

## АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

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

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

E-mail: office@msta.ac.ru

*Установлено, что неионогенные ПАВ снижают электрокинетический потенциал волокон до некоторого минимального значения. В присутствии додецилсульфата натрия электрокинетический потенциал волокон хлопка увеличивается. Эта зависимость проходит через максимум при концентрации, близкой к ККМ.*

*Определены значения площади молекул неионогенных ПАВ в адсорбционном слое на поверхности полиамида и рассчитана толщина адсорбционного слоя из адсорбционных данных и по результатам измерения электрокинетического потенциала.*

*It is proved that the non-ionic surface –active agents reduce the electrokinetical potential of the fibers to some minimal extent. In the presence of sodium dodecyl sulphate the electrokinetical potential of cotton fibers is increased. This dependence reaches its maximum at the concentration close to CCM (critical micelle concentration).*

*The area values of the molecules of the non –ionic surface –active agents in the adsorption layer on the polyamide's surface are defined, and the thickness of the adsorption layer is calculated on the base of the adsorption data and the results of the measuring of the electrokinetical potential.*

**Ключевые слова:** адсорбция неионогенных ПАВ, молекулярное взаимодействие, атомы углерода, электрокинетический потенциал, полиамид, полиэфир, шерсть, хлопок, лавсан.

Ранее в [1] нами исследовалось влияние адсорбции катионактивных и амфотерных ПАВ на электрокинетический потенциал волокон текстильных материалов. Одновременное исследование процесса адсорбции и электроповерхностных свойств волокон позволяет выявить механизм адсорбции. В настоящей статье приведены результаты исследования адсорбции неионогенных ПАВ – оксиэтилированных спиртов на волокнах текстильных материалов. Одновременно с изучением адсорбции определялось влияние этих ПАВ на электрокинетический потенциал.

Электрокинетический потенциал волокон определяли методом потенциала протекания на установке, описанной нами в

[2]. На рис.1 приведена зависимость электрокинетического потенциала исследованных волокон от рН среды (1 – полиамид, 2 – полиэфир, 3 – шерсть, 4 – хлопок).

Видно, что в кислой среде все волокна заряжены положительно. При росте рН электрокинетический потенциал каждого волокна проходит через изоэлектрическую точку, после чего волокна несут на поверхности отрицательный заряд. Только у волокон хлопка достигается предел электрокинетического потенциала. Остальные волокна не имеют предела электрокинетического потенциала при росте рН. Это связано с тем, что в сильно щелочной среде происходит гидролитическая деструкция макромолекул волокон, в результате чего

образуются дополнительные потенциалопределяющие группы и увеличивается плотность поверхностного заряда.

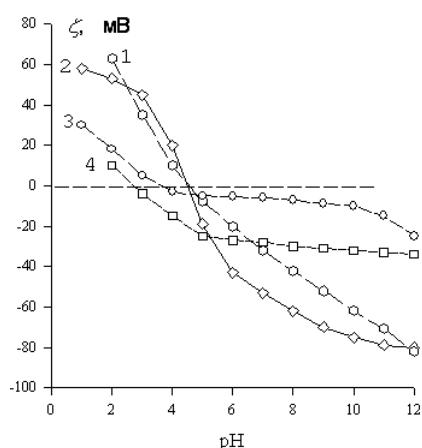


Рис. 1

Удельную активную поверхность волокон определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения проводили на приборе фирмы "Культроникс". Обработку изотерм адсорбции осуществляли методом БЭТ. В этом случае измеряется внешняя удельная активная поверхность. Соответственно найденные значения  $A_{уд}$  ( $m^2/g$ ) составили для волокон: полиамид – 1,04; полиэфир – 0,31; хлопок – 0,75; шерсть – 0,67.

Адсорбцию ПАВ изучали интерферометрическим методом по убыли концентрации раствора. Время установления адсорбционного равновесия на внешней поверхности волокон 40...45 мин.

Исследовались ПАВ: неионогенные вещества – оксиэтилированные спирты с различной степенью оксиэтилирования, синтезированы в лаборатории из индивидуальных спиртов реакцией присоединения оксиэтилена. Степень оксиэтилирования определена после очистки от гликолей [3].

Рассматривая 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.

Мы провели исследование влияния адсорбции неионогенных ПАВ на параметры двойного ионного слоя гидрофобных гладких не набухающих в воде волокон – капрона и лавсана. Результаты этого исследования приведены на рис. 2...5 (рис. 2 – влияние длины углеводородного радикала на адсорбцию неионогенных ПАВ на поверхности полиамида; количество атомов углерода в молекулах ПАВ: кривая 1 – 12; 2 – 13; 3 – 14; 4 – 15; степень оксиэтилирования  $n_e=15$ ; рис. 3 – влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на электрокинетический потенциал полиамида: а) – оксиэтилированный тридеканол; степень оксиэтилирования  $n_e$ : 1 – 6; 2 – 10; 3 – 15; б) – 15-оксиэтилированные спирты;  $n_e$ : 1 – 12; 2 – 13; 3 – 14; 4 – 15; рис. 4 – влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на толщину адсорбционного слоя на полиамиде: а) – оксиэтилированный тридеканол; степень оксиэтилирования  $n_e$ : 1 – 15; 2 – 10; 3 – 6; б) – 15-оксиэтилированные спирты  $n_e$ : 1 – 15; 2 – 14; 3 – 13; 4 – 12; рис. 5 – влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на электрокинетический потенциал лавсана: а) – оксиэтилированный тридеканол; степень оксиэтилирования  $n_e$ : 1 – 6; 2 – 10; 3 – 15; б) – 15-оксиэтилированные спирты  $n_e$ : 1 – 12; 2 – 13; 3 – 14; 4 – 15).

