следующую реакцию взаимодействия НПВВ с волокном



где R – фрагмент молекулы целлюлозы.

В результате такой реакции происходит блокирование свободных карбоксильных групп, и поверхностный заряд снижается до нуля. Дальнейшее увеличение концентрации не влияет на плотность заряда поверхности. Однако следует отметить, что возможно некоторое снижение pH и частичное протонирование с перезарядкой. Изотерма адсорбции (рис.3.53) имеет явно выраженную S-форму.

Такой тип изотермы характерен для систем, в которых сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом. На первой стадии адсорбция обусловлена в основном не прямым взаимодействием молекул ПАВ с поверхностью волокна, а ориентацией молекул поверхностно-активного вещества на этой поверхности.

Можно предположить, что в этом случае молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей. Благодаря такой ориентации часть контактов между растворителем (водой) и гидрофобной частью молекул ПАВ заменяется на контакты ПАВ-ПАВ, образованные по всей видимости гидрофобными частями молекул этого вещества. Такому положению способствует сильная адсорбция растворителя и монофункциональный характер растворенного ПАВ. На последующих стадиях адсорбции усиливается доминирующая роль взаимодействия адсорбат-адсорбент. По мере того, как концентрация поверхностно-активного вещества в объеме раствора растет, происходит перестройка адсорбционного слоя. Такая перестройка приводит к вертикальной ориентации молекул, вследствие чего адсорбция резко возрастает. Однако это увеличение адсорбции обусловлено не только изменением ориентации. Боковые силы, возникающие при взаимодействии гидрофобных цепей в адсорбционном слое, сжимают головную группу, и гидрофильная часть молекулы становится более вытянутой.

Взаимодействия, происходящие в адсорбционном слое в области плато, скорее всего, сходны с взаимодействиями в объеме раствора. В этом случае все карбоксильные группы поверхности блокированы и преобладающим будет взаимодействие между гидрофобными частями молекул ПАВ. pH среды оказывает сильное влияние на адсорбцию ПФСК-8 (рис.3.54).

С увеличением pH адсорбция растет и принимает постоянное значение, начиная с pH=6. Такое влияние pH хорошо согласуется с предположительным механизмом адсорбции.

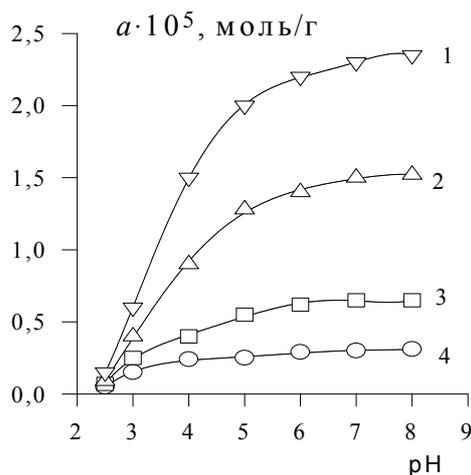


Рис. 3.54. Влияние рН раствора на адсорбцию ПФСК-8 на хлопковом волокне.
 $c_0 \cdot 10^3$, моль/л: 1-2; 2-4; 3-6; 4-8

Из предварительных исследований нами установлено, что максимальная диссоциация карбоксильных групп, создающая общий отрицательный заряд поверхности, достигается при рН ~ 6 . Поскольку по предложенному механизму адсорбция происходит благодаря взаимодействию молекул ПАВ со свободными карбоксильными группами, то именно с рН ~ 6 должна наблюдаться предельная адсорбция. Повышение адсорбции наблюдается между рН 2-7, при этом адсорбция быстро возрастает вместе с рН. Ниже точки нулевого заряда исходной поверхности адсорбция пренебрежимо мала. При значениях рН ниже ТНЗ кривые заряда поверхности совпадают, что свидетельствует о нулевой адсорбции.

Для оценки толщины адсорбционного слоя можно воспользоваться уравнением строения двойного электрического слоя Гуи-Чепмена, предполагая, что адсорбционный слой неподвижен и разрыв двойного слоя происходит по его границе

$$th \left[\frac{zF\varphi_x}{4RT} \right] = th \left[\frac{zF\varphi_s}{4RT} \right] \exp[-\kappa(h - \Delta)], \quad (3.73)$$

где Δ – толщина слоя Штерна ($\Delta = 0,3-0,5$ нм); h – толщина неподвижного слоя жидкости.

При малых величинах φ_s и φ можно использовать уравнение

$$\varphi = \varphi_s \exp[-\kappa(h - \Delta)], \quad (3.74)$$

откуда

$$h = -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\varphi}{\varphi_s} + \Delta \approx -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\varphi}{\varphi_0} + \Delta \quad (3.75)$$

Для определения удельной поверхности хлопчатобумажной ткани (арт. 541) использовали метод адсорбции красителя. Зная удельную плотность заряда поверхности $\rho_0 A_{уд}$ и удельную поверхность $A_{уд}$ можно рассчитать потенциал поверхности по формуле

$$\rho = \varepsilon \varepsilon_0 k \varphi_0. \quad (3.76)$$

По величине адсорбции ПАВ в ТНЗ можно определить плотность заряда как

$$\rho = F A_{ТНЗ}. \quad (3.77)$$

Для этого расчета использовались результаты определения адсорбции ЧАС-6. Таким образом, было найдено, что при значении внешней удельной активной поверхности волокон $S_{уд}=2 \text{ м}^2/\text{г}$ толщина адсорбционно-сольватного слоя составляла 20 нм.

3.6. СОПОСТАВЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ

В процессах очистки или облагораживания тканей и изделий из текстильных материалов поверхностно-активные вещества используют в качестве основных текстильно-вспомогательных веществ – как смачиватели или моющие средства. При пропитке тканей растворами ПАВ происходит их адсорбция на поверхности волокон, причем часто этот процесс протекает именно в момент пропитки, в течение 15-30 минут, и равновесие не достигается. В этом случае можем говорить о динамической адсорбции, протекающей в процессе капиллярного впитывания. Для отделения этого типа адсорбции от равновесной, будем всегда обозначать её термином «динамическая», а равновесную адсорбцию не будем обозначать специальным термином, подразумевая при использовании просто термина *адсорбция* именно равновесный процесс. Способ определения количества адсорбированного ПАВ в процессе пропитки тканей был предложен нами на основании измерения параметров капиллярности тканей [23].

В качестве основного уравнения для расчета адсорбции принимаем уравнение Гиббса для разбавленных растворов в виде

$$\Gamma = - \frac{d\sigma_{m/ж}}{dc} \frac{c}{bRT},$$

где $d\sigma_{m/ж}$ – изменение поверхностного натяжения на границе раствор – волокно, происходящее при адсорбции ПАВ. b – изотонический коэффициент учитываемый при расчетах адсорбции ионогенных ПАВ, распадающихся на ионы в растворах и зависящий от степени диссоциации.

Поскольку измерить величину $d\sigma_{m/ж}$ не представляется возможным, воспользуемся уравнением Юнга, предполагая его применимость в случае смачивания волокон тканей растворами ПАВ.

Тогда

$$\sigma_{ж} \cdot \cos \Theta = \sigma_{m/ж} - \sigma_{m/в}, \quad (3.78)$$

где $\sigma_{ж}$ – поверхностное натяжение смачивающей жидкости (раствора ПАВ), $\sigma_{m/в}$ – поверхностное натяжение полимерных волокон на границе с воздухом (газом), величина неизменная в процесса смачивания тканей растворами ПАВ.

Очевидно, что

$$d\sigma_{m/ж} = d\sigma_{ж} \cos \Theta, \quad (3.79)$$

где $d\sigma_{ж} \cdot \cos \Theta$ – работа смачивания поверхности полимерных волокон растворами ПАВ внутри капилляров. Поверхностное натяжение растворов ПАВ измеряется обычным путем, а для нахождения $\cos \Theta$ требуется хотя и простое, но специальное исследование, описанное нами в [23].

Для определения величины краевого угла смачивания капилляров в волокнах тканей используется метод измерения скорости впитывания жидкости вертикально ориентированным образцом ткани. Расчет величины радиуса капилляров проводится по уравнению Уошборна в варианте [24,25].

$$l_m \ln \left[\frac{l_m}{l_m - l} \right] - l = \frac{r^2 \rho g}{8\eta} t, \quad (3.80)$$

где l – высота подъема раствора ПАВ по вертикальному образцу ткани за время t , l_m – максимальная высота подъема раствора ПАВ по вертикальному образцу ткани в капиллярах радиуса r , ρ , η – плотность и вязкость раствора, g – ускорение силы тяжести.

Для расчета радиуса капилляров по уравнению Уошборна требуется найти предельную (максимальную равновесную) высоту подъема жидкости по капиллярам, для нахождения которой мы [25] предложили уравнение

$$l = l_m \frac{kt}{1 + kt} \quad (3.81)$$

или в линейной форме

$$\frac{t}{l} = \frac{1}{l_m k} + \frac{t}{l_m}. \quad (3.82)$$

Пример кинетических кривых смачивания растворами ПАВ вертикального образца х/б ткани и их линейные формы приведены на рис.3.55,3.56.

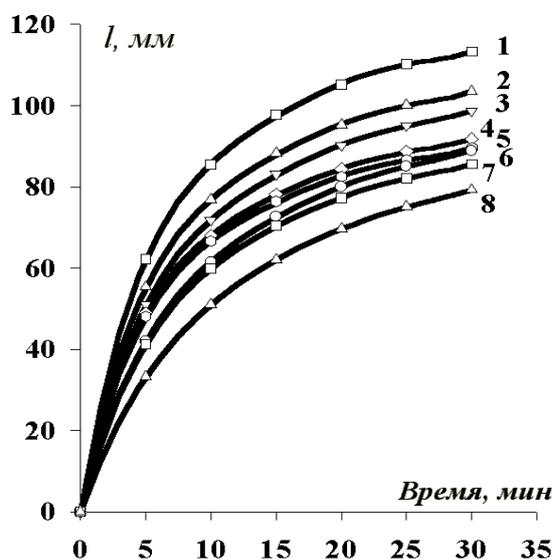


Рис. 3.55. Влияние концентрации неиола АФ9-8 на смачивание х,б ткани.
Концентрация ПАВ, г/л:
1-0,2; 2-0,1; 3-0,08; 4-0,06; 5-0,04; 6-0,02;
7-0,01; 8-0

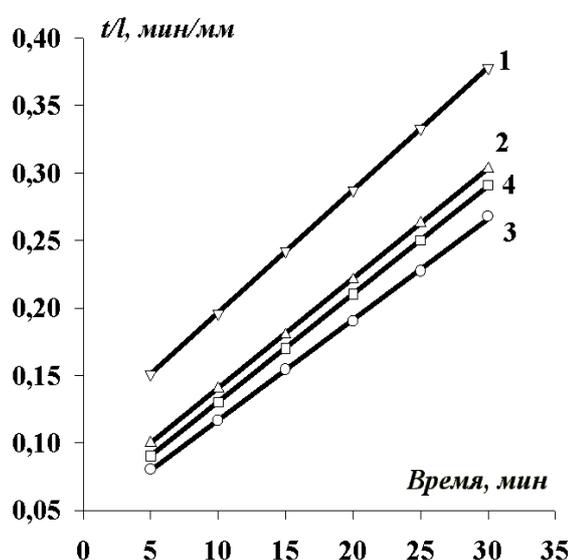


Рис. 3.56. Кинетические зависимости смачивания в линейной форме уравнения (3.82). Концентрация ПАВ, г/л:
1-0; 2-0,08; 3-0,1; 4—0,2

Из данных по кинетике смачивания рассчитывается средний радиус капилляров по уравнению Уошборна после нахождения предельной высоты подъема жидкости l_m , а затем по уравнению Жюрена

$$\frac{2\sigma \cos \Theta}{r} = \rho g l_m, \quad 3.83$$

рассчитываем работу смачивания $\sigma \cos \Theta$.

В качестве примера на рис. 3.57 приведена зависимость работы смачивания ткани от концентрации растворов неионогенного ПАВ, а на рис. 3.58 – рассчитанные по этим данным значения динамической адсорбции неионогенного ПАВ C_{14n15} , где n – степень оксиэтилирования. Можно видеть, что изотерму адсорбции можно отнести к типу L2 с возможным насыщением мономолекулярного слоя. Величина динамической адсорбции неионогенных ПАВ существенно ниже тех значений, которые находят из определения равновесной адсорбции, что связано с тем, что в процессе смачивания эти ПАВ не проникают внутрь волокон, как это происходит при более длительном контакте растворов с волокнами.

Исследования динамической адсорбции позволяют проследить поведение поверхностно-активных веществ непосредственно в процессах, связанных с моющим действием растворов моющих веществ.

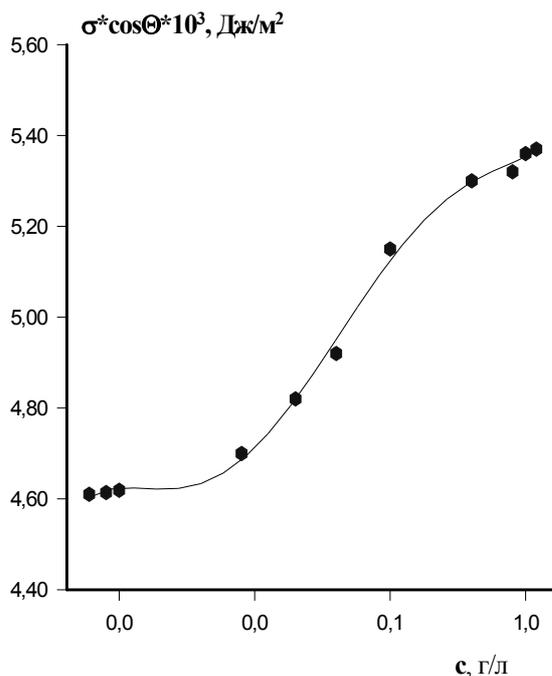


Рис. 3.57. Изотерма работы смачивания волокон х/б ткани растворами неионогенного ПАВ C_{14n15}

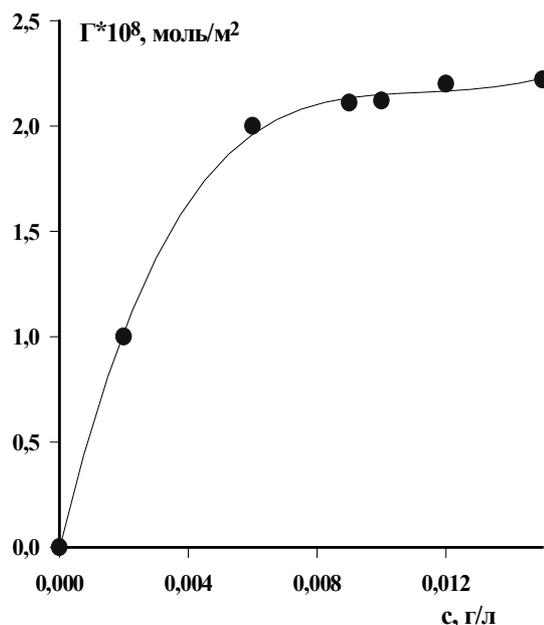


Рис. 3.58. Изотерма динамической адсорбции неионогенного ПАВ C_{14n15} на волокнах х/б ткани

3.6.1. Адсорбция неионогенных ПАВ на поверхности пигментного загрязнения

Загрязнения представляют собой в наиболее общем случае маслянистые продукты (животные жиры, жирные кислоты, нефтепродукты) в смеси с твердыми веществами минерального и органического происхождения. Самыми распространенным и трудно удаляемым загрязнениями являются пигментные, которые разделяются по своей природе на сажевые и глинистые [26].

В работе [27] была изучена адсорбция ПАВ на техническом углероде (марки П-803) и бентоните азербайджанского происхождения. Результаты этого исследования представлены на рис. 3.59.

Определение адсорбции неионогенных ПАВ на техническом углероде и бентоните вели при комнатной температуре. Из данных, представленных на рис.3.59 следует, что в области концентраций больше ККМ наблюдается резкое увеличение адсорбции, что обусловлено переходом к полимолекулярной адсорбции.

Полученные изотермы адсорбции можно отнести к L3-типу в соответствии с классификацией изотерм адсорбции Гильса. Результаты расчета параметров адсорбционных слоев приведены в табл.3.9.

Было установлено, что параметры адсорбционных слоев на твердой поверхности гладких адсорбентов изменяются аналогично соответствующим характеристикам границы раствор – газ.

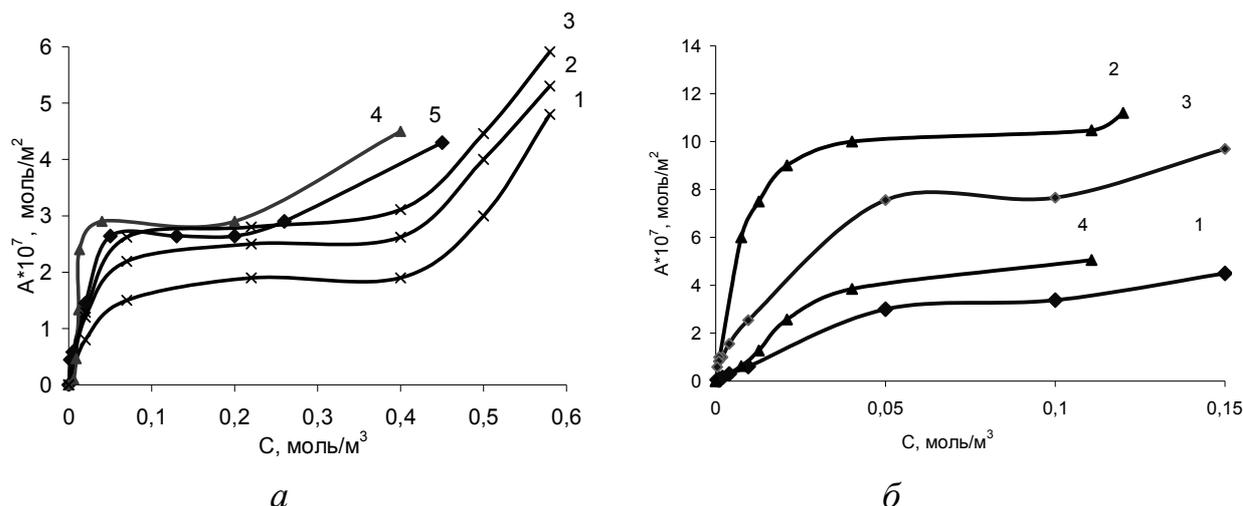


Рис.3.59. Влияние ОЭДФ и жесткости воды на адсорбцию неионогенных ПАВ на поверхности пигментного загрязнения: а – технический углерод марки П-803 $S_{уд}= 16 \text{ м}^2/\text{г}$; б – бентонит азербайджанского происхождения. $S_{уд}= 750 \text{ м}^2/\text{г}$. 1 - Лютензол XR 80, 2 – Лютензол XR 80 + ОЭДФ, 3 – Лютензол XR 80 + Ca^{2+} , 4 - Неонол АФ 9-12, 5 - Лютензол АО 11

Адсорбция ПАВ на бентоните выше по сравнению с адсорбцией на техническом углероде. Авторы объясняют это наличием на поверхности бентонита активных адсорбционных центров. Активные центры на поверхности бентонита расположенные на поверхностях отдельных пакетов, несут отрицательный заряд.

Таблица 3.9

Параметры адсорбционного слоя неионогенных ПАВ на поверхности пигментных загрязнений

Вещества	$a_m \cdot 10^7$, моль/м ²	$S_0 \cdot 10^{18}$, м ² /молекула	$\delta \cdot 10^{10}$, м
На границе раствор - бентонит			
Неонол АФ 9-12	5,4	30,6	4,2
Лютензол XR 80	3,38	49,1	2,4
Неонол АФ 9-12 + Ca^{2+}	5,6	18,2	7,2
Лютензол XR 80 + Ca^{2+}	7,66	28,46	4,4
На границе раствор – технический углерод			
Неонол АФ 9-12	2,9	5,7	2,1
Лютензол АО 11	2,64	6,3	1,8
Лютензол XR 80	1,9	8,6	1,0
Неонол АФ 9-12 + Ca^{2+}	3,5	4,9	2,5
Лютензол АО 11 + Ca^{2+}	3,1	5,3	2,3
Лютензол XR 80 + Ca^{2+}	2,5	6,7	1,6
Лютензол XR 80 + ОЭДФ	2,8	5,6	2,1

На базальных поверхностях расположены ионы кислорода и ОН-группы. На поверхности сколов (боковых гранях) имеются нескомпенсированные электровалентные связи, а также разноименные заряды - центры адсорбции катионов и анионов. Интенсивная адсорбция неионогенных ПАВ и комплексонов на поверхности глинистых загрязнений способствует более эффективной отмывке глинистых загрязнений по сравнению с сажевыми, как было показано в работе [26].

