

АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КАОЛИНИТЕ

Ф. Д. Овчаренко, В. С. Потабенко, Н. В. Вдовенко

В связи с возрастающей необходимостью использования минеральных наполнителей практический интерес представляет изучение особенностей формирования адсорбционных слоев на их поверхности. Необходимые сведения о строении модифицирующего слоя могут быть получены при одновременном изучении процесса адсорбции, электрохимических и электрических параметров системы [1].

Нами было изучено взаимодействие глуховецкого каолинита сухого обогащения с водными растворами неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ). В качестве НПАВ нами были использованы алкиловые эфиры полиэтиленгликоля с общей формулой $C_mH_{2m+1}O(CH_2CH_2O)_nH$, где m — количество атомов углерода в алкильной цепи, n — степень оксиэтилирования, и молекулярными массами M , равными 1150, 4600, 10 000. Для определения величины адсорб-

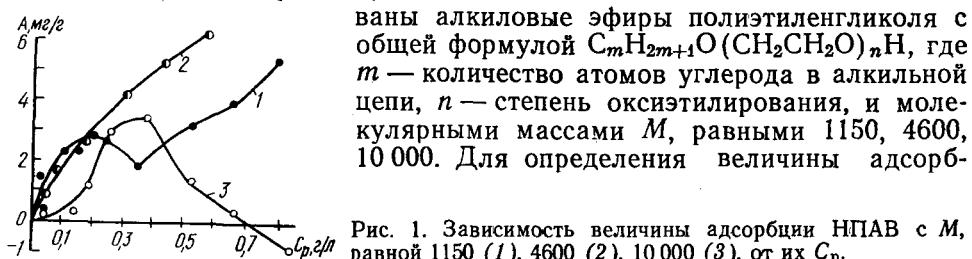


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции НПАВ с M , равной 1150 (1), 4600 (2), 10 000 (3), от их C_p .

ции 1 г каолинита заливали 25 мл водного раствора НПАВ, суспензию выдерживали при 20° и непрерывно встряхивали в течение трех суток. Равновесную концентрацию НПАВ определяли на интерферометре ИТР-2 [2]. Величину электрохимического потенциала находили методом микроэлектрофореза, в качестве дисперсионной среды использовали центрифугаты суспензий после адсорбции. Была измерена также электропроводность центрифугатов с помощью моста переменного тока Р-5021.

При рассмотрении изотерм адсорбции исследуемых НПАВ наблюдается зависимость, обратная $A=M^{0,5}$ (A — величина адсорбции, мг/г), характерная для адсорбции полимеров [3], в случае НПАВ с $M=10\,000$ (рис. 1). Для НПАВ с M , равной 4600 и 1150, в общем виде эта зависимость сохраняется. Кроме того, изотерма адсорбции НПАВ с $M=10\,000$ имеет область отрицательной адсорбции, что для полимеров не характерно. В связи с этим необходимо отметить значительную роль фактора доступности поверхности для таких систем, как глинистые минералы [4, 5]. Мы полагаем, что в данном случае целесообразно учитывать наличие коагуляционной структуры в водных суспензиях каолинита [6]. Отсюда величина доступной поверхности будет определяться внешней поверхностью флокул и плотностью упаковки частиц в них, то есть проницаемостью флокул. Неизменность pH среды, концентрации твердой фазы, постоянство условий сорбции дает нам основание в первом приближении считать величину доступной поверхности постоянной [7]. Следовательно, различия изотерм адсорбции обусловлены размерами молекул полимеров и их ассоциатов в растворе. Таким образом, уменьшение величины адсорбции с ростом концентрации для НПАВ с $M=10\,000$ вызвано невозможностью проникновения его мицелл во флокулы.

