

УДК [544.723.2+677.042.2]:677.21.074

**ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА АДсорбЦИЮ ФТОРСодержАЩИХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКНАХ**

А.А. АГЕЕВ, В.А. ВОЛКОВ, Е.Л. ЩУКИНА, О.С. ЕГОРОВА

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

E-mail: office@msta.ac.ru

Исследовано влияние pH среды на адсорбцию ионогенных и неионогенных фторсодержащих ПАВ из водной среды на поверхности волокон хлопка.

Influence of pH medium on the adsorption of ionogenic and non-ionogenic fluorine-containing SAS from a water medium on a surface of cotton fibers is researched.

Ключевые слова: суровое хлопковое волокно, адсорбция ионогенных и неионогенных фторсодержащих ПАВ, pH среда, перезарядка поверхности, активные центры.

На рис. 1 (влияние pH растворов на адсорбцию ЧАС-6 на суровом хлопковом волокне; исходная концентрация растворов $c_0 \cdot 10^5$, моль/л: 1-8; 2-6; 3-4; 4-2) приведены результаты определения адсорбции в широком интервале значений pH среды на образцах тканей различной степени очистки. Как было нами установлено, при изменении pH среды поверхностный заряд волокон, положительный в кислой среде, проходит через точку нулевого заряда (ТНЗ) и становится отрицательным в слабокислой и щелочной средах [1], [2].

Изучение влияния pH среды на адсорбцию показало, что ПАВ имеют малое сродство к карбоксильным группам поверхности при pH, близких к ТНЗ. Повышение адсорбции наблюдается при pH 2...7, при этом адсорбция возрастает очень быстро вместе с ростом pH.

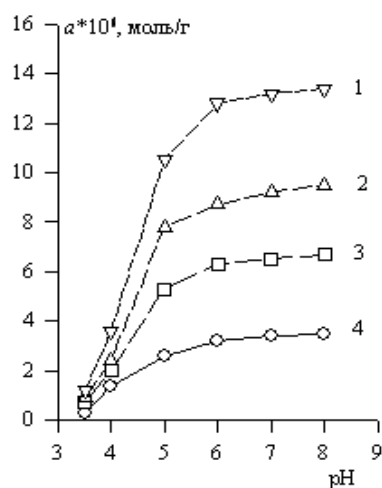


Рис. 1

Это можно объяснить тем, что при низких течениях pH адсорбция происходит исключительно в результате гидрофобных

взаимодействий, в то время как при повышении pH проявляются и ионное, и гидрофобное взаимодействие. Учитывая, что хлопковое волокно выше ТНЗ имеет отрицательный заряд, который увеличивается с ростом pH, сродство катионов ПАВ будет возрастать с возрастанием pH. Ниже точки нулевого заряда поверхности волокон адсорбция пренебрежимо мала.

Рассмотрим влияние pH среды на адсорбцию неионогенного фторсодержащего ПАВ и электроповерхностные свойства хлопка.

В качестве неионогенного фторсодержащего ПАВ использовали асимметричный перфорируемый кетон (ПФСК-8). С увеличением концентрации НПАВ заряд поверхности снижается, что видно из рис. 2 – влияние концентрации ПФСК-8 на плотность поверхностного заряда хлопчатобумажной отбеленной ткани.

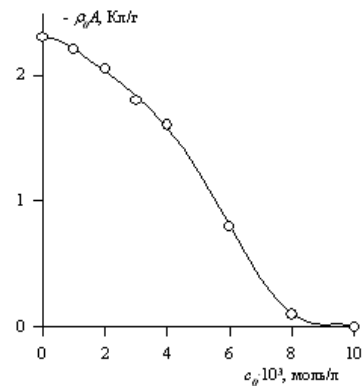
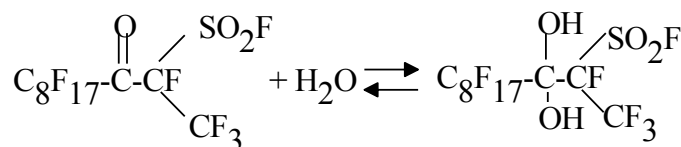


Рис. 2

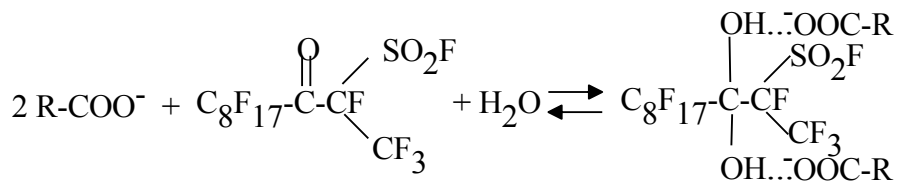
Адсорбция неионогенных ПАВ относится к физической адсорбции. В случае волокнистых текстильных материалов взаимодействие происходит преимущественно в результате сил Ван-дер-Ваальса.