Следует отметить, что площадь, занимаемая молекулами ПАВ на техническом углероде и бентоните несколько выше, чем на границе раствор-газ, что свидетельствует об изменении расположения оксиэтилированных групп и углеводородного радикала. Адсорбционные слои являются полимолекулярными, молекулы ПАВ в первом адсорбционном слое предположительно расположены в форме ламелей, а в целом адсорбционные слои могут выглядеть как поверхностные мицеллы.

В присутствии комплексона увеличивается значение максимальной адсорбции на поверхности технического углерода, что может быть связано с образованием смешанных адсорбционных слоев. Комплексоны оказывают влияние на адсорбцию ПАВ, улучшая ее, так и сами адсорбируются на поверхности технического углерода, т.е. проявляется синергетический эффект.

3.6.2. Адсорбция комплексонов на поверхности пигментного загрязнения

В работе Дашко [27], для изучения взаимодействия комплексонов с неполярным загрязнением, было проведено исследование адсорбции комплексонов на техническом углероде при комнатной температуре.

На рис.3.60 представлены изотермы адсорбции комплексонов. Из представленных данных видно, что ТПФ-Na и ЭДТА-Na обладают высокой адсорбционной способностью. Вероятно, эти соединения также будут обладать и лучшей стабилизирующей способностью.

Для выявления характера адсорбционного взаимодействия этих комплексонов с поверхностью адсорбента была изучена адсорбция ТПФ-Na и ОЭДФ при разных температурах (рис. 3.61, 3.62). Были рассчитаны константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Предполагая, что начальный участок изотерм подчиняется уравнению Ленгмюра, были построены графики в линейных координатах изотермы Ленгмюра, т.е. зависимости $1/A=f(C)$. По углу наклона полученных прямых определен предел адсорбции, а по отрезку на оси ординат константа адсорбционного равновесия.

По рассчитанным константам адсорбционного равновесия находили значения теплоты адсорбции комплексонов и ПАВ на границе с техническим углеродом.

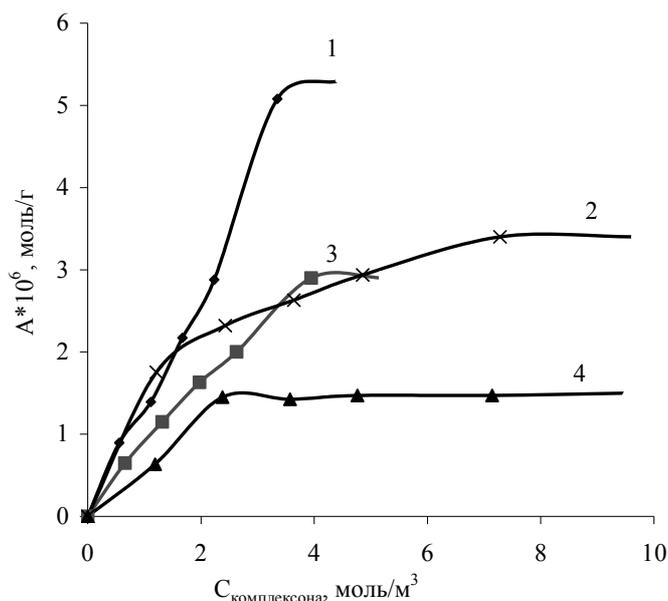


Рис.3.60. Изотермы адсорбции комплексонов на техническом углероде:
1 – ТПФ-На, 2 – ОЭДФ, 3 – ЭДТА-На, 4 – лимонная кислота

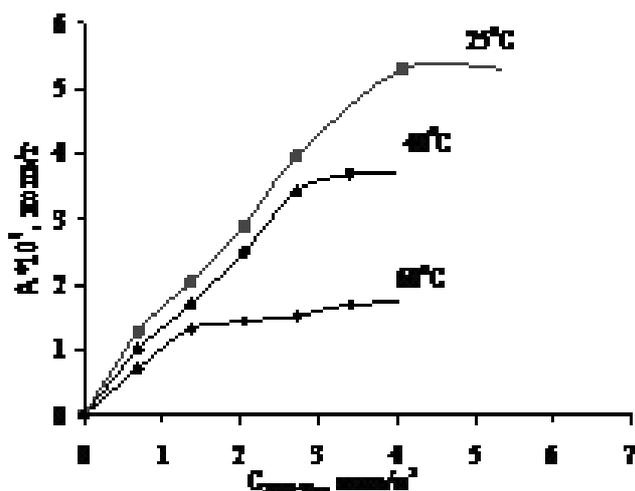


Рис.3.61. Изотермы адсорбции ТПФ-На при различной температуре на техническом углероде

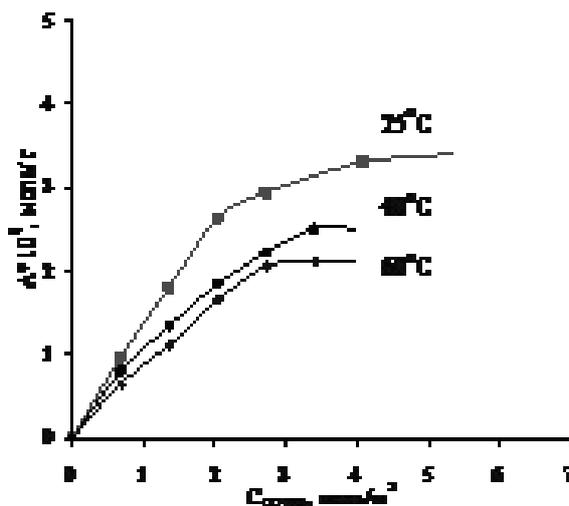


Рис.3.62. Изотермы адсорбции ОЭДФ при различной температуре на техническом углероде

Для этого строили зависимость $\lg(K)$ от $1/T$ (при выражении T в $^{\circ}K$) (рис. 3.63) и по углу наклона этой зависимости определяли теплоту адсорбции q , так как

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{q}{R}, \quad (3.84)$$

где K – константа равновесия адсорбции, q – изобарическая теплота адсорбции.

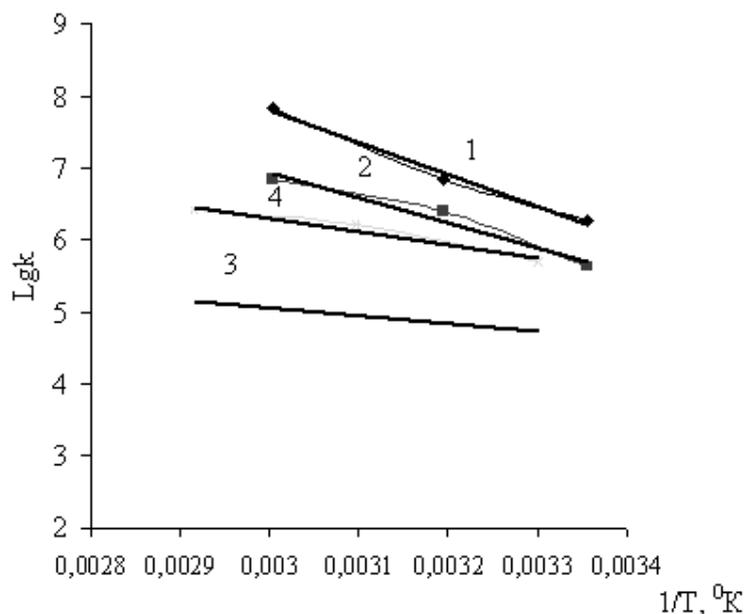


Рис.3.63. Зависимость констант адсорбционного равновесия различных веществ при адсорбции на техническом углеводе от температуры в координатах уравнения Клайперона: 1 – ТПФNa, 2 – ОЭДФ, 3 – Лютензол XR80, 4 – Лютензол XR80+ОЭДФ

Результаты расчетов приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Константы адсорбционного равновесия и теплоты адсорбции комплексонов, ПАВ и их бинарной смеси на неполярном адсорбенте (техническом углеводе)

Вещество	T, °C	$a_m \cdot 10^6$, моль/г	$\Gamma_m \cdot 10^7$, моль/м ²	K, м ³ /моль	q, кДж/моль
ТПФ-Na	25	5,3	3,5	532,3	37,1
	40	3,7	2,5	933,3	
	60	1,7	1,1	2548,6	
ОЭДФ	25	3,4	2,3	278,7	28,4
	40	2,6	1,7	600,6	
	60	2,4	1,6	940,0	
Лютензол XR 80	30	4,4	2,9	19,8	8,7
	50	3,5	2,3	152,1	
	70	2,5	1,7	163,1	
Лютензол XR 80 + ОЭДФ	30	6,6	4,5	161,5	15,6
	50	5,7	3,9	187,1	
	70	4,5	3,1	215,3	
	50	3,5	2,3	152,1	
	70	2,5	1,7	163,1	

По найденным значениям теплот адсорбции можно сделать вывод, что адсорбция комплексонов протекает энергетически более выгодно, чем адсорбция ПАВ. Порядок полученных величин свидетельствует о физическом характере адсорбции исследованных веществ. Комплексон положительно влияет на адсорбцию неионогенных ПАВ на техническом углероде, т.к. теплота адсорбции ПАВ становится выше, что свидетельствует о проявлении синергизма.

3.6.3. Адсорбция неионогенных ПАВ на волокнах ткани

Изучение адсорбции ПАВ из водных растворов на тканях имеет большое прикладное значение для объяснения механизма моющего действия и обоснования выбора рациональных рецептур СМС. В работе Дашко [27] была определена динамическая адсорбция неионогенных ПАВ на образцах стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106 по методике изложенной нами в работе [28]. Адсорбция изучалась непосредственно в ходе моющего процесса в лабораторной стиральной машине. Полученные результаты приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Результаты изучения кинетики адсорбции неионогенных ПАВ на образце ткани ЕМРА 106

$t, ^\circ\text{C}$	Время τ , мин	$a \cdot 10^6$, моль/г	k , мин ⁻¹	$a \cdot 10^6$, моль/г	k , мин ⁻¹	$a \cdot 10^6$, моль/г	k , мин ⁻¹
		Неонол АФ 9-12		Лютензол ХР80		Лютензол АО11	
30	0	0	0,336	0	0,287	0	0,248
	5	3,3		3,0		3,2	
	10	3,6		3,4		3,53	
	15	3,7		3,5		3,62	
	20	3,72		3,55		3,62	
60	0	0	0,255	0	0,247	0	0,233
	5	2,4		2,65		2,78	
	10	2,9		3,04		3,11	
	15	3,0		3,14		3,2	
	20	3,1		3,2		3,27	
90	0	0	0,174	0	0,237	0	0,200
	5	1,72		1,5		2,1	
	10	2,22		2,1		2,4	
	15	2,5		2,3		2,63	
	20	2,7		2,6		2,75	

Было установлено, что адсорбция снижается при повышении температуры, что закономерно в связи с физическим характером адсорбции и как было установлено адсорбция является экзотермическим процессом. Величина равновесной адсорбции достаточно близка для всех изученных неионогенных ПАВ.

По кинетическим кривым адсорбции при разных температурах находили теплоты адсорбции неионогенных ПАВ на границе с твердым телом. Для этого определяли равновесное значение адсорбции A_p . Из зависимостей $-\lg(A_p - A_t)$ от времени адсорбции определяли константы скорости адсорбции. Найденные значения констант скорости адсорбции ПАВ на ткани при различных температурах использовали для расчета теплоты адсорбции в соответствии с уравнением Аррениуса.

Теплота адсорбции на ткани ЕМРА 106 для неолола АФ 9-12 составляет 7,3 кДж/моль, для лютензола АО 11 – 3,2 кДж/моль, для лютензола ХР 80 – 2,9 кДж/моль. Это означает, что процесс адсорбции для неолола АФ 9-12 идет энергетически выгоднее по сравнению с адсорбцией исследованных лютензолов.

3.6.4. Динамическая адсорбция неионных ПАВ на ткани

Динамическую адсорбцию в работе [27] рассчитывали, как описано выше в соответствии с методикой, разработанной нами [28]. На рис.3.64 приведена зависимость высоты подъема по образцу х/б ткани растворов от концентрации ПАВ за 30 мин.

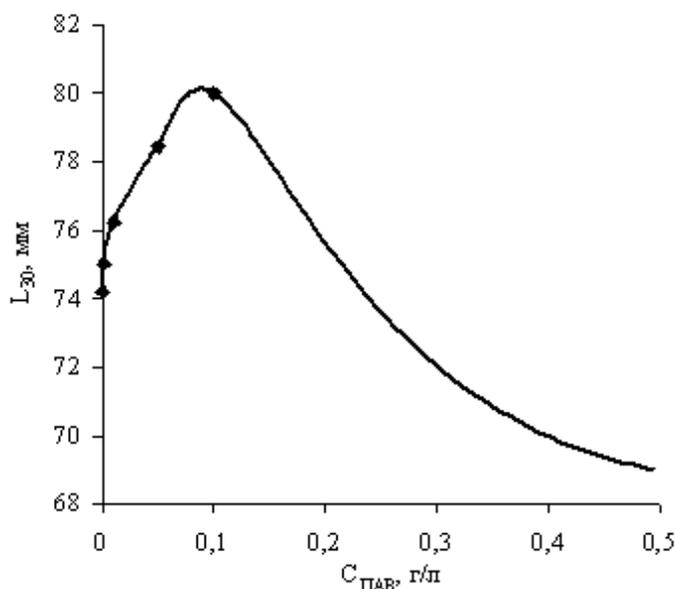


Рис.3.64. Зависимость высоты подъема раствора ПАВ по образцу х/б ткани от концентрации

Из приведенного на рис.3.64 графика видно, что при увеличении

концентрации ПАВ вплоть до 0,1 г/л высота подъема жидкости по образцу ткани возрастает, при дальнейшем увеличении концентрации - падает. Такой характер зависимости объясняется тем, что при увеличении концентрации ПАВ происходит гидрофилизация ткани при формировании первого адсорбционного слоя и увеличение смачивания. После достижения критической концентрации мицеллообразования и формирования на поверхности ткани полимолекулярного слоя ПАВ, смачивание поверхности ухудшается, и как следствие происходит падение высоты подъема жидкости по образцу ткани.

Краевые углы смачивания волокон растворами ПАВ различной концентрации определяли по методике [28]. Влияние концентрации растворов поверхностно-активных веществ на изменение краевого угла смачивания волокон и капиллярное впитывание растворов тканями и неткаными материалами, в первую очередь, связано с их адсорбцией на различных границах раздела: воздух-раствор и раствор-волокно. В этой связи была исследована [27] адсорбция различных ПАВ на поверхности волокон. Адсорбцию ПАВ на поверхности волокон загрязненного образца ткани ЭМПА106 изучали динамически, непосредственно в моющем процессе.

Расчет показал, что предельная динамическая адсорбция для лютезол ХР 80 при смачивании исследованного образца ткани составляет $\sim 1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/м². Таким же образом был проведен расчет для Неонола АФ 9-12, предельная динамическая адсорбция которого составила $\sim 2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/м².

Величины равновесной адсорбции на адсорбенте (саже) и динамическая адсорбция на ткани, загрязненной пигментно-масляным загрязнением, имели практически одинаковые значения. Следовательно, адсорбция неионогенных ПАВ идет преимущественно на загрязнении, присутствие которого затрудняет проникновение ПАВ в капилляры ткани, поскольку адсорбционная способность углерода выше, чем у полимерных волокон хлопка.

Это очень важный вывод из данных, полученных в работе [27], поскольку он указывает на конкуренцию при адсорбции в сложных системах, содержащих неорганические адсорбенты (загрязнения) и полимерные волокна тканей. Проведенные нами исследования динамической адсорбции некоторых ПАВ на чистых образцах тканей в сопоставлении с изучением равновесной адсорбции [24] показали, что динамическая адсорбция примерно на порядок ниже, чем равновесная.

3.7. Адсорбция ПАВ из смесей. Влияние электролитов и компонентов ТВВ на адсорбцию ПАВ и ζ -потенциала волокон

Поверхностно-активные вещества на различных стадиях технологических процессов получения текстильных материалов редко применяются вне композиций с другими веществами. Это могут быть смеси ПАВ, включающие добавки электролитов, особенно щелочного характера, добавки водорастворимых полимеров и т.д. Неионогенные ПАВ, используемые в технологии получения химических волокон и текстильных материалов, представляют собой полимергоммологические смеси веществ, различающихся как по степени оксиэтилирования, так и по величине углеводородного радикала. Это, естественно, накладывает отпечаток на процесс их адсорбции из раствора на различных поверхностях раздела фаз. Как правило, адсорбироваться будут преимущественно те молекулы, которые наиболее поверхностно – активны на данной межфазовой границе. В этой связи представляет интерес обсуждение экспериментальных данных по адсорбции ПАВ из многокомпонентных смесей в свете рассмотренного выше механизма адсорбции ионов и молекул ПАВ и ее взаимосвязь с электроповерхностными свойствами волокон и с мицеллообразованием. Кроме того, следует учитывать, что поверхность волокон, частиц полимера в латексах, частиц красителей неоднородна. На ней находятся гидрофобные участки, способные взаимодействовать с углеводородными фрагментами молекул ПАВ и гидрофильные участки, взаимодействующие с молекулами воды и поэтому либо недоступные для адсорбции ПАВ, либо их адсорбция осложнена процессом обмена с адсорбированными молекулами воды. Следовательно, будет, несомненно, проявляться влияние роста гидрофобности компонентов смеси, из которой происходит адсорбция, и гидрофобности поверхности адсорбента на усиление адсорбции.

На рис.3.65 приведены зависимости адсорбции и электрокинетического потенциала волокон и частиц стандартного загрязнения WFK от состава смеси ПАВ: додецилбензолсульфоната и додецилсульфата натрия [9].

Видно, что смеси этих ПАВ проявляют синергетический эффект, максимум которого соответствует минимуму на кривой зависимости ККМ от состава смеси этих ПАВ. Такие синергетические смеси ПАВ, как правило, обладают и наибольшим моющим действием, что вполне объяснимо, так как заряд поверхности волокон определяет такое важное свойство моющей системы, как способность противостоять обратному осаждению – ресорбции загрязнений волокнами.

Вместе с тем, необходимо отметить, что в процессе отмыывания текстильных материалов от загрязнений величина адсорбции ПАВ на волокне будет снижаться, так как с увеличением количества отмытых загрязнений потребуется большее количество ПАВ для стабилизации отмытых частиц и

капель. В этой связи ПАВ будет играть роль и стабилизатора дисперсии загрязнений.

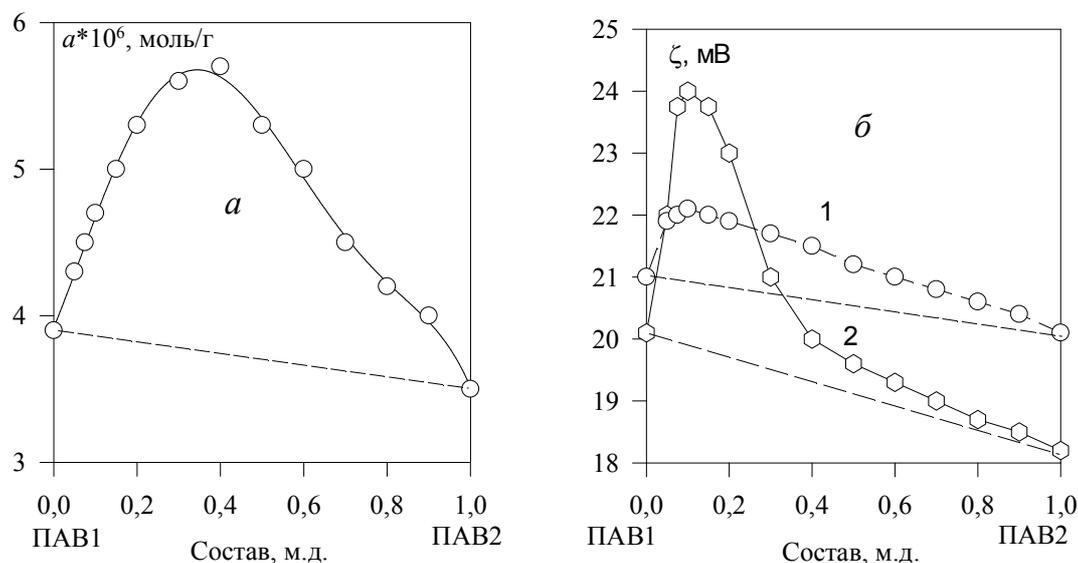


Рис.3.65. Влияние состава смесей ПАВ: додецилбензолсульфоната натрия (ПАВ1) и додецилсульфата натрия (ПАВ2) на адсорбцию на хлопке (х/б отбеленная ткань) (а) и электрокинетический потенциал (б): 1 – х/б ткань, загрязнитель WFK

Поэтому в качестве антиресорбента в моющих системах, например, в синтетических моющих средствах бытового назначения и при отварке тканей в текстильном производстве, используются водорастворимые полимеры, способные создавать на межфазных границах структурированные адсорбционно-сольватные слои, препятствующие осаждению капель или частиц отмытых загрязнений на очищаемую поверхность текстильных материалов. Естественно, что при адсорбции молекулы полимеров будут конкурировать с молекулами (ионами) ПАВ за активные центры на поверхности, в связи с чем адсорбция ПАВ в присутствии растворенных полимеров снижается, что можно видеть, например, из данных, представленных на рис.3.54, где показано влияние различных веществ, наиболее часто применяемых в моющих системах, на адсорбцию при ККМ ПАВ из смеси с наибольшим синергетическим эффектом.

