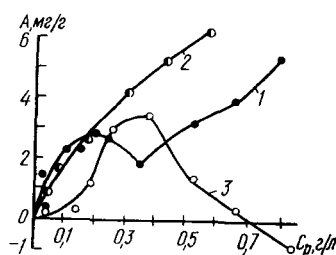


АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КАОЛИНИТЕ

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, электрокинетических 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 использо-



ваны 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 электрокинетического 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 рН 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

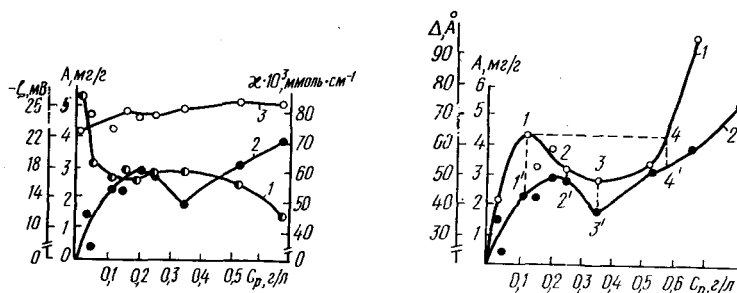


Рис. 2. Изменение электрокинетического потенциала частиц каолинита (1), электропроводности центрифугатов после адсорбции (2), величины адсорбции (3) в зависимости от C_p НПАВ с $M = 1150$.

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 Å 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]

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

где δ — толщина слоя Штерна (~ 4 Å [11]); e — элементарный заряд; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; ζ — электрокинетический потенциал; ψ_δ — потенциал поверхности частиц. В качестве ψ_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 Å [14]. Полученная длина молекулы составила примерно 70 Å. Кроме того, принимая посадочную площадку гидратированного звена $(C_2H_4O) \cdot 3H_2O$ равной 33 Å², 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 коллоидной 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 Goent, 1972, 37, N 3, p. 923—937.
11. Кабыш Г. М. О влиянии поверхностно-активных веществ на электрические свойства дисперсных систем.— Коллоид. 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 коллоид. химии и химии воды АН УССР, Киев

Поступила 29.05.84