Изотерма адсорбции НПАВ с $M=4600$ имеет вид, характерный для адсорбции полимеров (см. рис. 1). Наибольший интерес представляет изотерма адсорбции НПАВ с $M=1150$. В начальной части изотермы наблюдается увеличение величины адсорбции с ростом концентрации НПАВ. Далее на кривой имеются два экстремума. При концентрации НПАВ, превышающей 0,2 г/л, величина адсорбции начинает уменьшать-

ся. Эта концентрация вместе с тем соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [8]. Согласно общепринятым представлениям [9], при концентрациях, превышающих ККМ, величина адсорбции возрастает. Наличие минимума на изотерме при равновесной концентрации $C_p = 0,33$ г/л свидетельствует о том, что при данной концентрации полимерные клубки в растворе соприкасаются, образуя пространственную сетку [5, 10]. Это и приводит к уменьшению величины адсорбции из-за ограничения доступной поверхности. При концентрациях, превышающих 0,33 г/л, пространственная сетка разрушается и величина адсорбции НПАВ повышается вследствие увеличения количества молекул в агрегатах [8].

Адсорбция НПАВ с $M = 1160$ вызывает понижение электрокинетического потенциала частиц каолинита (рис. 2). Величину ζ -потенциала

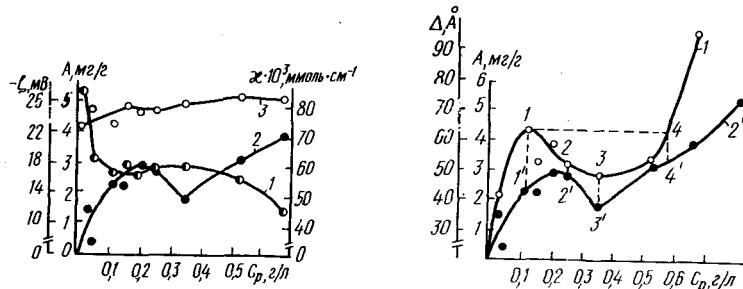


Рис. 2. Изменение электрокинетического потенциала частиц каолинита (1), электропроводности центрифугатов после адсорбции (2), величины адсорбции (3) в зависимости от C_p НПАВ с $M = 1150$.

Рис. 3. Зависимость толщины адсорбционного слоя Δ (1) и величины адсорбции (2) от C_p НПАВ с $M = 1150$.

рассчитывали по формуле Смолуховского, так как $\kappa a \gg 1$ (значение дебаевского радиуса в среднем составляло 120 \AA при допущении, что такое же значение электропроводности обеспечивается растворами KCl). Относительное постоянство значений электропроводности свидетельствует об уменьшении электрокинетического потенциала частиц вследствие смещения плоскости скольжения в глубь жидкой фазы в результате формирования вокруг частиц адсорбционных полимерных оболочек [11]. Наблюдается четкая зависимость между величиной адсорбции НПАВ и значениями электрокинетического потенциала частиц каолинита (см. рис. 2). Во всех случаях увеличение адсорбции НПАВ сопровождается понижением электрокинетического потенциала, а уменьшение адсорбции — его увеличением.

Значения ζ -потенциала могут быть использованы для расчета величины удаления плоскости скольжения, которая может служить характеристикой толщины адсорбционного слоя полимера Δ . Этот расчет выполнен по соотношению [12]

$$\operatorname{th}\left(\frac{e\zeta}{4kT}\right) = \operatorname{th}\left(\frac{e\Phi_\delta}{4kT}\right) \exp[-\kappa(\Delta - \delta)],$$

где δ — толщина слоя Штерна ($\sim 4 \text{ \AA}$ [11]); e — элементарный заряд; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; ζ — электрокинетический потенциал; Φ_δ — потенциал поверхности частиц. В качестве Φ_δ приняли значение электрокинетического потенциала частиц необработанной суспензии [13] — 27 мВ . Полученные результаты представлены на рис. 3. Для их объяснения была рассчитана длина молекулы НПАВ с $M = 1150$. При расчете принимали, что из-за взаимного притяжения атомов кислорода при степени оксиэтилирования 20 длина оксиэтилированного звена сокращается до $1,9 \text{ \AA}$ [14]. Полученная длина молекулы составила примерно 70 \AA . Кроме того, принимая посадочную площадку гидратированного звена $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ равной 33 \AA^2 , можно показать, что при максимально плотной упаковке молекул НПАВ с

$M=1160$ на поверхности частиц их количество не может превышать $0,31 \text{ мг/м}^2$.