Аналогичное влияние проявляется и при адсорбции индивидуального ПАВ [9], поскольку введение электролитов в систему способно изменять сложное адсорбционно-мицеллярное равновесие.

Во-первых, в области концентрации до ККМ в присутствии электролитов уменьшается растворимость ПАВ и адсорбция должны повышаться вследствие подавления электростатического отталкивания в адсорбционном слое.

Если концентрация растворов выше ККМ, то в присутствии электролитов образуются мицеллы с высокой степенью агрегации, что должно

снижать адсорбцию, так как будет уменьшаться равновесное количество неагрегированных ионов (молекул) ПАВ, а сами мицеллы будут неспособны адсорбироваться. Во-вторых, сжатие двойного ионного слоя и уменьшение отрицательного потенциала должно увеличивать адсорбцию анионоактивных и снижать адсорбцию катионоактивных веществ. В-третьих, поливалентные ионы обладают повышенной способностью к специфической адсорбции, в результате чего будет изменяться структура двойного слоя, в частности, это может привести к изменению поверхностного потенциала. Суммарный эффект может оказаться экстремально зависимым от концентрации введенной добавки данного электролита.

Такое сложное воздействие на адсорбцию ПАВ проявляется, например, у полифосфата, что видно из данных на рис.3.66. Силикат и сульфат натрия способны только снижать адсорбцию анионоактивных ПАВ в области концентрации растворов при ККМ. Наблюдаемый факт снижения адсорбции анионоактивных ПАВ на отрицательно заряженной поверхности в присутствии электролитов с двухвалентными анионами ещё раз подтверждает адсорбционный механизм, основанный на образовании мономолекулярного слоя не агрегированных ионов (молекул) таких ПАВ.

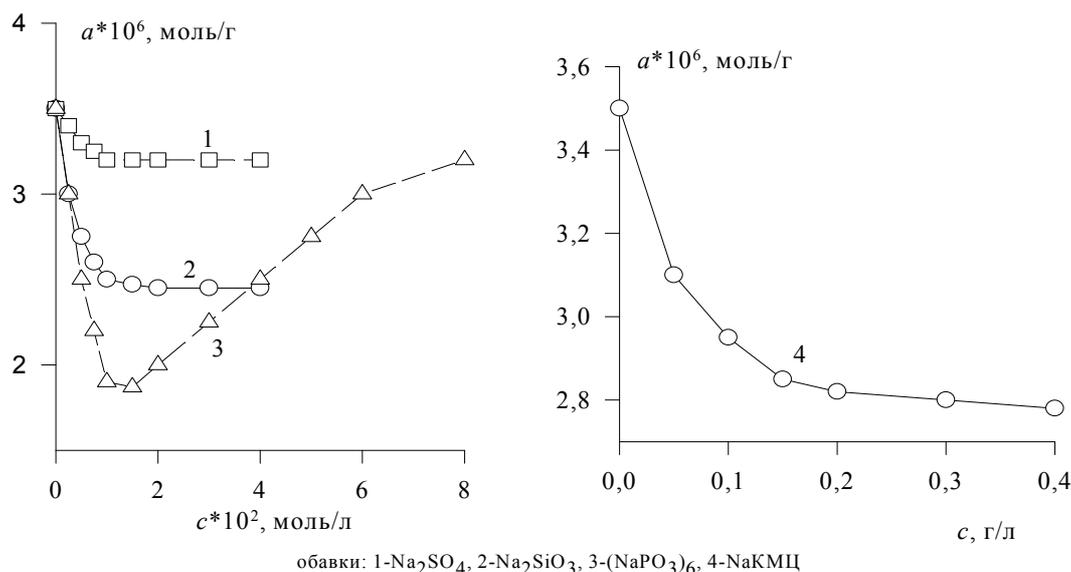


Рис.3.66. Влияние добавок на адсорбцию на х/б отбеленной ткани при ККМ смеси ПАВ: ДДС:ДБС (при содержании ДДС $x = 0,1$). Добавки: 1 – Na₂SO₄; 2 – Na₂SiO₃; 3 – (NaPO₃)₆; 4 – NaKMЦ

Влияние специфической адсорбции ионов на поверхности волокна на адсорбцию ПАВ особенно отчетливо проявляется при изучении лиотропных рядов. В качестве примера рассмотрим влияние природы катионов и анионов на адсорбцию катионоактивного и анионоактивного ПАВ при концентрациях растворов ниже ККМ на отрицательно заряженной поверхности ацетатного волокна по данным [29].

Введение 1-1 валентных электролитов увеличивает адсорбцию в области равновесных растворов с концентрацией ниже ККМ как катионактивных, так и анионактивных ПАВ на ацетатном волокне, что можно видеть из данных, приведенных на рис. 3.67, 3.68.

Видно, что изотермы катионактивных ПАВ можно отнести к типу *L*, а додецилбензолсульфоната натрия - к типу *S*, что свидетельствует о механизме адсорбции последнего только при взаимодействии гидрофобных участков волокна с углеводородными радикалами додецилбензолсульфоната, в то время как катионактивные вещества формируют первый адсорбционный слой в результате электростатического взаимодействия ионов ПАВ с поверхностью отрицательно заряженными группами волокна.

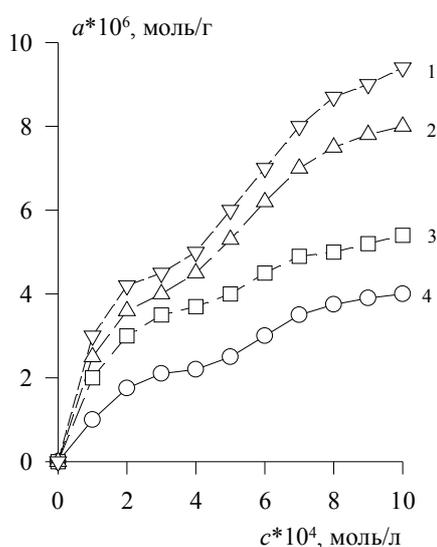


Рис. 3.67. Влияние концентрации раствора NaCl на адсорбцию додецилпиридиний хлорида на ацетат целлюлозном волокне Концентрация NaCl ($c \cdot 10^2$, моль/л): 1-8, 2-4, 3-0,8, 4-0

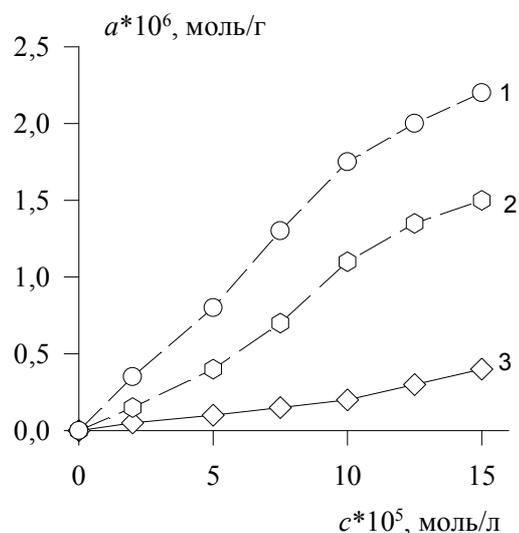


Рис.3.68. Влияние концентрации раствора NaCl на адсорбцию додецилбензолсульфоната натрия на ацетат целлюлозном волокне Концентрация NaCl ($c \cdot 10^2$, моль/л): 1-6, 2-0,8, 3-0

Излом на изотерме адсорбции указывает на начало формирования второго адсорбционного слоя. Формирование второго адсорбционного слоя, ориентированного гидрофильными группами в сторону водной фазы, происходит при равновесных концентрациях, существенно меньших ККМ, причем введение электролита смещает начало формирования второго слоя в область меньших концентраций. Природа противоиона катионного ПАВ также сказывается на величине адсорбции. В частности, можно отметить, что додецилпиридиний бромид адсорбируется в большем количестве, чем хлорид, в области формирования первого монослоя, который образуется в результате ионного обмена при адсорбции ионов ПАВ на отрицательно заряженных поверхностных группах.

На рис.3.69 приведены результаты исследования природы аниона на адсорбцию катионактивного ПАВ – додецилпиридиний хлорида [29].

Из данных, приведенных на рис. 3.69, видно, что по влиянию на адсорбцию иона додецилпиридиния на ацетате целлюлозы анионы можно расположить в ряд $Cl^- < Br^- < NO_3^- < ClO_4^-$. Такие анионы, как NO_3^- и ClO_4^- помимо чисто электростатических сил взаимодействия с ионами двойного слоя будут проявлять повышенную способность к специфической адсорбции, в результате чего поверхностный потенциал волокна способен возрастать и увеличивать адсорбцию катионактивного ПАВ. Аналогичный ряд анионов наблюдается при изменении ККМ додецилпиридиниевых солей.

В то же время, природа аниона в приведенном выше ряду практически не сказывается на адсорбции додецилбензолсульфоната натрия на ацетатном волокне [29], зато катионы увеличивают его адсорбцию в последовательности $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$. По влиянию на адсорбцию катионактивного вещества додецилпиридиний хлорида этот ряд противоположен, т.е. адсорбция возрастает при $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Такие лиотропные ряды непосредственно указывают на роль специфической адсорбции ионов ПАВ, так как при этом может изменяться структура слоя воды в адсорбционном слое, молекулы которой вытесняются при сорбции ПАВ, в результате чего изменяется, как мы видели выше, толщина адсорбционного слоя, рассчитанная из электрокинетических данных. Известно, что добавки в моющие системы при отварке тканей и в бытовые синтетические моющие средства щелочных солей таких, как метасиликат и триполифосфат натрия оказывают благоприятное воздействие на процесс отмыывания загрязнений. Этот факт обычно связывают с увеличением стабильности дисперсий отмытых загрязнений и уменьшении их ресорбции на ткани. Часто наблюдается экстремальная зависимость моющего действия от концентрации, причем оптимум его находится в сравнительно узких пределах концентрации ПАВ и полифосфатов. Снижение адсорбции ПАВ, как мы видели выше, в присутствии Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , $NaКМЦ$, приводящее к изменению структуры двойного ионного слоя, различно влияет на величину электрокинетического потенциала волокна и загрязнений. Хотя адсорбция ПАВ и уменьшается при добавлении $NaКМЦ$, но электрокинетический потенциал поверхностей при этом несколько увеличивается, проходя через максимум при увеличении концентрации добавок. Пример такой зависимости по данным [30] приведен на рис.3.70.

Вытеснение ПАВ из адсорбционного слоя молекулами $КМЦ$ должно приводить к снижению потенциала поверхностей, а адсорбция несущих отрицательный заряд полимерных молекул - к повышению. В результате этих противоположных по направлению эффектов зависимость ζ -потенциала от концентрации $КМЦ$ приобретает экстремальную форму.

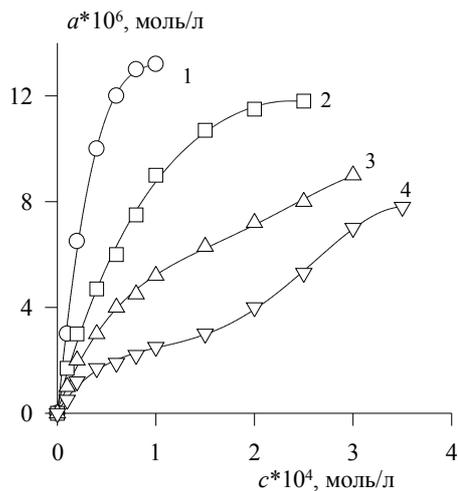


Рис.3.69. Влияние природы аниона на адсорбцию додецилпиридиний хлорида на ацетат целлюлозном волокне. Соли: 1– NaClO_4 ; 2– NaNO_3 ; 3– NaBr ; 4– NaCl . Концентрация солей $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л

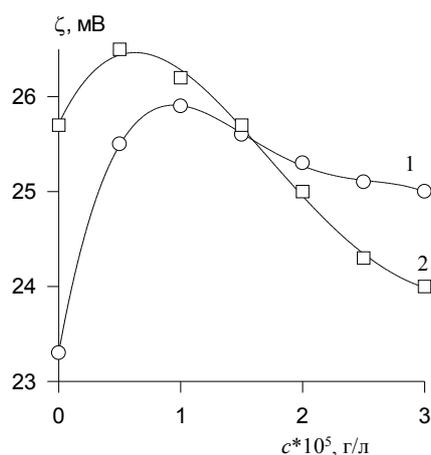


Рис.3.70. Влияние концентрации NaКМЦ на ζ -потенциал х/б отбеленной ткани (1) и искусственного загрязнителя WFK (2)

Добавки электролитов способны только понижать электрокинетический потенциал как волокна, так и частиц загрязнения, что можно увидеть из данных на рис.3.71 [9,10].

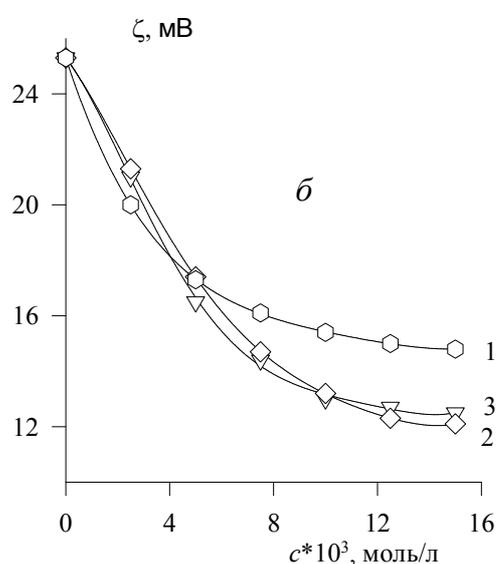
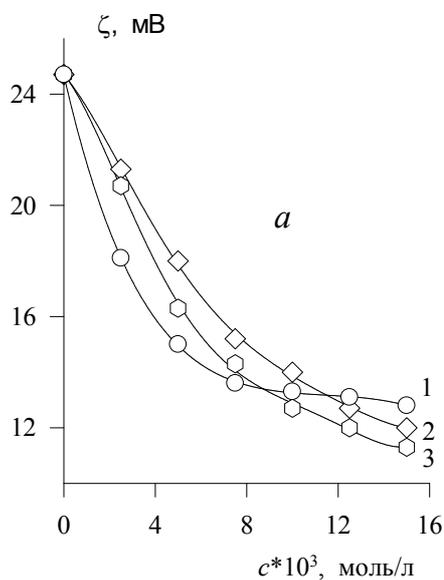


Рис. 3.71. Влияние солей на электрокинетический потенциал х/б отбеленной ткани (а) и искусственного загрязнителя WFK (б). Соли: 1 – Na_2SiO_3 ; 2 – $(\text{NaPO}_3)_6$; 3 – Na_2SO_4 .

Следовательно, введение таких добавок не может повышать стабильность дисперсий, отмытых по механизму создания развитых двойных слоев, и улучшение моющего действия в присутствии щелочных добавок,

по-видимому, следует искать в ином проявлении их положительных качеств.

В целом, завершая этот обзор работ по адсорбции ионных ПАВ на волокнах из водных растворов можем отметить, что процессы, происходящие в таких системах, зависят от многих факторов, которые подчас трудно учесть полностью, что исключает однозначность истолкования экспериментальных данных.

В многокомпонентных системах, включающих в свой состав электролиты и ПАВ, карбоксиметилцеллюлоза стабилизирует величину электрокинетического потенциала, в чем, вероятно, и заключается антиресорбционное действие.

3.8. АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПАВ

Если полимеры не имеют в своем составе ионных групп, то их адсорбция приводит к снижению электрокинетического потенциала волокон.

В работе [30] описаны результаты исследования адсорбции на полиэфире блоксополимера оксипропилена и оксиэтилена (плюроники) с различной молекулярной массы и различной длиной гидрофильного полиоксиэтиленового фрагмента молекул. Одновременно определены электрокинетический потенциал волокон и антиресорбционная способность плюроников по отношению к осаждению углеродной суспензии на волокне после адсорбции полимеров. В табл.3.12 приведены характеристики исследованных плюроников.

Таблица 3.12

Состав плюроников			
Обозначение	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	% ОЭ	$\bar{M}_{non} \cdot 10^{-3}$
F108	16,25	80	3,25
F88	11,25	80	2,25
F68	8,75	80	1,75
F38	4,75	80	0,95
P105	6,50	50	3,25
P103	4,64	30	3,25
P85	4,50	50	2,25
P75	4,10	50	2,05
L64	2,92	40	1,75
L42	1,50	20	1,20

На рис. 3.72 приведены изотермы адсорбции исследованных в работе [30] плюроников на полиэфирном волокне с удельной активной поверхно-

стью $A_{уд}=0,23 \text{ м}^2/\text{г}$. Установлено, чем больше гидрофобность молекул полимера, тем выше адсорбция.

Можно видеть, например, что при постоянном количестве окиси этилена (80%) адсорбция растет с увеличением молекулярной массы полиоксипропиленового блока (кривые 2,3,5). Аналогичный эффект проявляется при снижении степени оксиэтилирования и постоянстве молекулярной массы полиоксипропиленового фрагмента (кривые 1,4). Адсорбцию этих веществ на полиэфирном волокне можно считать Ленгмюровской, что согласуется с исследованием других авторов при изучении адсорбции плюроники на непористых поверхностях [31].

Можно считать, что на поверхности волокна фиксируются фрагменты полиоксипропиленового блока, а оксиэтиленовые цепочки ориентированы в раствор. Площадь молекулы в адсорбционном слое увеличивается с ростом степени оксиэтилирования и составляет, соответственно, (1, 2 и 3×10^3) $\cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ на молекулу при содержании 30, 50 и 80% ОЭ. Экранирование поверхности волокна адсорбированным полимером приводит к снижению электрокинетического потенциала волокна, имевшего без адсорбционного слоя величину $\zeta = -21 \text{ мв}$.

Это снижение электрокинетического потенциала, как можно видеть из приведенных на рис.3.73 данных, тем значительнее, чем выше степень оксиэтилирования, и больше значение площади проекции адсорбированной молекулы.

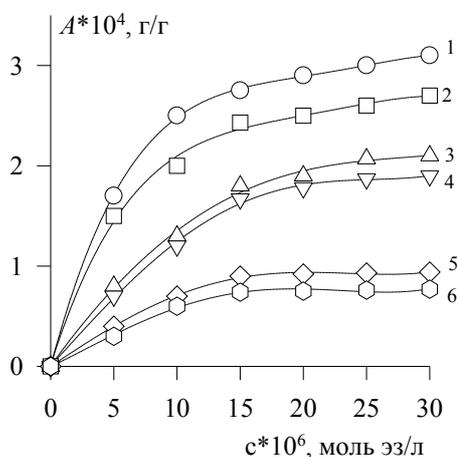


Рис. 3.72. Изотермы адсорбции плюроники на полиэфирном волокне из раствора NaCl ($c = 3 \text{ г/л}$) при 25°C . pH = 7. Плюроники: 1 – P103; 2 – F108; 3 – F88; 4 – P105; 5 – F68; 6 – L64

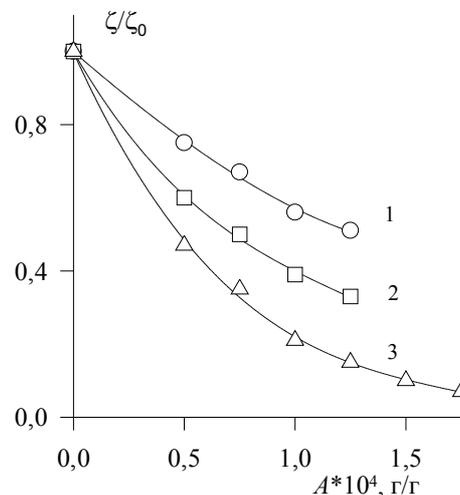


Рис. 3.73. Влияние адсорбции плюроники из раствора NaCl ($c = 3 \text{ г/л}$) при 25°C и pH = 7 на электрокинетический потенциал полиэфирных волокон. Содержание ОЭ в плюрониках, %: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 80

Увеличение степени оксиэтилирования приводит не только к большему значению площади экранирования, но и увеличивает толщину неподвижного структурированного слоя на поверхности. Увеличение тол-

щины структурированного адсорбционно - сольватного слоя, в свою очередь, подавляет ресорбцию загрязнений на волокне, что можно видеть из данных, приведенных на рис.3.74.

