

УДК 677.494.674.027

**АДСОРБЦИЯ МЕТИЛФЛОРОГЛЮЦИНА
НА ПОВЕРХНОСТИ ШЕРСТЯНЫХ И СМЕСОВЫХ ВОЛОКОН
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ**

Л.И. ТАРАКАНОВА, В.А. ВОЛКОВ, В.В. САФОНОВ, Е.Л. ЦУКИНА, В.И. УШКАРОВ, Г.С. СТАНКЕВИЧ

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)
E-mail: office@msta.ac.ru

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

Values of the surface active agent (SAA) molecule area in the adsorption layer on the wool surface are defined and the adsorption layer thickness is calculated by adsorption data and by the results of the electrokinetic potential measurement.

Ключевые слова: поверхность волокон шерсти, метилфлороглюцин, адсорбция, величина электрокинетического потенциала, отделка шерстяных и смесовых волокон, первый и второй адсорбционные слои.

Настоящая работа проведена в рамках исследований по конверсии взрывчатого вещества 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ), направленных на его использование в качестве многоцелевого химического сырья. Одним из наиболее доступных и перспективных продуктов переработки ТНТ является метилфлороглюцин (МФГ). Результаты исследований показали, что МФГ может быть успешно использован в качестве азосоставляющей компоненты в синтезе азокрасителей в кислой среде (рН от 3 до 6 – для каждой соли диазония существует свое четкое значение рН, при котором она вступает в реакцию) [1...5].

Результаты исследования адсорбции МФГ являются подтверждением его поверхностно-активных свойств на поверхности шерстяных и смесовых волокон из водных растворов. Установ-

лено, что при адсорбции МФГ формируется бимолекулярный слой. Исследовано влияние концентрации метилфлороглюцина на величину электрокинетического потенциала поверхности волокон шерсти. Установлено, что по мере формирования адсорбционного слоя ПАВ на поверхности волокон отрицательный электрокинетический потенциал уменьшается.

Поверхностно-активные вещества используются на различных стадиях отделки шерстяных и смесовых волокон и тканей из них – при промывке для удаления шерстяного жира и пота, загрязнений с поверхности волокон; при пероксидном белении; при крашении и, наконец, в процессах промывки после крашения, где используется моющее действие ПАВ.

В работе использовали ткани из шерстяного волокна арт. 1С148-23-пн и смеси из шерстяного и химического волокна арт. 3С25Р0111. Ткани предварительно очищали от замаслива-телей путем многократной промывки теплой дистиллированной водой. Качество промывки характеризовали по электрической проводимости промывных вод и величине их поверхностного натяжения. Внешние удельные активные поверхности волокон составили $S_{уд} = 0,76 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рассмотрены результаты исследования адсорбции МФГ на поверхности шерстяных и смесовых волокон и ее влияние на электрокинетический потенциал, который определяли методом потенциала протекания, на установке, описанной ранее [2].

В работе использовали продукт химической модификации 2,4,6-тринитротолуола (метилфлороглуцин) в технической форме, не подвергаемой дополнительной очистке.

Поверхностное натяжение растворов определяли методом Вильгельми – (уравновешиваний платиновой пластинки (рис.1 – влияние концентрации МФГ на поверхность натяжения раствора).

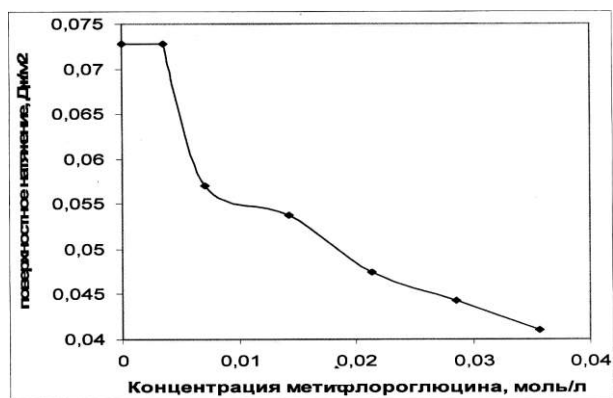


Рис. 1

По результатам измерения поверхностного натяжения определяли величину минимальной площади молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на поверхности водного раствора и критическую концентрацию мицеллообразования. С этой целью изотерму поверхностного натяжения обрабатывали

на ПЭВМ по программе "Sigma".