Рассмотрим кривую зависимости Δ от C_p . Для удобства выделим на ней четыре точки (см. рис. 3). На участке 1—3 происходит уменьшение толщины адсорбционного слоя. Несмотря на то, что в точке 2 величина адсорбции больше, чем в точке 1, толщина адсорбционного слоя уменьшается. Это можно объяснить формированием плоских мицелл вдоль поверхности и образованием связей между ними. Когда величина адсорбции достигает $2,5 \text{ мг/г}$ (точка 1) молекулы, видимо, располагаются практически перпендикулярно к поверхности (толщина адсорбционного слоя примерно равна длине молекулы, а количество сорбированного НПАВ превышает $0,31 \text{ мг/м}^2$). В области концентрации, характеризуемой точкой 4, упаковка молекул более плотная и, очевидно, образуется насыщенный монослой. При этом количество адсорбированного полимера приблизительно в два раза превышает $0,31 \text{ мг/м}^2$. Следовательно, значительная часть полимерных цепей находится в виде вытянутых в раствор цепей и хвостов. Затем толщина адсорбционного слоя резко возрастает вследствие образования полислоев НПАВ на поверхности частиц. Сказанное хорошо согласуется с выводом авторов работ [5, 10] об образовании пространственной сетки из молекул НПАВ при критической концентрации полимера в растворе. Тогда можно предположить, что значение величины адсорбции в точке, соответствующей минимуму на изотерме адсорбции, характеризует формирование плотного монослоя НПАВ на внешней доступной поверхности флокул. Приблизительный расчет показывает, что в конкретном случае НПАВ с $M=1150$ внешняя доступная поверхность флокул составляет приблизительно 50 % от общей поверхности дисперсной фазы.

Таким образом, анализ процесса адсорбции с привлечением электрокинетических и электрических исследований позволяет оценить толщину адсорбционного слоя, степень покрытия поверхности, а также характер расположения молекул в слое, что является необходимым при выборе оптимальных физико-химических характеристик наполнителей.

1. Баран А. А., Платонов Б. Э. Электроповерхностные характеристики полимерсодержащих дисперсных систем. — Успехи химии, 1981, 1, вып. 1, с. 161—191.
2. Практикум по колloidной химии / Под ред. И. С. Лаврова. — М.: Высш. шк., 1983. — 216 с.
3. Forsman W. C., Hughes R. E. Adsorption theory for flexible linear polymer molecules. — J. Chem. Phys., 1963, 38, N 9, p. 2130—2135.
4. Aylmore L. A. G., Quirk J. P. Domain or turbostratic structure of clay. — Nature, 1960, 187, N 4, p. 1047—1049.
5. Schamp N., Huylebroeck J. Adsorption of polymers on clays. — J. Polym. Sci., 1973, 42, pt 2, p. 553—562.
6. Rand B., Melton I. E. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions. 1. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homoionic sodium kaolinite suspensions. — J. Colloid Interface Sci., 1977, 60, N 2, p. 308—320.
7. Fleer G. J., Lyklema J. Polymer adsorption and its effect on the stability of hydrophobic colloids. 2. The flocculation process as studied with the silver iodide—polyvinyl alcohol system. — Ibid., 1974, 46, N 1, p. 1—12.
8. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона. — Л.: Химия, 1979. — 368 с.
9. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. — Киев: Наук. думка, 1980. — 259 с.
10. Schamp N., Huylebroeck J. Physico-chemical interaction of polyacrylamide on clay particles. — Mededelingen Fakulteit Landbouwwetenschappen Rijksuniversiteit Gent, 1972, 37, N 3, p. 923—937.
11. Кабыш Г. М. О влиянии поверхности-активных веществ на электрические свойства дисперсных систем. — Колloid. журн., 1969, 31, № 1, с. 27—33.
12. Fleer G. J., Koopal L. K., Lyklema J. Polymer adsorption and its effect on the stability of hydrophobic sols. — Koll. Z. und Z. Polym., 1972, 250, N 7, p. 689—702.
13. Кочерга И. И., Баран А. А. Влияние неионогенных водорастворимых полимеров на электрокинетический потенциал коллоидных частиц. — Теорет. и эксперим. химия, 1976, 12, № 5, с. 640—647.
14. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства. — М.: Химия, 1965. — 487 с.

Ин-т колloid. химии и химии воды АН УССР, Киев

Поступила 29.05.84