Уменьшение ΔR указывает на снижение количества осевшей сажи на ткани. Следовательно, введение в систему неионогенного полимера, в результате адсорбции которого изменяется структура двойного слоя, снижается электрокинетический потенциал, приводит к перемене механизма стабилизации: система переходит от электрического к структурно-механическому фактору стабилизации. Из исследованных в работе [16] плуроников наиболее эффективным оказался образец F108, имеющий $\bar{M}_w = 16,25 \times 10^3$; ($M_p = 3,25 \times 10^3$ и %ОЭ=80) с наибольшей молекулярной массой при высоком содержании гидрофильной оксиэтиленовой части. Снижение степени оксиэтилирования и содержания гидрофобного блока окиси пропилена приводит к уменьшению антиресорбционной способности блоксополимеров. В качестве иллюстрации на рис.3.75 приведена зависимость антиресорбционной способности от содержания гидрофобной составляющей макромолекул - окиси пропилена для двух гомологических рядов плуроников. Из анализа приведенных на этих рис.2.62 и 2.63 данных следует, что основную роль для создания антиресорбционных композиций играет не абсолютное значение адсорбции водорастворимых полимеров на волокнах, а структура адсорбционно-сольватных оболочек, создающих структурно-механический барьер и стабилизирующих дисперсии отмытых загрязнений по механизму стерической стабилизации.

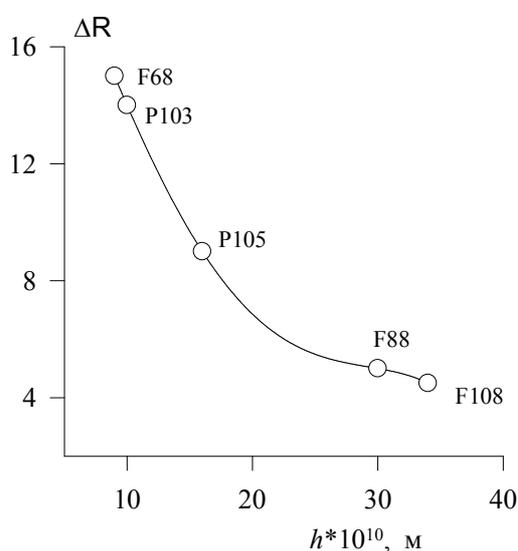


Рис. 3.74. Влияние толщины адсорбционно-сольватного слоя на поверхности полиэфирного волокна на ресорбцию сажи. ΔR - изменение отражения света тканью после ресорбции сажи

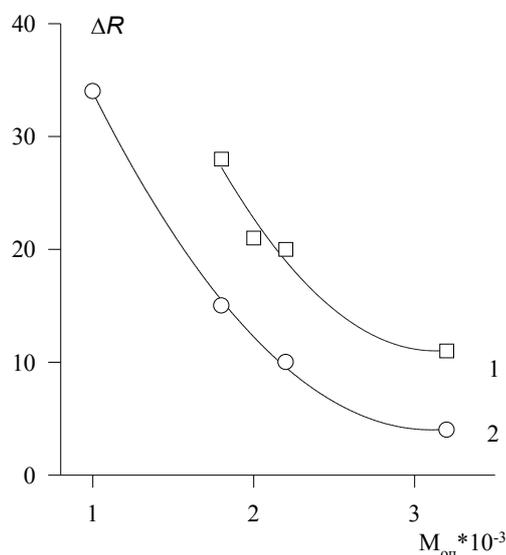


Рис. 3.75. Влияние молекулярной массы полиоксипропиленового блока на антиресорбционную способность проксанолов. Содержание ОЭ в плурониках, %: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 80

Следует отметить, что исследование адсорбции водорастворимых полимеров на волокнах требуют развития в связи с их возрастающей ролью в производстве химических волокон, текстильных материалов, при разработке эффективных моющих систем.

Схема адсорбционного слоя неионогенного полимерного ПАВ на поверхности волокон приведена на рис.3.76. Естественно, что этот рисунок представляет огрубленную схему адсорбции полимерных молекул из относительно разбавленных растворов полимеров, когда их адсорбция происходит в результате взаимодействия с поверхностью отдельных звеньев и петель макромолекулы. В результате такого взаимодействия адсорбированная молекула способна изменять плотность распределения заряда как на твердой поверхности, так и в объеме двойного слоя. Одновременно с этим, повышенная концентрация ионов в двойном слое будет влиять на конформацию адсорбированной молекулы по сравнению с молекулами полимера в растворе. Вследствие этого в системе устанавливается сложное адсорбционно-конформационное равновесие, способное изменяться, как отмечал Липатов [31], даже при выделении адсорбента с адсорбционным слоем, что необходимо во многих способах измерения равновесной концентрации раствора при определении величины адсорбции. Если потенциалопределяющие ионы (ПОИ) не связаны с поверхностью прочной химической связью, то полимер при адсорбции может частично их вытеснять, что приведет к снижению поверхностной плотности заряда, которую рассчитывают по уравнению

$$\bar{\rho}_0 = \rho_0(1 - \theta) + \theta\rho_\theta, \quad (3.85)$$

где $\bar{\rho}_0, \rho_0, \rho_\theta$ – среднее значение поверхностной плотности заряда после адсорбции полимера, поверхностная плотность заряда до адсорбции полимера и на участках с адсорбционным слоем соответственно; θ – доля поверхности, занятая полимерными цепями.

Такой случай возможен при адсорбции полиоксиэтиленовых производных, адсорбция которых сопровождается образованием водородных связей с поверхностными гидрофильными группами волокон, и в зависимости от pH среды адсорбат будет конкурировать как с H^+ , так и OH^- ионами, создающими потенциал на поверхности волокон.

Экспериментально измеряемые величины $\bar{\rho}_0, \rho_0, \theta$ позволяют определить из уравнения 3.79 величину ρ_θ . Вместе с тем, следует отметить, что $\bar{\rho}_0$ является усредненным параметром системы, так как плотность адсорбционного слоя на поверхности может быть различной и зависит от характера размещения полимерной молекулы, что схематично представлено на рис.3.77.

Если же потенциалопределяющие ионы связаны химически с поверхностью, что чаще всего проявляется в системах с волокнами, то этот

эффект (вытеснения ПОИ) не проявляется при адсорбции растворенных полимерных неионогенных молекул, но может произойти изменение распределения ионов в слое Штерна и вытеснения их в диффузионную часть ДИС. При достаточно высоких степенях заполнения адсорбционного слоя и переходе от расположения молекул на поверхности в виде “эшелонов” к петельной структуре смещается плоскость скольжения (как мы видели выше), в результате чего и уменьшается величина измеряемого электрокинетического потенциала.

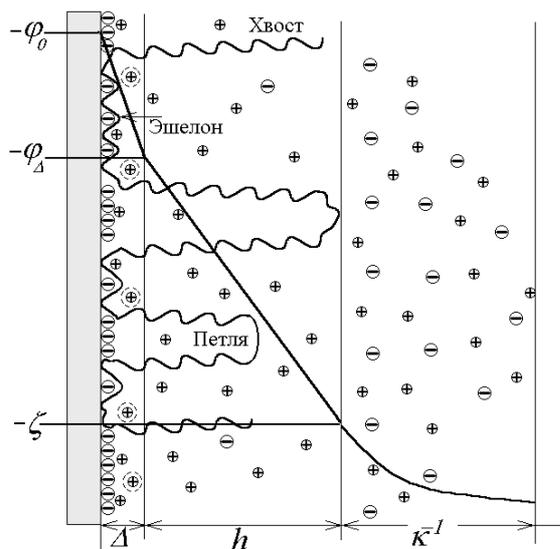


Рис.3.76. Схема адсорбционного слоя полимера на поверхности волокон

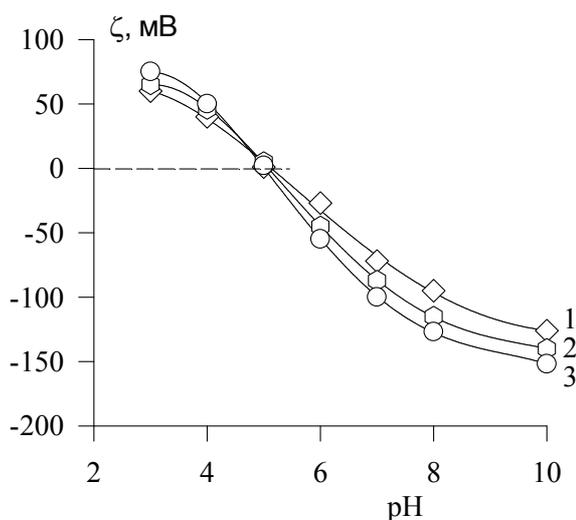


Рис.3.77. Влияние pH раствора и степени кристалличности волокон на ζ- потенциал нейлона-6. Кристалличность, %: 1 – 39,5; 2 – 37,3; 3 – 31,1. Количество концевых групп N*105, моль/г волокна: $N_{NH_2} = 5,0$; $N_{COOH} = 6,5$

Относительный вклад каждого из трех эффектов влияния адсорбции полимера на структуру ДИС и, соответственно, на величину ζ-потенциала определяется величиной адсорбции полимера, структурой и толщиной адсорбционного слоя.

Роль адсорбционных слоев полимеров в устойчивости дисперсных систем обсудим несколько позднее. Здесь можно привести сведения по влиянию адсорбции катионного полимера полиэтиленimina [32] на энергию взаимодействия волокон.

На рис. 3.78 приведена зависимость изменения электрокинетического потенциала, а на рис 3.79 – зависимость коэффициента трения волокон целлюлозы от концентрации катионного полимера (ПЭИ) в растворе [32]. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации катионного вещества в растворе типична для адсорбции на отрицательно заря-

женной поверхности, приводящей к перезарядке поверхности, проходящая через изоэлектрическую точку. Можно видеть, что по мере уменьшения электрокинетического потенциала увеличивается коэффициент трения, а, следовательно, и энергия притяжения волокон.

В работе [32] приводится объяснение этого факта изменением ориентации макромолекул в адсорбционном слое гидрофобными участками в сторону воды, что вряд-ли следует признать удовлетворительным, учитывая, что в результате адсорбции в разбавленных растворах полимеров формируется адсорбционный слой в виде петель и эшелонов [31], имеющих положительный заряд.

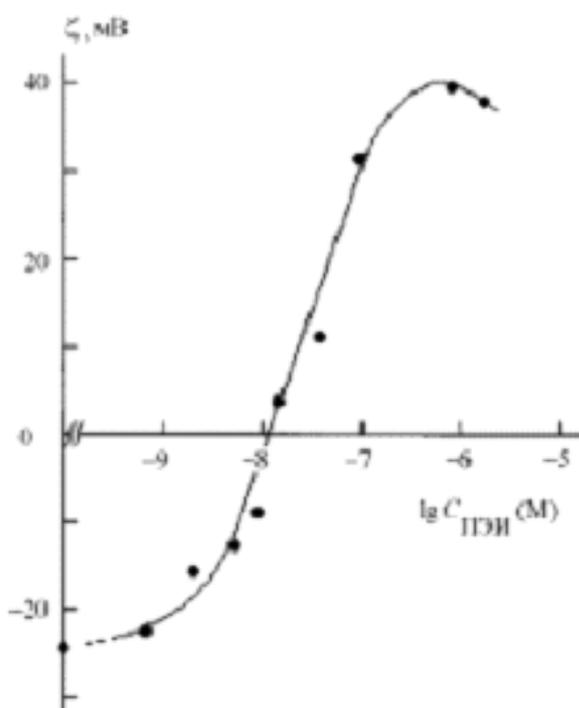


Рис. 3.78. Влияние концентрации катионного полимера (ПЭИ) на электрокинетический потенциал волокон целлюлозы

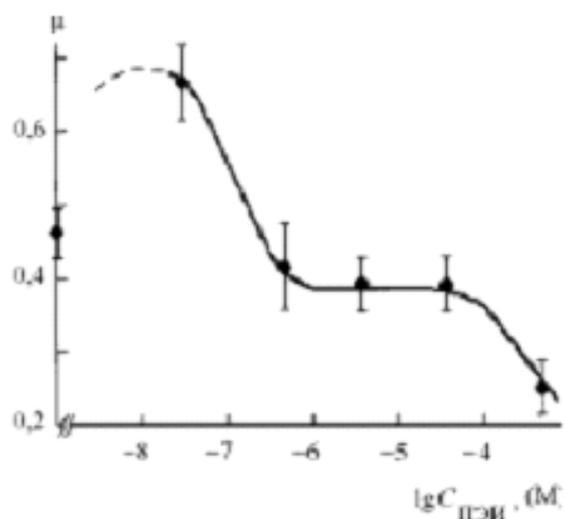


Рис.3.79. Влияние концентрации ПЭИ на коэффициент трения волокон целлюлозы

В результате этого проявляется флокулирующий эффект [33], и волокна будут связаны между собой цепочками полимерных звеньев. После нейтрализации поверхностного заряда возможность флокуляции исчезает и, соответственно снижается энергия взаимодействия волокон и коэффициент их трения. Такое объяснение можно считать более обоснованным и такой эффект может проявляться и при взаимодействии волокон с отмытыми загрязнениями, если в моющую композицию включать полимерные антиресорбенты, с противоположным по знаку заряда волокон зарядом макромолекул.

3.9. АДСОРБЦИЯ ПАВ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН

Адсорбцию поверхностно-активных веществ очень часто применяют в производстве синтетических и искусственных волокон, а также для поверхностной модификации волокон в готовых тканях или даже изделиях из текстильных материалов.

В работе [32] было установлено, что формирование адсорбционного слоя катионных ПАВ на волокнах хлопка, вискозы и ацетатцеллюлозы приводит к изменениям как коэффициента трения между волокнами, так и энергии контактного взаимодействия волокон, особенно в результате изменения электрокинетического потенциала и возможной гидрофобизации или гидрофилизации поверхности волокон.

В качестве примера на рис. 3.80 приведена зависимость коэффициента трения волокон вискозы в водной среде в зависимости от концентрации катионактивного вещества в растворах. Можно видеть, что коэффициент трения волокон в присутствии катионактивного ПАВ вначале увеличивается, а затем проходя через максимум, снижается. На рис.3.81 приведены изотермы адсорбции катионного ПАВ на волокнах вискозы, в том числе и в присутствии электролита. Было найдено, что в присутствии электролита адсорбция катионного ПАВ на отрицательно заряженной поверхности вискозы увеличивается.

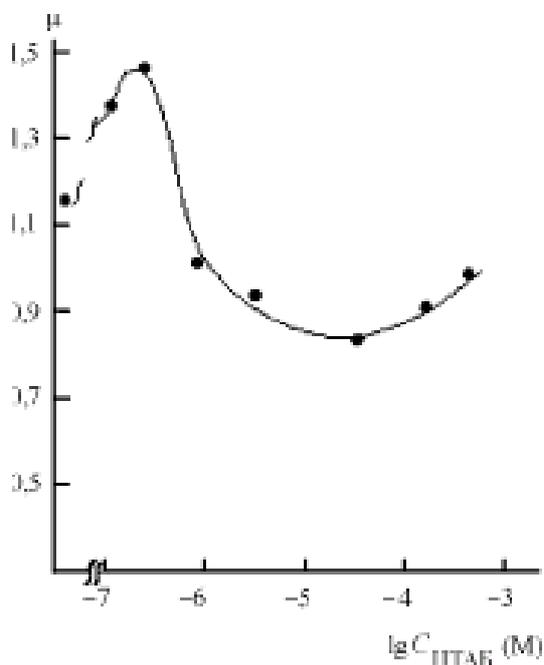


Рис. 3.80. Зависимость коэффициента трения (μ) между волокнами вискозы от концентрации ЦТМАБ в водном растворе

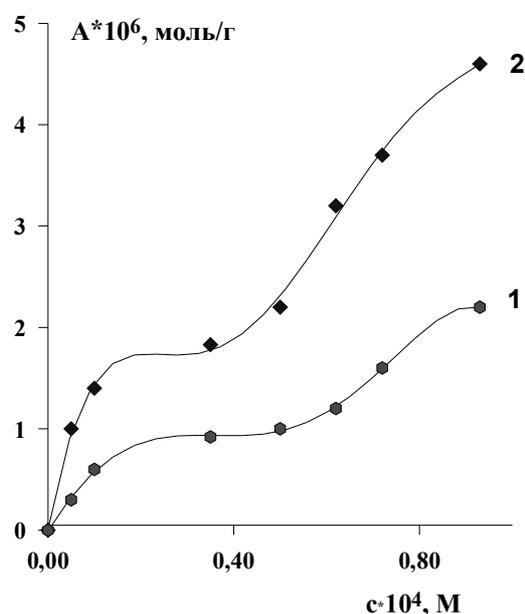


Рис.3. 81. Изотерма адсорбции ЦТМАБ на волокнах вискозы из водного раствора (1) и в присутствии фонового электролита (2) ($10^{-3} M KBr$)

Данному факту не дается объяснения в статье, хотя этот необычайно интересный момент требует специального разъяснения и обоснования, так как снижение степени диссоциации отрицательно заряженных поверхностных групп волокон должно было бы уменьшать адсорбцию катионного ПАВ, а не увеличивать её, если конечно адсорбция не происходит в результате взаимодействия гидрофобных частей молекул ПАВ с гидрофобными участками поверхности волокон.

Вместе с тем, сопоставляя зависимости энергии взаимодействия волокон с изотермами адсорбции катионных ПАВ на волокнах можно отметить, что начальный участок изотермы адсорбции соответствует усилению взаимодействия волокон в результате частичной нейтрализации поверхностного заряда и гидрофобизации поверхности волокон. Отметим также, что минимум на зависимости коэффициента трения от концентрации исследованного ПАВ соответствует той концентрации раствора, при которой завершается формирование первого адсорбционного слоя. Последующая адсорбция с формированием второго адсорбционного слоя приводит к ослаблению взаимодействий вследствие гидрофилизации поверхности и формирования положительно заряженного второго слоя ПАВ. Очевидно, что осуществляя адсорбцию ПАВ на поверхности волокон текстильных материалов можно регулировать не только электрокинетический потенциал, но и энергию взаимодействия волокон между собой и с частицами загрязнений, на которых также будет формироваться идентичный адсорбционный слой ПАВ.

Отметим только, что тщательное изучение адсорбции ПАВ на поверхности синтетических и искусственных волокон требует специальной подготовки адсорбента с целью удаления всегда присутствующих на поверхности волокон поверхностно-активных веществ, чаще всего неионогенного типа, используемых в качестве авиважных и замасливающих средств [34]. Отмывку авиважных средств требуется проводить до постоянного значения поверхностного натяжения промывных вод. Отсутствие предварительной подготовки адсорбентов в экспериментах по изучению адсорбции из растворов способно привести к совершенно неправильным выводам, как например, в цитируемой работе, где делается вывод об адсорбции на поверхности волокон вискозы анионов Cl^- и Br^- на том основании, что в растворах солей увеличивается отрицательный (первичный) электрокинетический потенциал, в то время как его повышение связано с десорбцией неионогенных ПАВ, использовавшихся при производстве волокон. Влияние неионогенных ПАВ на электрокинетический потенциал волокон исследовалось нами в [6]

В работе [35] адсорбция катионактивных веществ использовалась для придания поверхности волокон антиэлектростатических свойств. Исследование адсорбции с одновременным определением антиэлектростатических свойств показало, что наибольший эффект получается при формиро-

вании на поверхности волокон мономолекулярного адсорбционного слоя. На рис. 3.82 показаны изотермы адсорбции исследованных ПАВ на полиамиде. Можно отметить, что найденный в этой работе характер изотерм адсорбции катионактивных веществ идентичен тому, что мы наблюдали при изучении адсорбции этого типа ПАВ на различных волокнах, хотя в работе [35] делается вывод, что изотермы исследованных ПАВ следует отнести к классу С- изотерм по классификации Гилльса.