Адсорбцию МФГ на волокне определяли методом измерения равновесной концентрации растворов ПАВ на интерферометре ЛИР-2 после выдерживания волокон в растворах в течение 45 мин при перемешивании на аппарате для встряхивания. Исследования проводили при комнатной температуре без дополнительного термостатирования. Предварительно было установлено, что за этот промежуток времени устанавливается адсорбционное равновесие. На рис.2 приведена изотерма поверхностного натяжения растворов МФГ на волокнах шерсти.

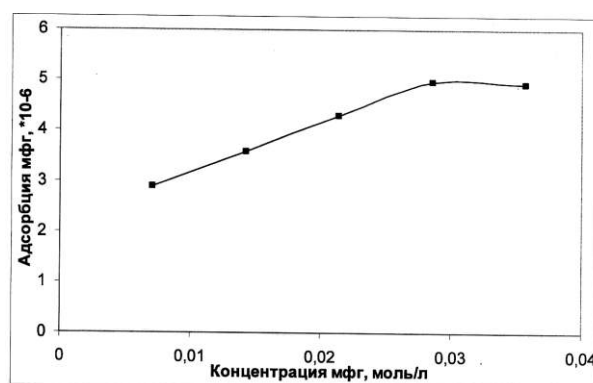


Рис. 2

Адсорбцию (А) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_{0i} - C_{pi})V}{m}, \quad (1)$$

где C_{0i} , C_{pi} – начальная и равновесная концентрации i -го раствора (моль/дм³); V – объем раствора (дм³); m – навеска волокна (г).

Отмечено, что изотерма адсорбции МФГ на поверхности шерстяных волокон имеет вид, характерный для образования бимолекулярного слоя. Начальный участок на изотерме адсорбции соответствует формированию слоя, в котором катионы ПАВ ориентированы к поверхности шерсти положительно заряженными участками с образованием интерполимерного комплекса МФГ–шерсть в результате взаимодействия с отрицательно заряженными группировками поверхности

волокон. Формирование такого слоя вызывает гидрофобизацию поверхности волокон шерсти, поэтому одновременно с формированием первого адсорбционного слоя идет образование второго слоя ПАВ, в котором ионные группировки ориентированы в сторону раствора.

Формирование первого адсорбционного слоя происходит при концентрации, близкой к критической концентрации мицеллообразования МФГ, имеющей значение 5 г/л. Кроме определения ККМ по изотерме поверхностного натяжения она была определена также и по перелому на зависимости показаний кондуктометра от концентрации растворов метилфлороглюцина (рис. 3).

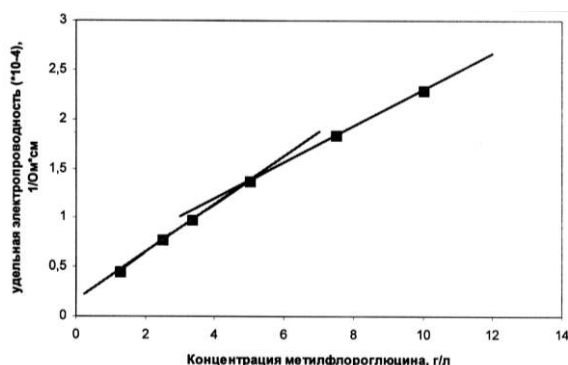


Рис. 3

Площадь молекулы МФГ в адсорбционном слое на поверхности водного раствора, найденная после обработки изотермы поверхностного натяжения на ПЭВМ по программе "Sigma", составляет $S_{0h} = 28,2 \cdot 10^{-20}$ 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 адсорбционном слое. Расчет проводили следующим образом:

$$A_{m2} = S_{уд}/S_{0h}Na. \quad (2)$$

Предельную адсорбцию в первом адсорбционном слое рассчитывали по разности:

$$A_{m1} = A_m - A_{m2}. \quad (3)$$

Площадь молекулы в первом адсорбционном слое находили так:

$$S_{01} = S_{уд}/A_{m1}Na. \quad (4)$$

Полученные результаты расчета составили $S_{01} = 55 \cdot 10^{-20}$ м²/молекула.

Видно, что площадь молекулы в первом адсорбционном слое почти в 2 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 шерсти, но также проявляется специфический адсорбционный потенциал, то есть межмолекулярное взаимодействие углеводородных групп ПАВ с гидрофобными участками волокон. Полученные результаты хорошо согласуются с полученными ранее данными по адсорбции фторсодержащих катиоактивных веществ на поверхности полиамидов [3].