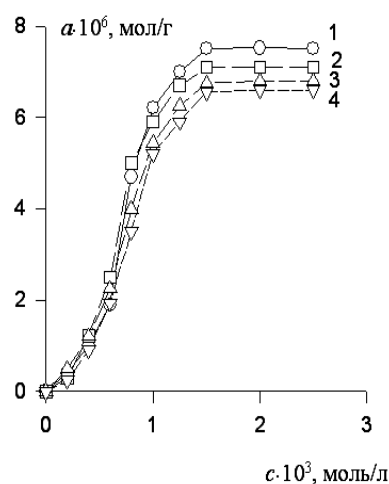


Рис. 2

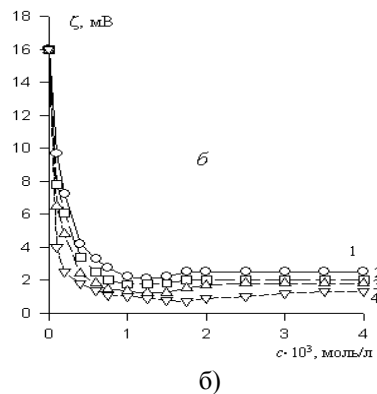
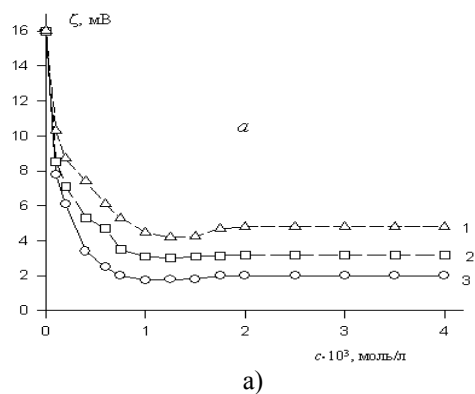


Рис. 3

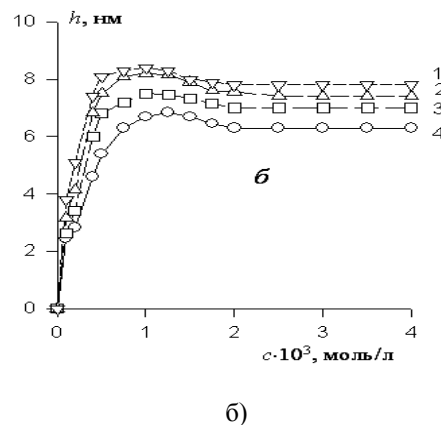
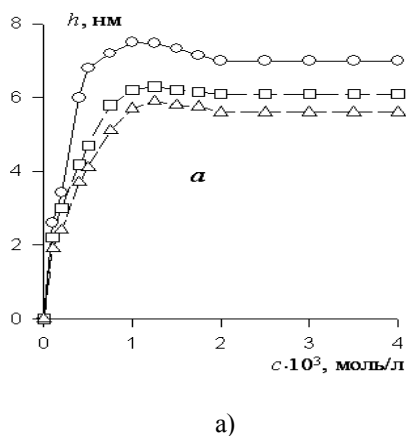


Рис. 4

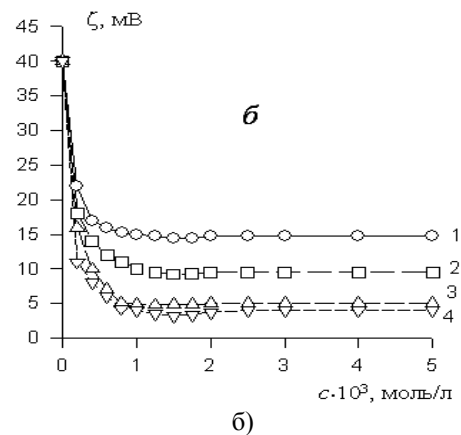
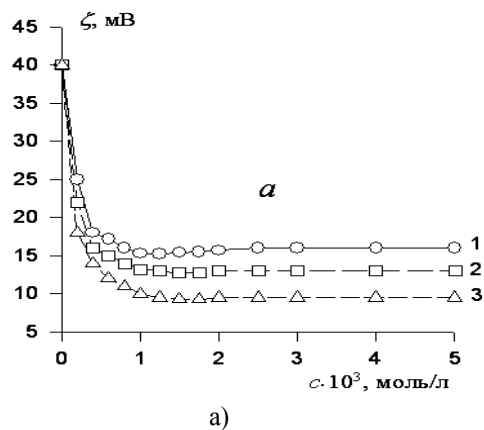


Рис. 5

Можно видеть, что изотермы адсорбции неионогенных ПАВ на поверхности полиамидных волокон соответствуют типу S-2 по классификации Гилльса [4]. 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", то есть параллельно поверхности адсорбента.