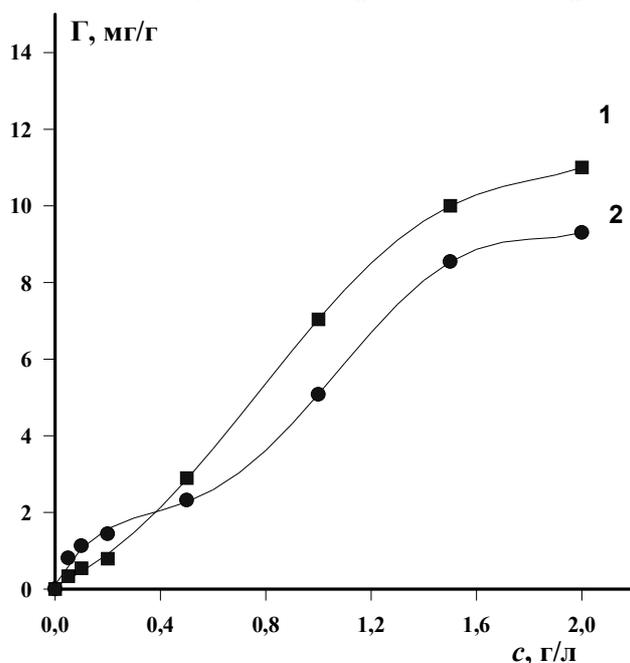


Рис.3.82. Изотермы адсорбции катионактивных ПАВ на полиамиде: 1 – барваמיד 2К; 2 – выравниватель А

В процессах гидрофилизации поверхности волокон полиэфира методом щелочного гидролиза часто используется препарат катамин АБ, это же ПАВ используется в процессах придания тканям и нетканым материалам антимикробных (бактерицидных) свойств при модификации постельного белья специального назначения. В наших исследованиях адсорбции этого ПАВ на полиэфирных волокнах была получена изотерма, приведенная выше на рис.3.82. Отметим, что наибольшая скорость поверхностного гидролиза волокон полиэфира наблюдается при концентрации, соответствующей завершению формирования первого адсорбционного слоя.

Адсорбция различного рода ПАВ на поверхности волокон из водной и неводной среды применяется также и для придания тканям и изделиям из текстильных материалов свойств гидрофобности и олеофобности.

3.10. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ζ - ПОТЕНЦИАЛ ВОЛОКОН

Как мы видели из приведенных выше данных, адсорбция дифильных веществ происходит как в результате электрических взаимодействий заряженных групп поверхности адсорбента и адсорбата, так и при специфической адсорбции, т.е. в результате проявления всех типов межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое. Было бы неразумным предпо-

лагать иной механизм для адсорбции ионизированных молекул красителей на волокне. Для примера рассмотрим некоторые экспериментальные данные, приведенные в работе [36] по адсорбции кислотных красителей волокнами найлон-6 различной кристалличностью при одновременной характеристике потенциала поверхности.

Волокна были с примерно одинаковой молекулярной массой, одинаковым числом конечных карбоксильных и аминогрупп, но с различной степенью кристалличности, получающейся в результате ориентации молекул в волокнах при вытяжке. На рис.3.83 приведена зависимость электрокинетического потенциала образцов найлона-6 с разной степенью кристалличности от pH раствора с постоянной ионной силой. Из данных этого рисунка видно, что в кислой среде заряд волокна тем выше, чем ниже степень кристалличности в результате ионизации аминогрупп в аморфной области волокон с образованием заряженных групп NH_3 на волокне.

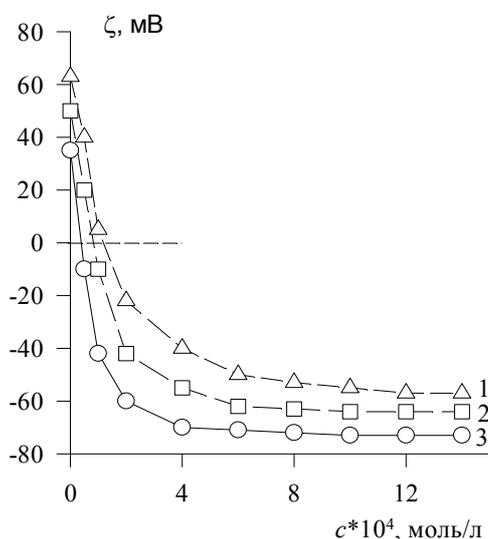


Рис. 3.83. Влияние концентрации красителя оранжевого на электрокинетический потенциал волокон полиамида. Степень кристалличности: 1 –31,1; 2 – 37,3; 3 – 39,5

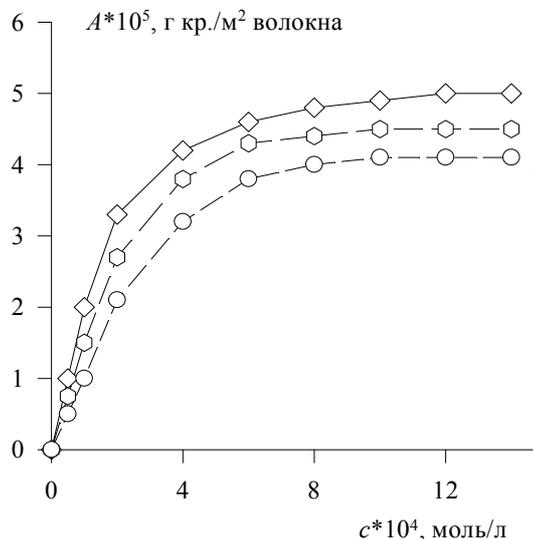


Рис. 3.84. Изотермы адсорбции красителя оранжевого на полиамидных волокнах. Номера кривых как на рис.3.83

В соответствии с этим, изоэлектрические точки при адсорбции кислотного красителя на волокне тем выше, чем выше кристалличность полимера. При адсорбции красителя изоэлектрическая точка волокна соответствует нейтрализации поверхностных групп $-NH_3^+$ волокна в результате взаимодействия с $-SO_3^-$ группами красителя. Последующее увеличение отрицательного заряда поверхности может явиться следствием только специфической сверхэквивалентной адсорбции красителей.

На рис. 3.84-3.86 приведены изотермы адсорбции и сорбции красителя волокнами, а также взаимосвязь между адсорбированными и сорбированными количествами красителя.

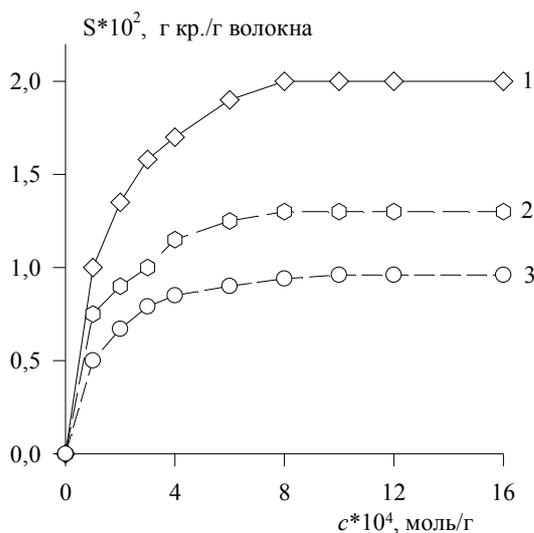


Рис. 3.85. Влияние исходной концентрации раствора на сорбцию красителя оранжевого полиамидными волокнами

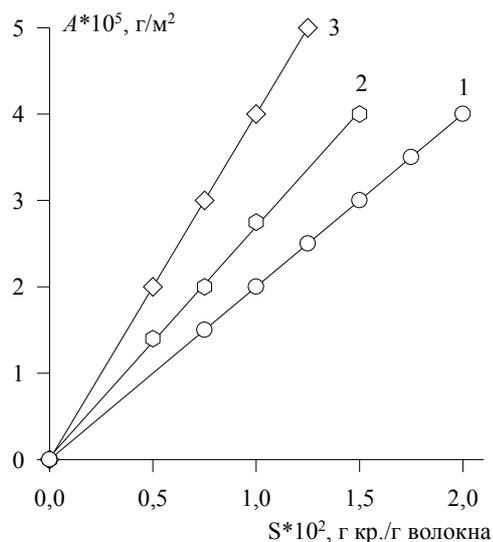


Рис. 3.86. Взаимосвязь адсорбции и сорбции красителя оранжевого полиамидными волокнами

Приближенный расчет, основанный на предпосылке о применимости для определения поверхностной плотности заряда уравнения теории Гуи-Чепмена с заменой φ_0 на ζ -потенциал; эквивалентности нейтрализации или образования при адсорбции красителя одного заряда потенциалопределяющего иона и выделение на этой основе из общего количества сорбированного красителя тех молекул (ионов), которые размещаются на поверхности волокна, изменяя его заряд, позволил рассчитать площадь молекулы красителя оранжевого в адсорбционном слое ($A_0 = 130 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 / \text{молек.}$), что вполне правдоподобно, и определить, что в поверхностном слое остается лишь ничтожная доля ($\sim 10^{-3}$) от общего количества сорбированного красителя, подавляющая часть которого распределяется внутри волокна. При этом общее число сорбированных молекул кислотного красителя ($\sim 4 \cdot 10^{-5}$ моль/г волокна) несколько ниже, чем количество концевых аминогрупп ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/г волокна) и зависит от степени кристаллического волокна. Чем ниже степень кристалличности, тем выше сорбция красителя. Это значит, что кристаллические области надмолекулярной структуры полимера в волокнах недоступны для сорбции красителей. Кроме того, не все концевые группы молекул полимера ионизированы при выбранном значении $\text{pH} \approx 3$. И, наконец, поверхность волокна при сверхэквивалентной специфической адсорбции красителя перезарядается. На основании таких расчетов определена внутренняя доступная для сорбции поверхность, составляющая $(1,5 \dots 5) \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от степени кристалличности волокна при величине внешней (удельной) поверхности $A_{\text{уд}} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, собственно адсорбция, являясь первой стадией сорбционного процесса, не сказывается существенно на общем количестве поглощенного красителя.

Но в результате сверхэквивалентной адсорбции красителя поверхность волокна перезаряжается, что будет создавать энергетический барьер последующему поглощению ионизированных молекул красителя, и изотерма сорбции достигает предела, хотя в объеме остается ещё достаточно большее число положительно заряженных групп $-\text{NH}_3^+$. Следовательно, сверхэквивалентная специфическая адсорбция в данном случае играет негативную роль.

ГЛАВА 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАВ С ПОЛИМЕРАМИ В РАСТВОРЕ. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

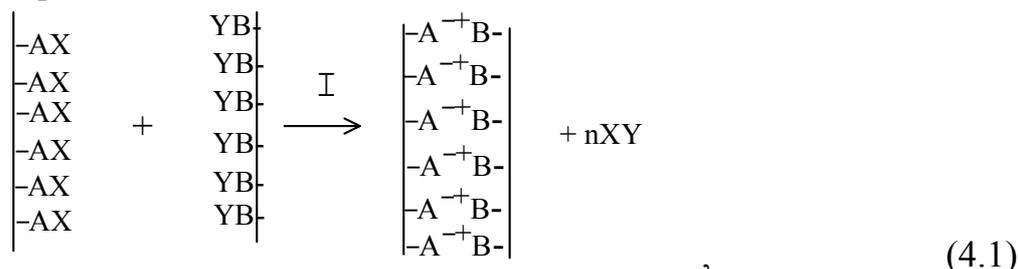
Эта глава посвящена результатам изучения комплексообразования между ионами поверхностно-активных веществ и противоположно заряженными полиэлектролитами в водных растворах. Хотя уже накоплен достаточно обширный опыт по этой проблеме, мы не ставили перед собой цели осветить весь опубликованный экспериментальный материал, ограничившись лишь теми нашими работами, которые непосредственно были связаны с текстильными материалами, проводя параллель между адсорбцией ПАВ на поверхности волокон и комплексообразованием ПАВ с полимерами в растворах.

Возрастающий интерес к физической химии полиэлектролитов обусловлен непрерывным расширением области их практического применения в качестве высокоэффективных флокулянтов, структурообразователей и стабилизаторов коллоидных дисперсий, ионообменных материалов, специфических сорбентов и т.д. Среди реакций, в которых вступают полиэлектролиты, одной из наиболее интересных является реакция между катионактивными и анионактивными полимерами (поликислотами, полиоснованиями и их солями) в водных растворах, приводящая к образованию интерполимерных солей или, как их часто называют, полиэлектролитных комплексов (ПЭК).

Заслуживает пристального внимания также образование комплексов между полимерными молекулами и поверхностно-активными веществами в водных растворах. Взаимодействие молекул или ионов ПАВ с макромолекулами в растворах во многом подобно взаимодействию их с ионными поверхностными группами волокон при адсорбции из водных растворов. Такие комплексы, изменяющие растворимость как ПАВ, так и полимерных веществ, способствуют формированию пространственных структур, что используется во многих практических приложениях, в частности, при очистке сточных вод, образовании пленок связующего при кольматации почвы, формировании пленок полимера с пролонгированным лечебным действием, формированием композиционных нитей и т.д.

Реакция между макромолекулами в растворах не имеет аналогов в химии низкомолекулярных веществ, так как её полимерный продукт - ПЭК представляет собой соединение, стабильность которого обусловлена главным образом факторами энтропийной природы. Катионо- и анионогенные макромолекулы электрически комплементарны друг другу. Поэтому взаимодействие между ними в термодинамическом аспекте вполне аналогично взаимодействию между комплементарными биополимерами, ответственному за сборку большинства биологических структур.

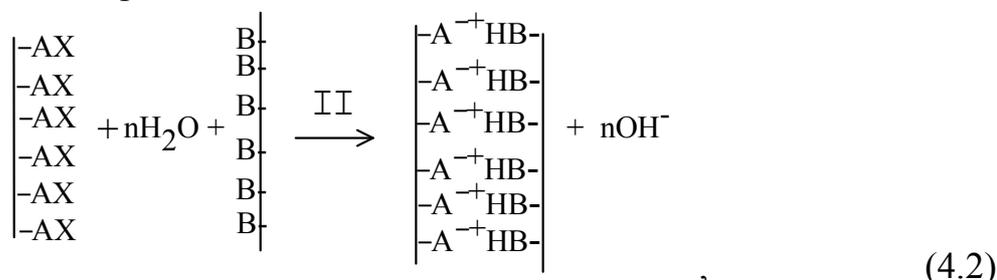
Схематично реакцию между полиэлектролитами можно изобразить следующим образом:



где $-AX$ – звено полимерной кислоты или её соли, $-BY$ – звено полимерного основания или его соли.

В результате реакции между звеньями макромолекул образуются солевые связи. Возникновение каждой такой связи сопровождается выделением в окружающую среду пары низкомолекулярных ионов. Поэтому образование комплексов можно изучать, определяя электрическую проводимость растворов.

Очевидно, что равновесие (I) можно сместить в ту или иную сторону, изменяя активности низкомолекулярных продуктов реакции. Соответственно один из методов изучения равновесия (I) основан на определении активности низкомолекулярных ионов в системе. Особенно просто это осуществить, если реакция сопровождается выделением протонов или гидроксильных ионов, что имеет место, когда один из макромолекулярных компонентов реакции представляет собой слабую поликислоту или слабое полиоснование, а второй – поликатион или полианион, соответственно:



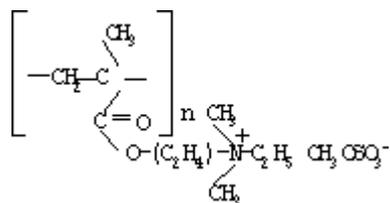
где $-A^-$ – анионная группа звена полимерной цепи, B – первичная, вторичная или третичная аминогруппа.

Если протекает реакция типа (II), то её можно изучать методом потенциометрического титрования.

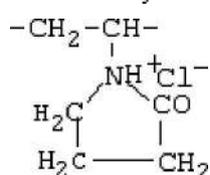
Поскольку при определенном соотношении компонентов в системе образуются нерастворимые комплексы, в результате чего резко повышается рассеяние света, то комплексообразование можно изучать и методами, основанными на поглощении или рассеянии света.

В связи с тем, что в результате образования интерполимерных комплексов часто изменяется концентрация низкомолекулярных заряженных частиц, образование таких комплексов можно изучать при измерении электрической проводимости растворов.

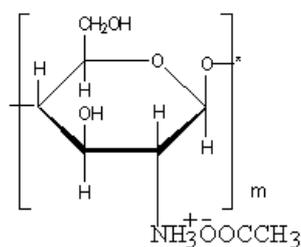
Нами в работах [1,2] было исследовано комплексообразование ПАВ со следующими полимерными веществами:



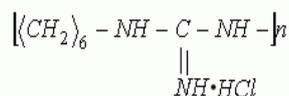
поличетвертичная соль диметиламино-этилакрилата с метилсульфатом. Обозначение - Поли-4;



Элементарное звено поливинилпирролидона (медицинского).
Обозначение ПВП



Уксуснокислый хитозан



гексаметилен гуанидина хлорид

Поверхностно-активное вещество, исследованное в работе [1] при изучении комплексообразования в системе полимер - ПАВ: додецилсульфат натрия, квалификации "коллоидно-химически чистый", (синтезирован и очищен во ВНИИПАВ), σ_{\min} - 36 мДж/м²; ККМ = 8,3 * 10⁻³ М; молекулярная масса 288,26. Температурная ордината точки Крафта 12 °С. Обозначение: ДДСН.

В работе [2] было исследовано фторсодержащее ПАВ - Неофлон 301, представляющее собой анионактивное вещество структурной формулы $R_f - \text{OSO}_3^- \text{Na}^+$, где R_f - содержит 7 групп CF_2 и одну концевую группу CF_3 .

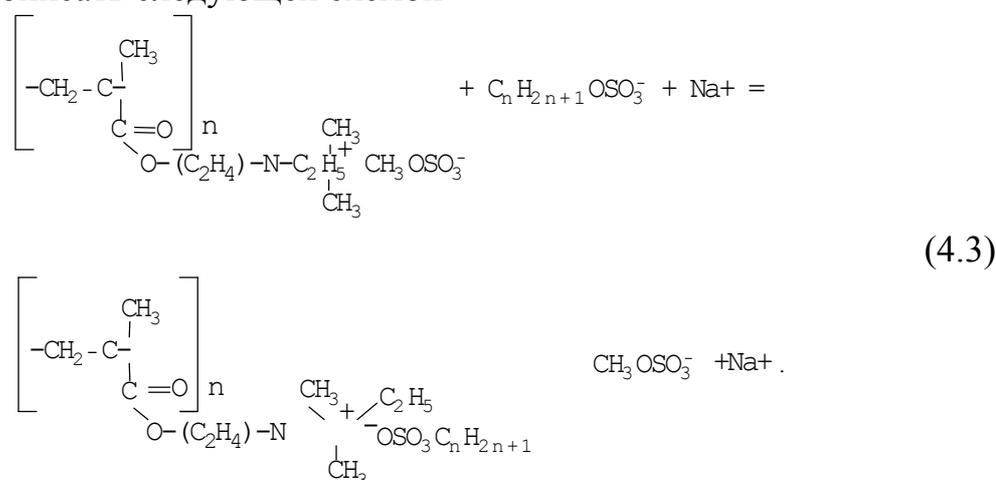
Эти исследования были направлены на выяснение механизма комплексообразования ПАВ с полимерами в растворах и адсорбционных слоях на поверхности волокон. Адсорбцию этих ПАВ на поверхности полимерных волокон мы обсудили выше.

Можно отметить, что между взаимодействием ПАВ с макромолекулами в растворе и взаимодействием их с макромолекулами на поверхности волокон, граничащих с водной средой, существует много общих закономерностей. Именно поэтому мы и решили включить результаты наших исследований по комплексообразованию ПАВ - полимер в растворах. Отметим также, что образование интерполимерных комплексов происходит во многих процессах текстильного производства, однако, такое комплексообразование играет наиболее существенную роль в процессах заключитель-

ной отделки тканей – электростатической обработке и смягчении текстильных материалов, придании им свойств гидрофобности, маслоотталкивания и т.д., а также в очистке сточных вод - при использовании флокулянтов и собирателей. В этой связи выявление закономерностей комплексообразования позволит создать научный фундамент для разработки композиций текстильно-вспомогательных веществ, с целью эффективного их использования в шлихтовании, отварке, белении, процессах заключительной отделки текстильных материалов, а также при очистке сточных вод текстильных предприятий с целью их повторного и оборотного использования на текстильных предприятиях.

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Наличие в структуре макромолекул исследованных полимеров ненасыщенных сопряженных связей и гетероатомов, поглощающих свет в УФ-области спектра, позволило для идентификации последнего обратиться к методу УФ-спектроскопии, а образование рассеивающей свет коллоидной системы в процессе комплексообразования полимер - ПАВ - к методу спектрофотометрии в видимой области. Взаимодействие Поли-4 с ДДСН можно описать следующей схемой



В результате такой реакции формируется слабо растворимое соединение, растворимость которого зависит от степени замещения низкомолекулярных анионов анионами ПАВ. При полном замещении формируется коллоидная система с размером частиц, соответствующим величине макромолекул. Такая система оказывается агрегативно неустойчивой и через определенный промежуток времени (примерно 1 час) дисперсная фаза выделяется в осадок. В этой связи, измерение оптической плотности или рассеяния света необходимо проводить через 10 минут после сливания растворов полимера и ПАВ.