Проведенные исследования показали, что особенности строения МФГ: наличие трех гидроксильных групп и двух равноценных положений для электрофильной атаки обуславливают его специфическую реакционную способность. Условия проведения реакции моноазосочетания были отработаны на примере соли диазония, при варьировании значений рН среды было обнаружено, что чистый продукт монозамещения получается в сильно кислой среде, причем для целевого продукта выход составляет 90%. В кислой среде электрокинетический потенциал волокон шерсти отрицательный, что может быть связано с протонированием атомов кислорода функциональных групп на поверхности волокон. Именно при таком значении рН следует определять сродство МФГ к волокнам, так как при других значениях рН на величину химического сродства будет накладываться электрическое взаимодействие.

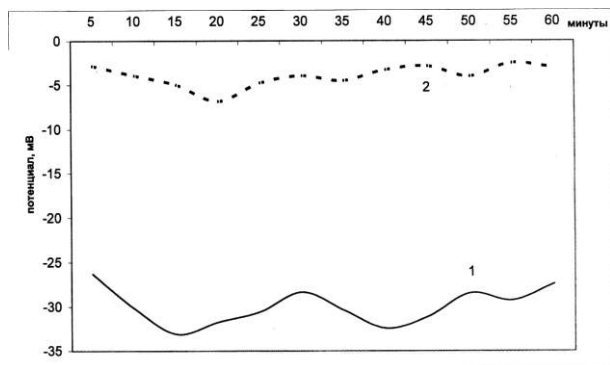


Рис. 4

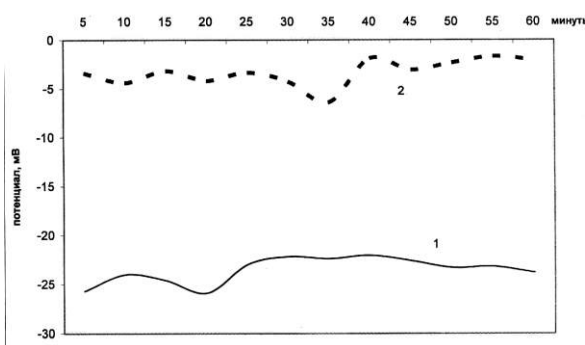


Рис. 5

На рис. 4 и 5 приведена зависимость электрокинетического потенциала поверхности волокон от времени в кислой среде. Рис. 4 – влияние МФГ на электрокинетический потенциал поверхности шерстяных волокон: кривая 1 – шерстяное волокно; кривая 2 – шерстяное волокно, обработанное МФГ. Рис. 5 – влияние МФГ на электрокинетический потенциал поверхности волокон: кривая 1 – смесь шерсти и нитрона; кривая 2 – смесь шерсти и нитрона, обработанная МФГ

Следует отметить, что абсолютный отрицательный электрокинетический потенциал на поверхности волокон снижается в присутствии МФГ, точка нулевого заряда отсутствует. Наиболее выраженное снижение электрокинетического потенциала волокон наблюдается при критической концентрации мицеллообразования МФГ (5 г/л) независимо от природы волокна.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при адсорбции МФГ формируется бимолекулярный слой. Молекулы ПАВ в первом адсорбционном слое не только взаимодействуют с полярными группами шерсти, образуя интерполимерный комплекс, но также проявляется специфический адсорбционный потенциал. Второй адсорбционный слой формируется исключительно

но в результате взаимодействия первого и второго адсорбционных слоев.

2. Показано, что при критической концентрации мицеллообразования МФГ (5 г/л) уменьшается абсолютное значение отрицательного электрокинетического потенциала волокна и соответственно возрастает адсорбция метилфлороглуцина на волокнах.

3. Установлено, что по мере формирования адсорбционного слоя ПАВ на поверхности волокон отрицательный электрокинетический потенциал уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. – М., 1984.
2. Волков В.А., Жиронкин А.Н. // Коллоидный журнал. – 1992, №4. Т.54. С. 57...63.
3. Волков В.А., Жиронкин А.Н., Гордеев А. С. // Коллоидный журнал. – 1997, Т. 57, Т4. С. 60...66.
4. Агеев А.А., Волков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. – М.: МГТУ им. А.Н.Косыгина, 2004.
5. Кашаев В.А., Хисамутдинов Г.Х., Шевелев С.Л., Валешный С.И., Шахнес А.Х., Баврина А.П. Получение 2,4,6-триаминотолуола и его солей с неорганическими кислотами из 2,4,6-тринитротолуола. // Химическая технология. – 2007, №8. Т. 8.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 05.11.09.