Это следует из сравнения результатов, представленных на рис. 2, 3 и 4. 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. Это возможно только в том случае, если молекулы ПАВ, располагаясь параллельно поверхности, экранируют некоторые из потенциалопределяющих групп адсорбента.

При концентрациях ПАВ, соответствующих завершению формирования мономолекулярного адсорбционного слоя, на зависимостях электрокинетического потенциала наблюдается минимум, что может свидетельствовать о проявлении образования завершённой структуры при регулярном расположении молекул ПАВ.

Следует 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  $\text{м}^2/\text{молекула}$ . 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 полиамидных 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 будет 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 величину  $85 \cdot 10^{-10}$  м, что примерно на 30% больше толщины адсорбционного слоя, рассчитанной из адсорбционных данных.

Параметр Дебая в нашем исследовании при концентрации фонового электролита  $c_{\text{КСЛ}} = 10^{-3}$  моль/л составил  $3,6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ , а  $\Delta$  – толщина неподвижного слоя ионов на поверхности адсорбента до адсорбции ПАВ принята нами равной 0,3 нм.

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. 4, а для полиэфира – на рис. 6 (влияние концентрации растворов неионогенных ПАВ на толщину адсорбционного слоя на лавсане: а) – оксиэтилированный тридеканол; степень оксиэтилирования  $n_c$ : 1 – 15; 2 – 10; 3 – 6; б) – 15-оксиэтилированные спирты  $n_c$ : 1 – 15; 2 – 14; 3 – 13; 4 – 12).

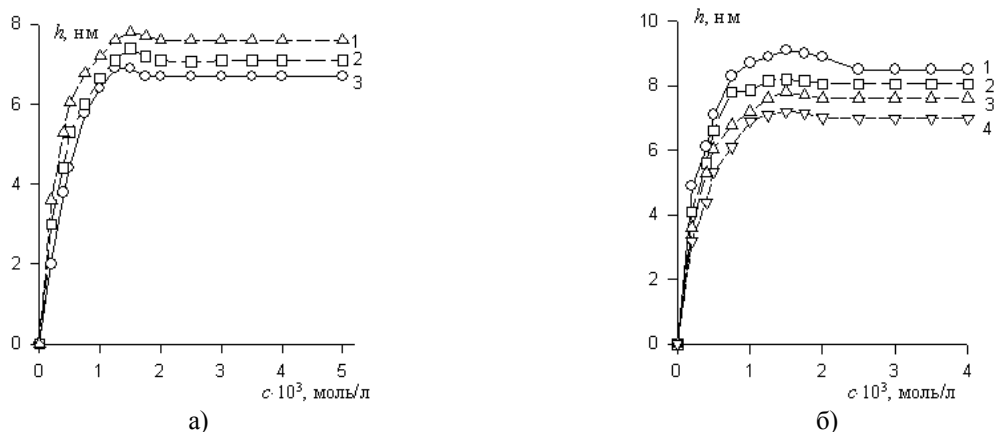


Рис. 6

Видно, что увеличение размера молекул (будет ли это увеличение длины углеводородного радикала или рост степени оксиэтилирования) приводит к повышению толщины адсорбционно-сольватного слоя. Величина толщины адсорбционно-сольватных слоев так же, 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 оксиэтиленовых цепей. Именно такая конформация получается по результатам расчета компьютерных моделей молекул неионогенных ПАВ.

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, имеющего 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.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована адсорбция неионогенных ПАВ – оксиэтилированных спиртов на волокнах текстильных материалов. Изо-

термы адсорбции неионогенных ПАВ можно отнести к классу S-2 по классификации Гилльса.

2. Установлено, что неионогенные ПАВ снижают электрокинетический потенциал волокон до некоторого минимального значения. В присутствии додецилсульфата натрия электрокинетический потенциал волокон хлопка увеличивается. Эта зависимость проходит через максимум при концентрации, близкой к ККМ.

3. Определены значения площади молекул неионогенных ПАВ в адсорбционном слое на поверхности полиамида и рассчитана толщина адсорбционного слоя из адсорбционных данных и по результатам измерения электрокинетического потенциала.

4. Установлено, что толщина адсорбционно-сольватных слоев несколько меньше, чем длина вытянутых молекул неионогенных ПАВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жиронкин А.Н., Волков В.А., Гордеев А. // Коллоид. ж. – 1997. Т. 57, №4. С. 60.
2. Волков В.А., Гордеев А. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 1991, № 6. С.31.
3. Волков В.А., Сучков В.В. Неионогенные поверхностно-активные вещества. Физико-химические основы синтеза, очистка и анализ. – М.: НИИ-ТЭХим, 1978.
4. 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.

Рекомендована кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии. Поступила 01.07.09.