На рис. 4.1 приведены спектры поглощения света комплексом Поли-4-ДДСН. Спектры были сняты для различных концентраций ДДСН и

имеют максимум поглощения в диапазоне от 47450 до 46000 см^{-1} . При увеличении концентрации ПАВ, но при постоянной концентрации раствора полимера максимум спектра поглощения света смещается в сторону меньших частот. Зависимость максимума оптической плотности в ультрафиолетовой части спектра от молярного соотношения ПАВ и элементарных звеньев полимера приведена на рис. 4.2 (кривая 1). На этом рисунке приведена также зависимость оптической плотности раствора в видимой части спектра (кривая 2). В этом случае кажущееся поглощение света связано с его рассеянием от образующихся частиц. Видно, что эти зависимости экстремальны, а максимум соответствует соотношению ПАВ/поли-4 $\sim 0,85$. Это свидетельствует о минимальной растворимости комплекса при таком соотношении компонентов.

Из приведенных данных следует, что комплекс полимер - ПАВ образуется как за счет ионного обмена, так и специфического взаимодействия компонентов. Именно поэтому соотношение компонентов, которому соответствует максимум на зависимости оптической плотности, отличается от единицы.

Очевидно, что в других системах, в частности в растворах полимерных веществ в смесях с неионогенными ПАВ, специфическое взаимодействие будет играть основную роль в формировании комплексов. Существует ряд публикаций, подтверждающих образование комплексов полимер - НПАВ [3] именно в результате проявления специфического межмолекулярного взаимодействия.

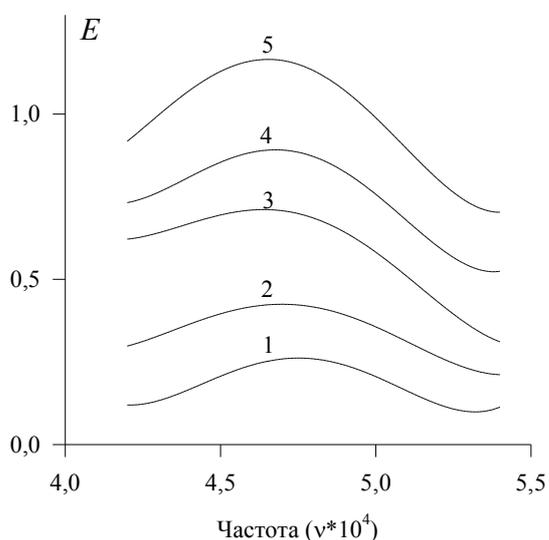


Рис. 4.1. Спектры поглощения света комплексами поли-4-ДДСН. Концентрация полимера 0,1 г/л. Концентрация ДДСН $\text{с} \cdot 10^4$: 1-1,24; 2-1,37; 3-6,20; 4-2,15; 5 - 4,6 моль/л

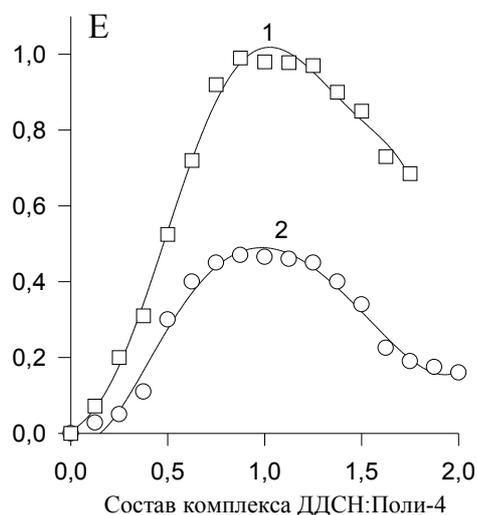


Рис.4.2. Влияние соотношения компонентов в комплексе на максимальную оптическую плотность растворов в ультрафиолетовой (1) и видимой (2) частях спектра

На рис. 4.3 показана схема строения комплекса катионактивный полимер - анионактивное ПАВ при неполной нейтрализации ионных групп полимера (*а*), при нейтрализации всех ионных групп (*б*) ионами ПАВ и при избытке ПАВ (*в*).

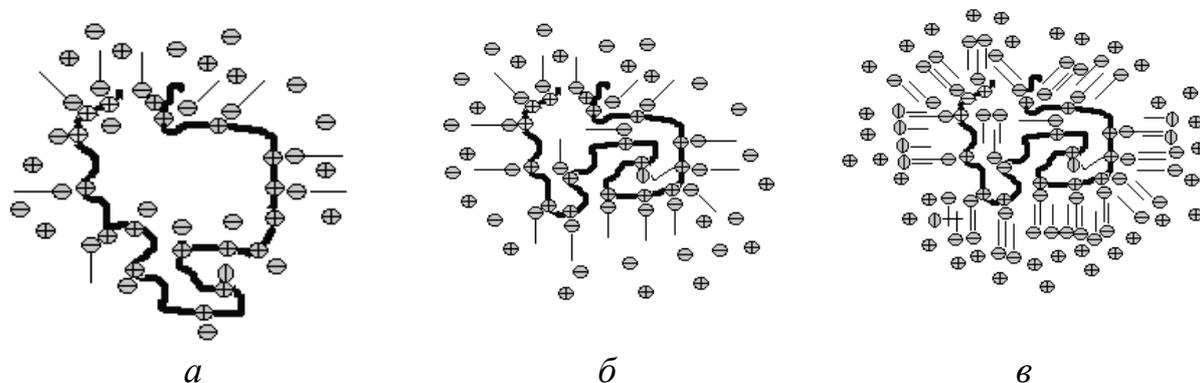


Рис.4.3. Схема интерполимерного комплекса катионактивный полимер - анионактивное ПАВ

В случае неполной нейтрализации ионогенных групп полимера агрегативная устойчивость определяется остаточным количеством ионных групп макромолекулы. Чем меньше остается свободных ионных групп, тем менее агрегативно устойчива система. При полной нейтрализации ионных групп полимера ионами ПАВ образуется гидрофобный комплекс, который совершенно не обладает агрегативной устойчивостью.

Любое столкновение таких комплексов приводит к их агрегации и последующему выпадению в осадок. Избыточное количество ПАВ, добавленного в раствор полимера, приводит к формированию агрегативно устойчивой системы. Её устойчивость будет определяться именно тем избытком ПАВ, который превышает необходимое для нейтрализации зарядов макромолекулы количество.

В результате избытка ПАВ образуется смешанная мицеллярно-макромолекулярная структура, подобная той, которая возникает при соли-би-лизации. Особенно это проявилось при исследовании растворов уксуснокислого хитозана и неофлона.

Зависимость оптической плотности этих растворов от соотношения компонентов приведена на рис.4.4. Характер этой зависимости совершенно отличается от приведенных выше. Связано это с тем, что хитозан является необычайно гидрофобным веществами растворимость его прекращается при нейтрализации катионных групп.

Можно видеть, что минимум оптической плотности растворов соответствует соотношению 1 ион ПАВ – 1 элементарное звено хитозана; именно при таком соотношении формируется незаряженный комплекс, выделяющийся из раствора.

При соотношениях меньших 1/1 формируется положительно заряженный комплекс, а при больших 1/1 образуется комплекс, заряженный отрица-

тельно. Схема строения интерполимерных комплексов хитозан / фторон-301 в зависимости от соотношения компонентов показана на рис. 4.4.

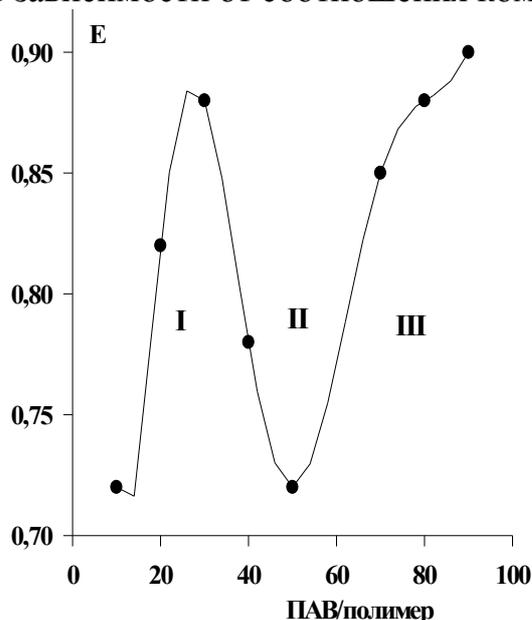


Рис. 4.4. Влияние соотношения компонентов ПАВ/э.зв. полимера на оптическую плотность растворов интерполимерных комплексов неофлон 301/хитозан. Время формирования комплексов 40 мин

При использовании хитозана в качестве полимерной матрицы по мере формирования комплексов, несущих положительный остаточный заряд (зона I), или отрицательный наведенный (зона III), комплексы агрегативно устойчивы и не выделяются из растворов. Нейтральные комплексы (зона II) слипаются в агрегаты и могут выпадать из раствора. Это связано с высокой гидрофобностью самого нейтрального хитозана. Поэтому комплексы ПАВ-хитозан обладают необычайно высокой адсорбционной способностью и активно осаждаются на поверхности волокон тканей.

4.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕР - ПАВ

Исследование комплексообразования катионной формы водорастворимых полимеров с анионоактивным ПАВ и расчет глубины количественного связывания ПАВ проводили методом потенциометрического титрования. В качестве среды использовали воду и водные растворы хлорида натрия, концентрацией 0,1 и 0,01 моль/л. Определяли также максимальную способность полимера связывать ПАВ.

Потенциометрический метод изучения комплексообразования в бинарных растворах полимер - ПАВ основан на способности полимерных молекул связывать ионы водорода при снижении рН и высвобождении их при увеличении рН. В таком случае происходит связывание гидроксильных ионов при нейтрализации выделенных полимером ионов водорода.

Титрование растворов полимеров и бинарных растворов полимер - ПАВ проводили растворами соляной кислоты (0,01 М) или гидроксида натрия (0,01 и 0,01 М).

Измерение величины рН проводили на рН -метре при использовании в качестве индикаторного электрода стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный. По экспериментальным данным строили интегральные кривые титрования. Методики приготовления растворов полимеров и комплексов с ПАВ предварительно тщательно отрабатывались с целью унифицирования подхода к количественному определению взаимодействия в интерполимерных комплексах.

Возможность количественного определения глубины связывания проводили методом, основанном на свойстве полимеров связывать ионы водорода при понижении значения рН и высвобождать - при увеличении рН, в последнем случае происходит связывание гидроксильных ионов для нейтрализации выделяемых полимером ионов водорода. На рис. 4.5 приведены кривые титрования растворов Поли-4 и его комплексов с ДДСН при постоянной концентрации полимера и изменении концентрации ПАВ. Титранты - 0,0104 М NaOH; 0,0119 М HCl. Видно, что растворы полимера без добавок и с добавками ПАВ имеют кислую реакцию, а кривые титрования имеют симметричный вид относительно точки эквивалентности, рН в точке эквивалентности совпадает с точкой нейтральности. Изменение рН вблизи точки эквивалентности довольно резкое, величина скачка составляет 4 единицы рН. Вторым полимером, с которым проводили исследование образования комплекса с ДДСН - поливинилпирролидон (ПВП), формула которого приведена выше. На рис. 4.6 приведены кривые титрования растворов ПВП и его комплекса с ДДСН. резкое, кривые имеют два скачка (от рН 5 до 7,05 и от рН 7,10 до 10,25). Из этого рисунка видно, что кривые не симметричны относительно точки эквивалентности, изменение рН вблизи точки эквивалентности не резкое, кривые имеют два скачка (от рН 5 до 7,05 и от рН 7,10 до 10,25).

В табл. 4.1 приведены величины, соответствующие количеству ионов водорода в растворах Поли-4, рассчитанные из значений рН в трех характерных точках кривой титрования гидроксидом натрия: рН₀ - начало титрования, рН_{пн} - потенциал полунейтрализации, где рН_{пн} = рК_{дисс} и рН_{т.э.}.

Таблица 4.1

Изменение содержания ионов [H⁺] в процессе потенциометрического титрования растворов поли-4

Состав раствора	Содержание ионов водорода [H ⁺] при (моль/л ³)		
	рН ₀ [H ⁺]	рН _{пн} = рК _д	рН _{т.э.}
Поли-4* (в водн.)	9,8·10 ⁻⁴	2,90·10 ⁻⁴	1,12·10 ⁻⁷
Поли-4 + 0,1 NaCl *	3,4·10 ⁻⁴	2,85·10 ⁻⁴	0,50·10 ⁻⁷
Поли-4 + ДДСН **	4,2·10 ⁻⁴	1,48·10 ⁻⁴	1,21·10 ⁻⁷

* число измерений, n = 6; ** n = 9.

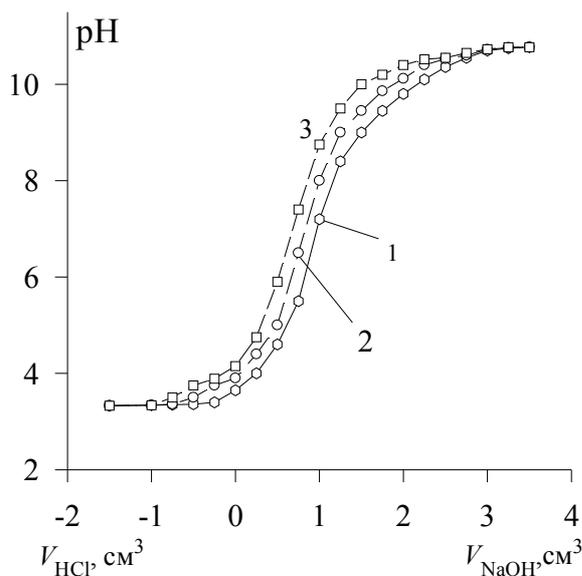


Рис. 4.5. Потенциометрические кривые титрования растворов полимера (поли-4). $c_{\text{п}} = 1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л³. Концентрация ДДСН: 1 - 0; 2 - 0,06; 3 - $0,12 \cdot 10^{-4}$ моль/л³

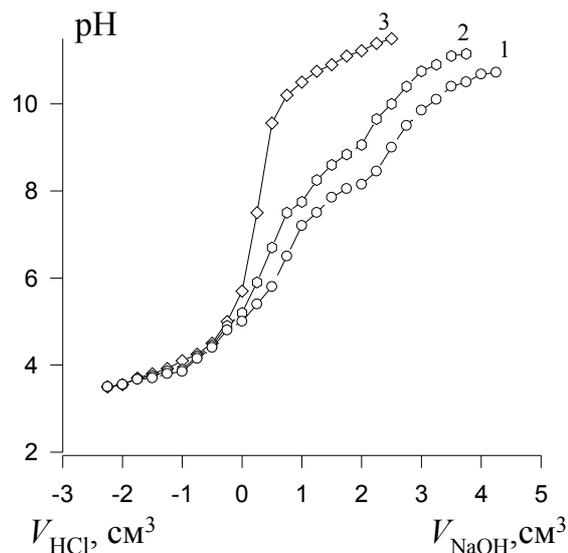


Рис. 4.6. Потенциометрические кривые титрования растворов ПВП. $c_{\text{п}} = 2,78 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. 1 - полимер в водном растворе, 2 - полимер в растворе 0,1 н NaCl, 3 - полимер в растворе ДДСН. $C_{\text{ддсн}} = 3,38 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Из данных табл. 4.1 следует, что полимер Поли-4 представляет собой слабую поликислоту с константой диссоциации, равной $K_{\text{д}} = 2,9 \cdot 10^{-4}$, константа диссоциации комплекса составляет $K_{\text{д}} = 1,48 \cdot 10^{-4}$. Видно, что количество диссоциирующих групп в комплексе при выбранной концентрации ПАВ вдвое ниже, чем в макромолекулах исследованного полимера. Диссоциация полимера в солевом растворе протекает аналогично водному раствору.

Кривые титрования комплекса ПВП - ДДСН также не симметричны относительно точки эквивалентности, но имеют один скачок. В табл. 4.2 представлены результаты обработки характерных точек кривых.

Таблица 4.2

Изменение содержания ионов водорода в процессе потенциометрического титрования растворов ПВП

Состав раствора	Содержание ионов водорода $[H^+]$ при (моль/л)					
	Первый скачок pH			Второй скачок pH		
	pH_0	$pH_{\text{пн}}$	$pH_{\text{т.э.}}$	pH_0	$pH_{\text{пн}}$	$pH_{\text{т.э.}}$
ПВП водный *	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
ПВП+0,01 NaCl	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
ПВП-ДДСН**	—	—	—	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

* - число измерений, $n = 6$; ** $n = 9$.

Из данных табл. 4.2 и кривых титрования растворов ПВП следует, что ПВП в воде и растворе 0,01 н. NaCl диссоциирует в две ступени: $K_{д1} = 2,62 \cdot 10^{-6}$ и $K_{д2} = 2,7 \cdot 10^{-8}$ (в водных растворах) и $K_{д1} = 8,34 \cdot 10^{-6}$, $K_{д2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ (для солевых растворов). Содержание ионов водорода при диссоциации ПВП увеличивается в 4 раза с изменением ионной силы раствора (по первой ступени) и на порядок в комплексе.

4.3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕР – ПАВ

Готовили растворы смесей полимера (поли-4) и ПАВ - ДДСН таким образом, чтобы при изменении их состава суммарная массовая концентрация оставалась постоянной. Измерение электрического сопротивления проводили на кондуктометре. Найденные значения электрического сопротивления использовали для расчета удельной электрической проводимости растворов. Полученные значения приведены на рис. 4.7.

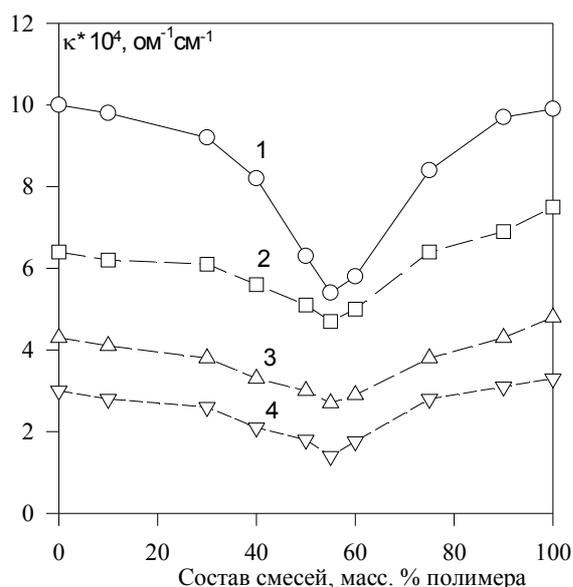


Рис. 4.7. Влияние состава комплекса на электрическую проводимость растворов ПАВ-полимер. Массовая концентрация раствора, кг/м^3 : 1-2,3; 2-1,15; 3- 0,57; 4-0,28

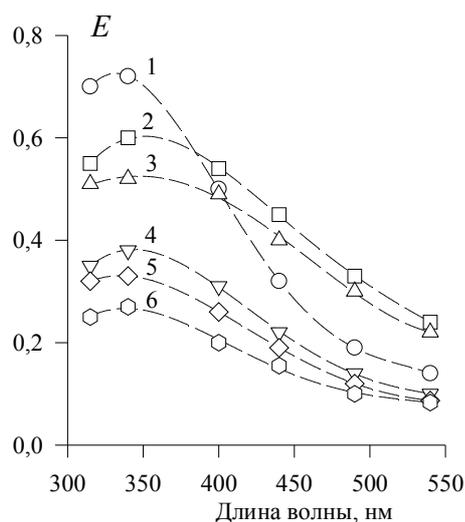


Рис. 4.8. Влияние концентрации поли-4 на оптическую плотность сточной воды. Концентрация полимера, кг/м^3 : 1-0; 2-0,25; 3-0,125; 4- 0,05; 5- 0,025; 6-0,005

Из приведенных на этом рисунке данных видно, что, независимо от общей массовой концентрации растворенных веществ, все зависимости имеют минимум при одном и том же массовом соотношении компонентов. Это свидетельствует о примерном постоянстве состава интерполимерного комплекса, вне зависимости от концентрации растворов. Так же, как в случае изменения оптической плотности растворов смесей поли-4 - ПАВ это соотношение составляет примерно 55 масс. % полимера и 45 масс. % ПАВ.

Следовательно, при очистке сточной воды от ПАВ для повышения степени удаления анионоактивных веществ необходимо вводить столько полимерного комплексообразователя (по массе), сколько присутствует ПАВ в сточной воде. Именно в этом случае будет наблюдаться наиболее высокая степень удаления ПАВ из сточной воды. К сожалению, такой метод не позволяет повысить удаляемость неионогенных веществ из сточных вод. Поэтому для их удаления необходимо использовать методы выпенивания и адсорбции на твердых адсорбентах или биохимический метод.