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 НПАВ 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, представленная на рис. 3 (изотермы адсорбции ПФСК-8 на поверхности волокон хлопка; 1 – интерферометрический

метод; 2 – потенциометрический метод), 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.

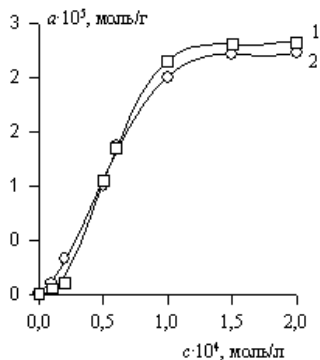


Рис. 3

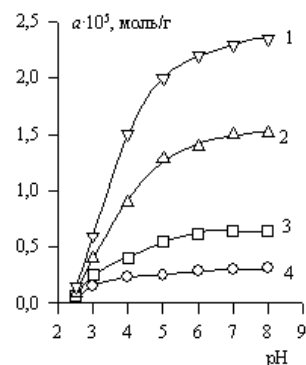


Рис. 4

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, что видно из рис. 4 (влияние pH раствора на адсорбцию ПФСК-8 на хлопковом волокне; $c_0 \cdot 10^3$ моль/л: 1-2; 2-4; 3-6; 4-8.). С увеличением pH адсорбция растет и принимает постоянное значение начиная с $\text{pH} = 6$. Такое влияние pH хорошо согласуется с предположительным механизмом адсорбции. Из предварительных исследований нами установлено, что максимальная диссоциация карбоксильных групп, создающая общий отрицательный заряд поверхности, достигается при $\text{pH} \sim 6$. Поскольку по предложенному механизму адсорбция происходит благодаря взаимодействию молекул ПАВ со свободными карбоксильными группами, то именно с $\text{pH} \sim 6$ должна наблюдаться предельная адсорбция. Повышение адсорбции наблюдается между $\text{pH} 2 \dots 7$, при этом адсорбция быстро возрастает вместе с pH. Ниже точки нулевого заряда исходной поверхности адсорбция пренебрежимо мала. При значениях pH 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 проходит по его границе:

$$\text{th} \left[\frac{zF\varphi_x}{4RT} \right] = \text{th} \left[\frac{zF\varphi_s}{4RT} \right] \exp[-\kappa(h - \Delta)], \quad (1)$$

где Δ – толщина слоя Штерна ($\Delta = 0,3 \dots 0,5$ нм); h – толщина неподвижного слоя жидкости.

При малых величинах φ_s и φ можно использовать уравнение

$$\varphi = \varphi_s \exp[-\kappa(h - \Delta)], \quad (2)$$

откуда

$$h = -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\varphi}{\varphi_s} + \Delta \approx -\frac{1}{\kappa} \ln \frac{\varphi}{\varphi_0} + \Delta. \quad (3)$$

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:

$$\rho = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \varphi_0. \quad (4)$$

По величине адсорбции ПАВ в ТНЗ можно определить плотность заряда:

$$\rho = F A_{ТНЗ}. \quad (5)$$

Для этого расчета использовались результаты определения адсорбции ЧАС-6. Таким образом, было найдено, что при значении внешней удельной активной поверхности волокон $A_{уд} = 2 \text{ м}^2/\text{г}$ толщина адсорбционно-сольватного слоя составляла 20 нм.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние pH среды на адсорбцию ионогенных и неионогенных фторсодержащих ПАВ из водной среды на поверхности волокон хлопка.

2. Установлено, что специфическая адсорбция ионов приводит к перезарядке поверхности. Такое изменение знака обусловлено перекомпенсацией поверхностного заряда при адсорбции противоионов ПАВ в слое Штерна. При очистке волокна и его отбеливании увеличивается потенциал поверхности, растет число активных центров, что способствует адсорбции ионов ПАВ.

3. По результатам исследования адсорбции неионогенного фторсодержащего ПАВ и плотности заряда поверхности рассчитана толщина адсорбционно-сольватного слоя, составившая примерно 20 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жиронкин А.А., Волков В.А. // Коллоидный журнал. – 1992. Т.54, № 4. С. 37.
2. Дамаскин Б.В., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987.

Рекомендована кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии. Поступила 09.04.10.