4.4. ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА УДАЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНОЙ ВОДЫ

Результаты нашего исследования, посвященного повышению степени очистки сточной воды текстильного производства были описаны в нашей работе [4]. Сточную воду разбавляли дистиллированной до такой степени, чтобы ее оптическая плотность не превышала 1. Затем в разбавленную сточную воду добавляли растворы полимера (поли-4), выдерживали в течение 0,5 часа и измеряли оптическую плотность на длине волны, соответствующей положению максимума поглощения света красителями, присутствующими в ней. Спектры поглощения света сточной водой в присутствии различного количества полимерного комплексообразователя приведены на рис. 4.1, а на рис. 4.8 – зависимости оптической плотности при максимуме поглощения света сточной водой от концентрации полимера-комплексообразователя для двух различных образцов сточной воды.

Из приведенных на этих рисунках данных видно, что в присутствии полимера оптическая плотность раствора снижается, что свидетельствует о выделении красителей, особенно активных, в виде комплексов с полимером. Можно также отметить, что зависимость снижения оптической плотности сточной воды от концентрации полимера проходит через минимум при концентрации комплексообразователя примерно $2 \cdot 10^{-3}$ г/л. Следовательно, это и будет та оптимальная концентрация комплексообразователя, которую следует использовать для повышения степени удаления красителей из сточной воды. Расчет показал, что с помощью комплексообразователя можно повысить степень удаления красителей более чем в два раза.

Присутствие анионоактивных ПАВ в сточной воде приводит к некоторому повышению количества полимера, необходимого для эффективного удаления красителей, поскольку полимер будет частично расходоваться на связывание анионоактивного ПАВ.

ГЛАВА 5. АДсорбция и фитотоксичность растворов и сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества

В предыдущей главе отмечалось, что в сточной воде многих предприятий, в бытовых сточных водах всегда содержится некоторое количество поверхностно-активных веществ, компонентов СМС, текстильно-вспомогательных веществ, технических моющих средств или специальных технологических растворов. Как правило, концентрация этих веществ существенно превышает предельно-допустимые концентрации, которые допускаются при сбросе стоков в городские очистные сооружения. Поэтому требуется создавать локальные очистные сооружения на предприятиях, что повышает себестоимость продукции предприятий и, как следствие этого, очистные локальные сооружения часто просто отсутствуют. В результате чего в стоки попадает большое количество ПАВ, которые не могут полностью быть удалены и переходят в открытые водоемы, где оказывают негативное влияние на гидросферу и фитосферу. Фитотоксическое действие поверхностно-активных веществ экспериментально было установлено на объектах гидросферы в работе [1]. Поэтому требуется по возможности предотвращать попадание ПАВ в организмы как человека, так и животного мира и растений. В тоже время, в повседневной жизни, когда белье или одежду сдают на стирку в прачечную, то вместе с чистыми текстильными изделиями домой приносят некоторое, порой достаточно значительное количество адсорбированных синтетических моющих средств, в основном неионогенных, в качестве которых в СМС включают чаще всего оксиэтилированный нонилфенол. Мы утверждаем это на том основании, что по технологическому регламенту на промышленных прачечных полагается проводить три полоскания стиранного белья чистой водой. За эту стадию стирки (полоскание) практически все анионоактивные вещества переходят из волокон в воду, но только примерно третья часть неионогенных [2]. Особенно это касается химической чистки, поскольку адсорбция ПАВ из неводной среды оказывается неравновесной и необратимой [3], в связи с тем, что ткани представляют собой капиллярно-пористую структуру [4], в порах которой могут концентрироваться молекулы ПАВ [5]. Из смеси ПАВ, входящей в состав синтетических моющих средств, в большем количестве адсорбируется неионогенное вещество [6,7,8], причем в результате его адсорбции из щелочной среды повышается гидрофильность поверхности волокон, что, конечно, положительно сказывается на гигиенических свойствах тканей, но чревато выделением молекул неионогенных ПАВ из волокон на кожу человека в результате десорбции и миграции по капиллярам [9] на поверхность волокон ткани. Все эти закономерности характерны и при домашней стирке в бытовых стиральных машинах.

Ранее было найдено [10], что на образцах бязи после стирки содержится до 0,19 мг/см² АПАВ, а на кожаной ткани после влажной очистки - до 1,2 мг/см², что свидетельствует о значительном превышении концентрации АПАВ на изделиях после их обработки при стирке и влажной чистке. Соответствующий норматив в России составляет 0,05 мг/см² поверхности изделия.

Поэтому, организм человека, контактируя с постельным бельем или другими текстильными изделиями получает поверхностно-активные вещества, компоненты моющих средств в результате их миграции из волокон текстильных материалов и пенетрации через кожу.

В этой связи нами было проведено токсикологическое исследование модельных растворов различных ПАВ, с целью определения их возможного негативного воздействия на окружающую среду. Определяли влияние концентрации растворов ПАВ на проращивание зерен пшеницы по методике МР 2.1.7.2297-07 [11]. Как установил В.В.Бочаров [12], предельно допустимую концентрацию ПАВ в растворах можно инструментально определить по величине концентрации, при которой происходит насыщение адсорбционного слоя на поверхности водного раствора. Именно при этой концентрации максимально заполняется адсорбционный слой на поверхности мембран клеток живых организмов и начинается формирование мицелл в растворе.

Здесь хотелось бы остановиться на результатах исследований мембранного разделения растворов ПАВ, проведенных В.М.Саенко в 80-х годах прошлого столетия [12-14].

Исследовалось влияние концентрации растворов ПАВ на селективность мембран (φ) и их производительность (проницаемость) (G). Селективность мембран рассчитывается как

$$\varphi = \left(1 - \frac{C_n}{C_p}\right) \cdot 100, \% , \quad (5.1)$$

где φ – селективность мембраны, C_p , C_n – концентрация ПАВ в растворе и пермеате.

Если величина φ растет, то это значит, что концентрация ПАВ в пермеате убывает, т.е. количество прошедшего через мембрану вещества снижается в результате изменения характеристик мембраны при адсорбции ПАВ в порах.

На рис.5.1 приведены результаты исследования мембранного разделения растворов анионоактивного ПАВ Некаля-НФ и неионогенного ПАВ ОП-10. Аналогичные результаты были получены для других ПАВ различных классов [12].

Можно видеть из данных рис.5.1, что при увеличении концентрации раствора ПАВ первоначально селективность мембраны снижается, т.е рас-

тет концентрация в пермеате, что закономерно, поскольку растет градиент концентрации ПАВ, который является одной из главных движущих сил разделения раствора на компоненты при мембранных технологиях. Но по мере формирования адсорбционного слоя ПАВ на поверхности пор в мембране коэффициент селективности начинает расти, что при увеличении концентрации раствора выглядит странным, но это связано с завершением структуры адсорбционного слоя, который способен приводить к гидрофобизации поверхности, уменьшать размер пор и, следовательно, подавлять диффузию как ПАВ, так и других веществ через поры мембраны из раствора в пермеат.

Можно видеть также, что характер зависимости производительности мембраны идентичен таковой для поверхностного натяжения растворов, что позволяет заключить, что производительность мембраны зависит от адсорбции ПАВ в порах. Действительно, до насыщения адсорбционного слоя производительность изменяется незначительно. А после насыщения адсорбционного слоя резко снижается и при концентрации, примерно соответствующей ККМ становится постоянной.

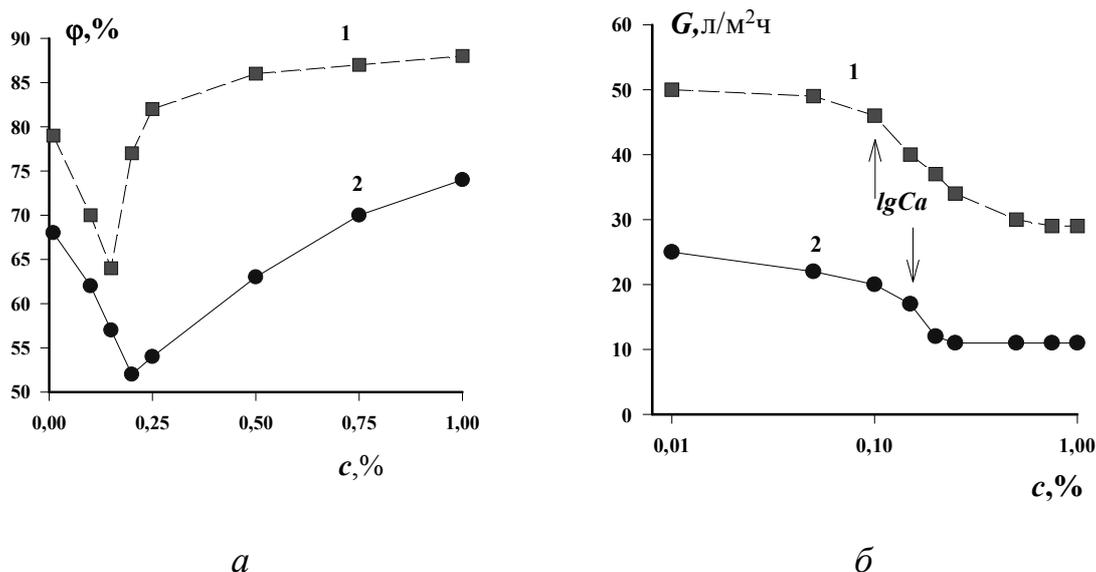


Рис.5.1. Влияние концентрации растворов ПАВ на селективность (φ) и производительность (G) мембраны УФ-582 при обратноосмотическом разделении раствора при давлении $P=3$ МПа и числе оборотов мешалки $n= 300$. ПАВ: 1 – некаль-НФ, 2 – ОП-10

Это говорит о том, что адсорбция преобладает над мицеллообразованием и через мембрану проходит молекулярный раствор ПАВ с постоянной концентрацией, а мицеллы служат как бы источником (резервуаром) молекул, распадаясь в результате уменьшения концентрации растворов при адсорбции на поверхности пор мембраны и миграции по их поверхности по направлению градиента концентрации. Селективность мембраны имеет ярко выраженный минимум концентрации, примерно соответст-

вующей ККМ исследованных ПАВ, т.е. в той же области концентраций, при которых происходит завершение структуры адсорбционного слоя в порах мембраны.

Таким образом, становится очевидным, что в результате адсорбции ПАВ в порах мембран изменяется характер их обмена с окружающим раствором, уменьшается проницаемость мембран, а также ухудшается проникновение других растворенных веществ через мембрану в присутствии ПАВ [12].

Такие результаты позволили сделать предположение, что ПАВ, изменяя проницаемость мембран, в результате гидрофобизации поверхности (особенно в присутствии катионактивных веществ и НПАВ в слабокислой среде), образования или изменения структуры двойного электрического слоя и уменьшения размера пор в мембранах клеток живых организмов, способны оказывать негативное влияние на их развитие. Такое предположение было подтверждено результатами исследований С.А.Остроумова [1].

Поскольку именно процесс адсорбции является причиной неспецифического токсического действия ПАВ, то можно подобрать такие количественные критерии аппаратурного определения поверхностных свойств ПАВ, которые значительно легче позволят находить концентрационные параметры токсичности ПАВ [15].

Коэффициент распределения ПАВ между адсорбционным слоем и равновесным раствором [16]

$$K = \Gamma_i / c_i, \quad (5.2)$$

где Γ_i – адсорбция, c_i – равновесная концентрация i -того компонента раствора ПАВ.

При малых концентрациях коэффициент распределения остается постоянным до тех пор, пока величина адсорбции не становится постоянной, достигая предела, при увеличении равновесной концентрации. Тогда константа распределения будет уменьшаться с увеличением концентрации раствора (адсорбция постоянна, а концентрация растет) [15].

Поскольку неспецифическое токсическое действие ПАВ зависит от их адсорбции на поверхности мембран клеток, то при снижении коэффициента распределения, но при постоянстве величины адсорбции, неспецифическое токсическое действие должно увеличиваться с увеличением концентрации раствора, оставаясь постоянным до той точки (на изотерме зависимости коэффициента распределения от концентрации) при которой завершается постоянство коэффициента распределения. Это та концентрация, при которой на изотерме поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах зависимость (кривая) выходит на линейный участок (концентрация c_a) [17]. На рис.5.2 показана зависимость длины проростков пшеницы (корешки) от концентрации раствора ПАВ, который использо-

вался в качестве среды. Каждая экспериментальная точка на этой зависимости – это среднее значение из 25 измерений [15]. Поскольку погрешность определения среднего значения составляет 10-15 %, то экспериментальные зависимости обрабатывались статистически на ПЭВМ и результаты расчета в виде зависимости (2) от концентрации раствора также приведены на этом графике.

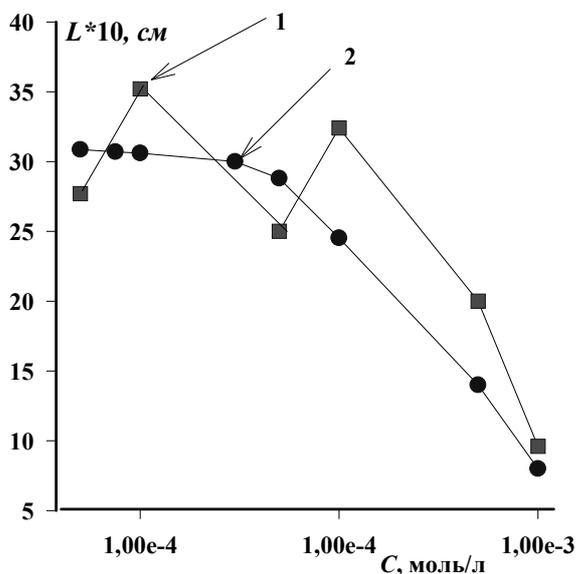


Рис. 5.2. Зависимость длины проростков пшеницы (корешки) от концентрации раствора DDSNa. 1 – экспериментальные данные, 2 – данные, рассчитанные после статистической обработки эксперимента

На рис. 5.3 показан пример зависимости коэффициента распределения от равновесной концентрации раствора ПАВ, а также приведена зависимость длины проростков пшеницы от концентрации растворов. Можно видеть, что эти зависимости практически идентичны по форме. При достижении концентрации растворов c_a происходит резкое уменьшение длины проростков, что можно объяснить завершением заполнения адсорбционных слоев на поверхности пор в мембранах клеток. Следовательно, можно считать эту концентрацию растворов как предельно допустимую (ПДК).

Влияние концентрации растворов DDSNa на поверхностное натяжение (1) и длину проростков пшеницы (2) показано на рис 5.4.

Такие же результаты были получены нами для фторсодержащего ПАВ Неофлон 301, для которого C_a составляет 10^{-4} моль/л, в то время как ЛД₅₀, найденное по пероральному введению препарата белым мышам составляет ~ 19 г/кг [18 _Елеев на химии фтора], что позволяет отнести это вещество к классу безопасных для теплокровных, но оно, как мы видим, обладает неспецифической токсичностью для растений.

И ещё, что хотелось бы отметить, это тот факт, что токсическое действие сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества, проявляется при существенно меньших концентрациях [19-21], нежели у растворов индивидуальных ПАВ.

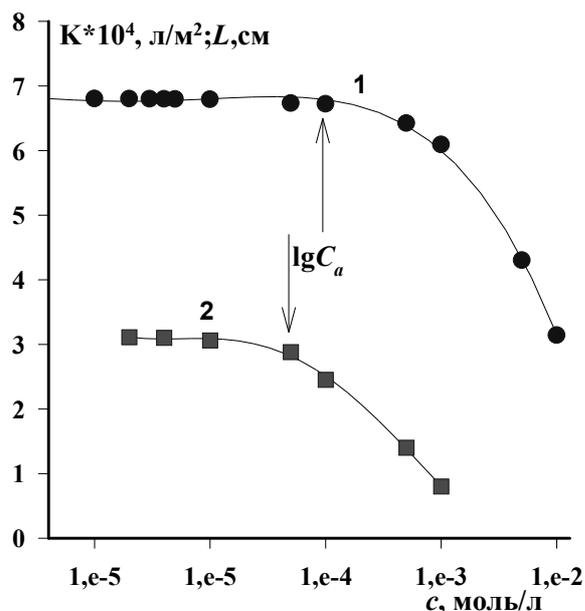


Рис. 5.3. Зависимость коэффициента распределения (1) и длины проростков (2) от концентрации растворов DDSNa

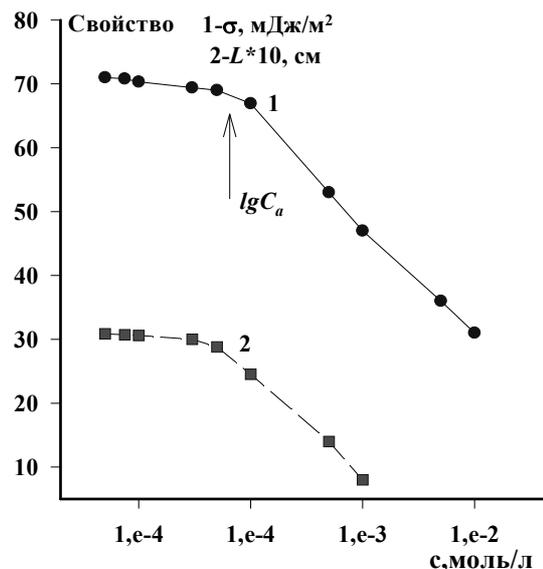


Рис. 5.4. Влияние концентрации растворов DDSNa на поверхностное натяжение (1) и длину проростков пшеницы (2)

Это связано, как нам кажется с проявлением синергизма, поскольку моющие средства содержат смеси анионоактивных и неионогенных ПАВ в наиболее оптимальном для моющего действия соотношении. Конечно, эти соотношения при переходе в сточные воды после осуществления моющего процесса нарушаются [2], но присутствие различных по природе ПАВ в сточных водах способно вызывать явление синергизма. Наши многочисленные исследования этого явления [22-24] показывают, что адсорбция на различных поверхностях раздела фаз является синергетическим свойством от состава смеси ПАВ, различных по химической природе.

Становится очевидным, что синергетически изменяется не только величина адсорбции, но и свойства самой поверхности, например, электрокинетический потенциал, что видно, например, из данных, приведенных выше. Поэтому, смеси ПАВ также должны оказывать синергетическое влияние на их токсичность, что и подтверждают данные, приведенные на рис.5.5, где показано влияние состава смеси ПАВ на длину проростков (корешков) за семь дней экспозиции. Такие же результаты были получены и для смесей неионогенных ПАВ с анионоактивными [25].

И, наконец, в заключение этой главы хотелось бы отметить, что практически все, или по крайней мере, большинство технологий очистки сточных вод так или иначе связаны с процессом адсорбции загрязнений, среди которых значительная часть это поверхностно-активные вещества. При пенной флотации происходит адсорбция ПАВ на поверхности газовых пузырьков, при флокуляции формируются комплексы полимер-ПАВ, которые затем адсорбируются на твердых адсорбентах, при адсорбционной

очистке само название процесса указывает на адсорбцию ПАВ на различных твердых адсорбентах.

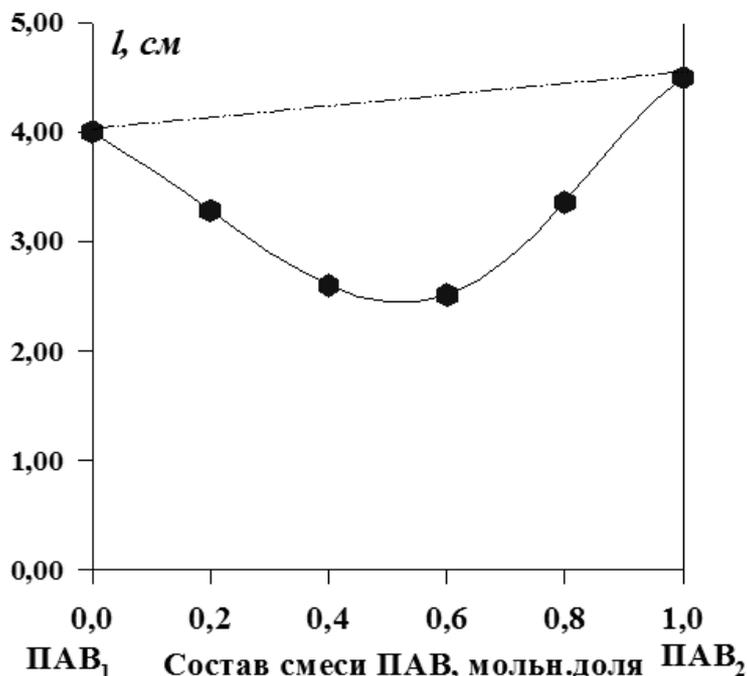


Рис. 5.5. Влияние состава смесей ПАВ на фитотоксическое действие смесей ПАВ. Каждая точка - это среднее из 25 измерений. ПАВ₁-ДДСNa, ПАВ₂- Неофлон 301

При экстракции ПАВ, прежде чем перейти в органическую фазу из водного раствора будут адсорбироваться на межфазовой поверхности. Даже в процессе биохимической очистки происходит адсорбция на хлопках активного ила. А потому знание закономерностей процесса адсорбции позволяет более целенаправленно проводить разработку технологий очистки сточных вод и многие другие технологические процессы. Теоретическому обоснованию процессов охраны окружающей среды посвящена наша работа [26].

ЛИТЕРАТУРА

ЛИТЕРАТУРА К ВВЕДЕНИЮ

1. *Когановский А.М., Клименко Н.А.* Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев. Нукова думка. 1978.
2. *Нечаев Е.А.* Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков, Висша школа. 1989. – 44 с.
3. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение.-2-е изд., переработанное и доп. – Л.: Химия, 1981.–304 с.
4. *Агеев А.А., Волков В.А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов. – М.: Совьяж Бево, 2004. – 465 с.
5. *Волков В.А., Сучков В.В., Кузнецова А.М.* Неионогенные поверхностно-активные вещества. Физико-химические основы синтеза и свойства. – М.: НИИТЭХим. 1977. –86 с.
6. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. Пер. с нем./ под ред. Н.Н.Лебедева. Изд. 2-е. – М.: Химия, с.101.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1

1. *Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М.* Курс общей физики. Механика и молекулярная физика.– М.: Наука, 1965.– 384 с., ил.
2. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. – М.: ОООТид «Альянс», 2004.– 464 с.
3. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз.– М.: Мир. 1984.– 269 с., ил.
4. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость.– М.: Мир, 1984.– 306 с., ил.
5. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л., Изд. ЛГУ, 1960.–179 с.
6. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.: – Л., Гостехиздат, 1950.
7. *Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики.т. 1. ОНТИ, 1936.
8. *Bakker C.* Kapillarität und Oberflächenspannung. Handb.derexper. Phys. Bd. VI. Leipzig, Wien – Harms, 1928.
9. Verschaffelt. Acad. Roy. Belgique, Bull. classe sci.,1936, v. 22, p. 373, 390, 402 .
10. *Guggenheim E. A.* Trans. FaradaySoc., 1940, v. 36, p. 397.

11. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967.
12. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики.– М.: Химия, 1970.– 440 с.
13. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов: Учебное пособие.– М.: Едиториал УРСС, 2003.– 248 с.
14. *Русанов А.И.* 100 лет теории капиллярности Гиббса. В кн.: Современная теория капиллярности: к 100-летию теории капиллярности Гиббса/Под ред. проф. А.И. Русанова (СССР) и проф. Ф.Ч. Гудрича (США) – Л.: Химия, 1980. – 344 с.
15. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ./Под ред. Г Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с., ил.
16. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Parts 1,2, Benjamin, New York, 1963/1964.
17. *Гугенгейм Э.* Современная термодинамика. Пер. с англ. – М.: Госхимиздат, 1941.
18. *Фаулер Р., Гугенгейм Э.* Статистическая термодинамика. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1949.
19. *Guggenheim E.A.* Thermodynamics, 5 th ed., North Holland, Amsterdam, 1967, p. 47.
20. *Волков В.А., Щукина Е.Л.* Задачи и расчеты по коллоидной химии. – М.: Совьяж Бево, 2006. – 295 с.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

1. *Плетнев М.Ю.* Косметико-гигиенические моющие средства.– М.: Химия, 1990. – С.96.
2. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ.– СПб.: Химия, 1992. – С.22.
3. *Булушев Б.В., Волков В.А., Щукина Е.Л.* Применение биологически мягких поверхностно-активных веществ для смачивания текстильных материалов. Сообщение 1. Взаимосвязь биологического разрушения со структурой молекул ПАВ. В сб. трудов конф. «Современные проблемы органической химии, экологии и биотехнологии» Т. 2, ч. 1. «Экология и рациональное природопользование». Луга, КГУ. 2001. – С. 42-43.
4. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. Пер. с нем./ под ред. Н.Н.Лебедева. Изд. 2-е. –М.: Химия, с.101.
5. *Волков В.А., Сучков В.В.* Сульфатированные неионогенные поверхностно-активные вещества. – М.: НИИТЭХим, 1976. – 67 с.
6. *Шароварников А.Ф., Волков В.А., Фролова Е.Ю.* Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение смесей амидов перфторированных кислот с алкиларилсульфонатами, как критерий пенообразующей способности. В сб тез докл. IV Всесоюзн. конф. «Получение и применение пен», Белгород, 1989. – С.43.

7. Плетнев М.Ю., Ремизов Ю.В., Фролов Ю.Г. В сб. Тез.докл. VI всесоюзной конф. по ПАВ и сырью для их производства. Волгодонск. Роступриздат.1984. –214 с.
8. Волков В.А., Сучков В.В. Неионогенные ПАВ. Физико-химические основы синтеза, очистка и анализ. – М.: НИИТЭхим. 1978. –98 с.
9. Волков В.А. Термодинамика гидратации неионогенных ПАВ Коллоидн. ж. 1975. – Т.37. – С. 941.
10. Луканин И.А., Агеев А.А., Волков В.А. Термодинамические параметры сорбции неионогенного ПАВ на границе воздух-водный раствор. В сб. Проблемы химической чистки и крашения одежды. Науч. тр. ЦНИИбыт 1987. – С. 19-25.
11. Булушев Б.В., Агеев А.А., Волков В.А., Штанько С.П., Щукина Е.Л. Образование поверхностных слоев неионогенных ПАВ В сб. науч. Трудов «Структурообразование и межфазовые явления в системах жидкость-жидкость». РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: 2001. – С. 234-248.
12. Волков В.А., Штанько С.П., Шахпаронов М.И. Межфазное натяжение на границе водных растворов неионогенных ПАВ и n-октана. В сб. Химия и химич. технология в бытовом облсл. населения. Науч.тр. ЦНИИбыт, 1985. – С. 85-26.
13. Шахпаронов М.И. Физико-химические основы повышения нефтеотдачи с помощью растворов мицеллообразующих ПАВ и CO₂. - Нефт. пром. Серия: Нефтепромысловое дело и транспорт нефти, 1984. – вып.1. – С. 15–17.
14. Усольцева В.А. Жидкие кристаллы и их практическое применение. // Ж. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1983. – т.28. – №2. – С.2–11.
15. Беляков А В. Жидкие кристаллы. – М.: Знание, 1986. – 160 с.
16. Вайнштейн Б.К., Чистяков И.Г. Текстура и структура термотропных жидких кристаллов.//ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1983. – т.28. – №2. – С.11–20.
17. П де Жан. Физика жидких кристаллов. – М.: Мир, 1977. – 400 с.
18. Ландсберг Г.С. Оптика. –М.: Наука, 976 –928 с.
19. Шерман Ф. Эмульсии. Пер. с англ. /Под. ред. А.А.Абрамзона. – Х.: Химия, 1872. – 448 с.
20. Shick M. J. –Nonionic surfactants. - N.Y.: Marcel Dekker, 1967. – 495 p.
21. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
22. Дашко И.В. Влияние комплексонов на межфазовые явления в моющем процессе. Диссерт. На соиск. Уч.ст.канд.хим.наук. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М.: 2008.

23. Волков В.А., Щукина Е.Л. Примеры и расчеты по Коллоидной химии. – М.: «Совьяж Бево» 2006. – 297 с.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 3

1. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел./Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. Пер. с англ. под ред. В.И.Лыгина. – М.: Мир, 1986. – 289 с.

2. Волков В.А., Ремизов И.Б., Агеев А.А. Адсорбция триалкилбензолсульфатов натрия на волокнах из среды ПХЭ в сб. науч. тр. М.: ЦНИИбыт 1985. – С. 52-56.

3. Schott H. // J.Colloid Interface Sci.1967.V.23.P.46.

4. Lange H. Physical chemistry of cleansing action. In Solvent properties of surfactant solutions. By K.Shinoda, 1967. Marcel Dekker Inc. N.Y. p.117-189.

5. Сафонов В.В. Облагораживание текстильных материалов. М.: МГТУ.

6. Агеев А.А., Волков В.А., Щукина Е.Л., Егорова О.С. Адсорбция неионогенных ПАВ на поверхности волокон и её влияние на электрокинетический потенциал. Известия ВУЗ. Сер. Технология текстильной промышленности. 2010. – № 1. – С.59-63.

7. Гордеев А.С., Волков В.А. Влияние рН среды на адсорбцию неионогенных ПАВ и электроповерхностные свойства волокон. Изв. ВУЗ, сер. Технология легкой пром-сти, 1991. – №6. – С.31-35.

8. Gum M.L. Goddard E.D. // JAOCs. 1982.V.59.P.142.

9. Rybicki E.//Tenside Detergents, 1983,Bd.20,№3, s.131.

10. Rybicki E., Paryjczak T. //Tenside Detergents, 1984, Bd. 21, №4, s.185.

11. Loussayre F., de Savingnac A., Rico J. // J.Disp.Sci. and Technology. 1987. V.8. P.181.

12. Андросов В.Ф. Крашение синтетических волокон. – М.: Легпищепромиздат, 1984. – 107 с.

13. Griffin J.C., Altrander A.E., // J.Colloid Interfase Sci. 1967. V.25. P.311, P.317

14. Van Domme H., LevinzP., Bergaya F., Alkover J.F.// J. Chem. Phys. 1986. V.85. №1, P.616.

15. Жиронкин А.Н., Волков В.А., Гордеев А.С. Адсорбция фторсодержащих поверхностно-активных веществ на полиамидных волокнах из водных растворов.// Коллоидн. журн., 1997. – Т.59. – N4.

16. Агеев А.А., Волков В.А., Щукина Е.Л., Егорова О.С. Влияние рН среды на адсорбцию фторсодержащих поверхностно-активных веществ на хлопковых волокнах.// Известия ВУЗ. Сер. Технология текстильной промышленности.2010. – № 3. – С.36-39.

17. Новое в технологии соединений фтора./ Пер. с японского под ред. А.В.Фокина. – М.: Мир.1984. – С.392.

18. *Жиронкин А.Н., Волков В.А.* Влияние отварки и беления на электроповерхностные свойства хлопчатобумажной ткани. Изв. Вузов, сер. Технология текстильной промышленности, 1995. – №6. – С.48...52.
19. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1986. – 568 с.
20. *Chanler P., Somasanduran P., Turro N.J.* // *J/Colloid Interface Sci.* 1987. V.117, № 1, P. 31.
21. *Клименко Н.А.* //Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия, 1991. – С.156.
22. *Волков В.А., Жиронкин А.Н.* Исследование двойного электрического слоя хлопкового волокна в растворах NaCl. //Коллоидн. журн. 1992. – Т.54. – №4. – С. 37...43.
23. *Аксенова И.В., Волков В.А., Агеев А.А. и др.* Определение динамической адсорбции по кинетике капиллярного впитывания растворов ПАВ тканями. В сборнике материалов конференции «Фагран-2010». Воронеж, ВГУ, 2010. – т.2. – С.671-675.
24. *Волков В.А., Булушев Б.В., Агеев А.А.* Определение размера капилляров и угла смачивания волокон тканей и нетканых материалов жидкостями по кинетике подъема жидкости по вертикальным образцам. //Коллоидн. ж. 2003. – Т. 65. – № 4. –С. 569-572.
25. *Volkov V.A., Tshcukina E.L.* Kinetic method as applied to calculation of the capillary space of the textiles and to the size distribution of the capillaries. In Book of Abstracts of XIII-th international conference “Surface forces”. RAN, 2006. P.98.
26. *Волков В.А.* Поверхностно-активные вещества в синтетических моющих средствах и усилителях химической чистки. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
27. *Дашко И.В.* Влияние комплексонов на межфазовые явления в моющем процессе. Диссерт. на соиск. Уч. степ. канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2008. –150 с.
28. *Агеев А.А., Волков В.А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. – М.: Совьяж Бево. 2004. – 465 с.
29. *Sakata K., Katayama A. J.* // *Colloid Interface Sci.* 1987. V.116. P.177. 1988.V.123.P.129.
30. *Gesser R.* // *Tenside Detergents.* 1985. Bd. 22. № 4. S. 178.
31. *Лунатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. Киев. Наукова думка. 1984. – 343 с.
32. *Амелина Е.А., Виденский И.В., Иванова Н.И., Парфенова А.М., Пелех В.В., Алтухова Н.В., Щукин Е.Д.* Взаимодействие индивидуальных волокон при адсорбционном модифицировании их поверхности. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. –Т. 42. – № 1. – С.49-54.

33. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев. Наукова думка. 1986. – 204 с.

34. Серебрякова З.Г. Поверхностно-активные вещества в производстве искусственных волокон. – М.: Химия, 1986. – 200 с.

35. Карван С.А., Бойко О.Г., Бубенщикова Г.Т. Поверхностная модификация синтетических волокон с помощью катионактивных поверхностно-активных веществ. В сб. тез. докл. междунар. науч.технич. конф. «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2010). МГТУ, 2010. – С.142-143.

36. Suzava T., Saito T., Shinohara H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V.40.P.1596.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4

1. Агеев А.А., Венедиктова А.Г., Волков В.А. Интенсификация очистки сточной воды текстильного предприятия при взаимодействии поверхностно-активных веществ и красителей с полимерами. В сб. материалов международной научной конференции "III Кирилло-Мефодиевские чтения". Ч. II. г. Луга, КГУ 2003. – С.47-49.

2. Амарлуи А., Волков В.А., Щукина Е.Л., Елеев А.Ф. Интерполимерное комплексообразование фторуглеродного ПАВ с полимерными катионактивными веществами. В сб. докладов Всероссийской конференции «Фагран-2008» Воронеж, ВГУ, 2008. – С.661-663.

3. Айдарова С.Б. Межфазовые слои поликомплексов синтетических полимеров на границе раздела вода-воздух. Диссерт. Докт.хим.наук.М.: МИТХТ. 1992.

4. Волков В.А., Данюшин Г.В., Шатохина Л.Г. Комплексообразование в растворах катионактивного полимера и ПАВ и его влияние на очистку сточной воды отделочного производства текстильного предприятия. //Изв. ВУЗ. Сер. технология текстильной промышленности, 2000.– №2. – С.68-71.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5

1. Остроумов С. А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. М.: МАКС Пресс, 2001. – 334 с.

2. Волков В.А., Агеев А.А., Миташова Н.И., Кибалов М.К. Адсорбция и моющее действие поверхностно-активных веществ в процессе стирки. Вісник Хмельницького національного університету (Вісник ХНУ). – 2011. – № 4. – С. 147-154.

3. Волков, В.А. Мицеллообразование и адсорбция дифильных веществ в неполярных средах. Успехи коллоидной химии: сборник. – Л.: Химия, 1991. – С. 185-199.

4. Волков В.А., Булушев Б.В., Агеев А.А. Определение размера капилляров и угла смачивания волокон по кинетике подъема жидкости по вертикальным образцам тканей и нетканых материалов.

5. Ageev A.A., Volkov V.A. Thermodynamics of adsorption from solution onto cloth fibers and determination of the chemical affinity of dyes to fibers. *Fibre Chemistry*. 2012. Bd. 44. № 3. P. 175-179.

6. Сафонов В.В., Атрепьева Л.В., Волков В.А. Роль ПАВ в процессе щелочной отварки хлопковых волокон. *Химическая пром-сть*, 1990. – №2. – С.15-17.

7. Агеев А.А., Волков В.А., Щукина Е.Л., Егорова О.С. Адсорбция неионогенных ПАВ на поверхности волокон и ее влияние на электрокинетический потенциал. *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2010. – № 1. – С. 59-64.

8. Жиронкин А.Н., Волков В. А., Гордеев А.С. Адсорбция фторсодержащих поверхностно-активных веществ на поверхности полиамидных волокон. *Коллоидный журнал*. 1997. – Т. 59. – № 4. – С. 478-481.

9. Ageev A.A., Emel'yanov P.R., Volkov V.A. Kinetic laws of detergent action. *Fibre Chemistry*. 2013.– Bd. 44.– № 5. – P. 293-298.

10. Миташова Н.И., Волков В.А., Агеев А.А., Смирнова В.А. Экологическая и токсикологическая безопасность сточных вод предприятий бытового обслуживания населения. *Вестник Российского нового университета*, 2012. – №4. – С.6-11.

11. Бочаров В.В. Оценка и прогноз эколого-гигиенических свойств ПАВ с позиций физической и коллоидной химии. В сборнике материалов научной сессии научного совета по ПАВ РАН «Экологические проблемы производства и потребления поверхностно-активных веществ». Научный редактор В.А.Волков. – М.; МГТУ, 2007. – С.6-10.

12. Саенко В.М., Велешко Н.А. Очистка сточных вод от ПАВ мембранным методом. В сб. науч. трудов. Проблемы химической чистки и крашения одежды. – М.: ЦНИИбыт. 1983. – С. 130-137. Под ред. В.А.Волкова.

13. Саенко В.М., Хвостович Т. Н. Очистка сточных вод, содержащих красители, методом обратного осмоса. В сб. научн. трудов. Химия и химическая технология в бытовом обслуживании населения –М.: ЦНИИбыт. 1983, С.107-112. Под ред. В.А.Волкова.

14. Саенко В.М., Хвостович Т. Н. Очистка сточных вод, содержащих стиральные порошки, методом обратного осмоса. В сб. научн. трудов. Химия и химическая технология в бытовом обслуживании населения – М.: ЦНИИбыт. 1983. – С.112-118. Под ред. В.А.Волкова.

15. Волков В.А. Смирнова В. А. Миташова Н. И. Агеев А. А. Синергизм токсичности смесей поверхностно-активных веществ. «Современная биология. Актуальные вопросы», 2014. – № 3. – С.218-222. Спб. Фонд «Биология».

16. *Агеев А.А., Волков В.А.* О термодинамике адсорбции на волокнах тканей и определении химического сродства красителей к волокнам Адсорбция и химсродство. Химические волокна, 2012. – №3. – С.39-43.
17. *Волков В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. –М. МГТУ им. А.Н.Косыгина. 2001. – 646 с.
18. *Елеев А.Ф. и др.* Тезисы конф. по химии фтора.
19. *Волков В.А., Миташова Н.И.* Чистый клининг для природы. Экологическая и токсикологическая безопасность сточных вод предприятий бытового обслуживания населения. Вода magazine, 2011. – № 7. – С. 44-46.
20. *Смирнова В.А., Миташова Н.И., Волков В.А.* Экологическая и токсикологическая безопасность сточных вод предприятий бытового обслуживания населения. В сб. Вестник молодых ученых Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Выпуск 1. «Естественные и технические науки». Петербург, СПбГУТД. 2012. – С. 73-79.
21. *Миташова Н.И., Волков В.А., Агеев А.А., Смирнова В.А.* Экологическая и токсикологическая безопасность сточных вод предприятий бытового обслуживания населения Вестник Российского нового университета. – М.: РОСНОУ. 2012. – №4. – С.6-11.
22. *Волков В.А.* Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. – М.: Легбытпром, 1985. – 200 с.
23. *Агеев А.А., Волков В.А.* Поверхностные явления и дисперсные явления в производстве текстильных материалов и химических волокон. – М.: Совьяж Бево. 2004. – 465 с.
24. *Агеев А.А., Волков В.А.* Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от строения поверхностно-активных веществ и состава адсорбционного слоя. Вестник ассоциации ВУЗОВ туризма и сервиса. Сер. Техника и технология сервиса, 2008. – №4 (7). – С.55-61.
25. *Волков В. А. Смирнова В. А. Миташова Н. И. Агеев А. А.* Токсичность и коллоидно-химические свойства поверхностно-активных веществ./Збізник наукових праць Міжнародної конференції «Наука та соучасність: виклики ХХІ століття» ЧастинаV, Київ, ЦНП,2014. – С.26-30.
26. *Волков В.А.* Теоретические основы охраны окружающей среды. Спб. Лань. 2015. – 250 с.

**АГЕЕВ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ
ВОЛКОВ ВИКТОР АНАТОЛЬЕВИЧ**

**АДСОРБЦИЯ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Научное издание

Печатается в авторской редакции

Техническое редактирование и форматирование:
Строганова Г.В., Николаева Н.А.

Подписано в печать 22.06.15 Формат бумаги 60x84/16
Бумага множ. Усл.печ.л. 13,87 Заказ № 354–Н Тираж 500

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
117997, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1
e-mail: riomgudt@mail.ru

Отпечатано в РИО МГУДТ