

PACS numbers: 68.03.Cd, 68.43.Mn, 82.65.+r, 82.70.Uv, 83.80.Hj, 83.80.Qr

Влияние неэлектролитов на динамику адсорбции солей гуминовых кислот на границе раздела водный раствор–воздух

С. Л. Хилько, В. Б. Файнерман*, А. И. Плевако, С. А. Жолоб*

*Институт физико-органической химии и углекислоты НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70,
83111 Донецк, Украина
*Международный медицинский физико-химический центр,
Киев, Украина*

Динамика адсорбции полимерных ПАВ на основе Na-солей гуминовых кислот из водных растворов неэлектролитов на границе жидкость–газ определяется концентрацией и видом неэлектролита и может быть связана с объемными эффектами в таких растворах.

Динаміка адсорбції полімерних ПАВ на основі Na-солей гумінових кислот з водних розчинів неелектролітів на межі поділу рідина–газ визначається концентрацією і видом неелектроліту та може бути пов'язаною з об'ємним ефектом у таких розчинах.

The dynamics of the adsorption of polymer surfactants based on Na-salts of humic acids from aqueous non-electrolytes on the liquid–gas interface is governed by the concentration and kind of non-electrolyte and can be concerned with the volume effects in such solutions.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностно-активные вещества, гуминовые кислоты.

(Получено 20 августа 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Во многих технологиях, связанных с дисперсными системами, для регулирования процессов, происходящих на межфазных границах, часто используют смеси ПАВ. Для усиления эффективности ПАВ также применяют соПАВ — вещества, которые влияют на адсорбционную способность основного ПАВ. В качестве соПАВ использу-

ются различные вещества (кислоты, спирты, диолы, НПAB, АПАВ, КПАВ) [1].

Соли гуминовых кислот (гуматы) проявляют поверхностную активность на границах раздела твердое тело–вода и масло–вода, что обуславливает возможность их применения в качестве химических добавок — регуляторов структурно-механических свойств различных промышленных дисперсных систем [2–5]. Детальных исследований поведения этих соединений на границе раздела жидкость–газ и влияния на этот процесс каких-либо факторов в литературе нет.

Цель работы — изучение динамики адсорбции Na-солей гуминовых кислот (ПАВ) из их водного раствора на границе с воздухом и влияние на этот процесс добавок кислородсодержащих неэлектролитов: низших спиртов (метанол, этанол, *n*-пропанол, *изо*-пропанол) и ацетона.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы гуматов натрия экстрагировали из одной пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина). Na-соли нативных и сульфированных гуминовых кислот (ПАВ) получали согласно [5].

Концентрацию неэлектролитов варьировали в диапазоне 0,2–20,0 об.%, концентрация ПАВ была постоянной, $C_{\text{ПАВ}} = 0,76\%$. Динамику снижения поверхностного натяжения растворов (σ , мН/м) измеряли на тензиометре Lauda PVS 1 методом кольца Дю Нуи при температуре $t = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Ошибка при измерении поверхностного натяжения одной серии растворов не превышала $\pm 0,1$ мН/м. Получали экспериментальные зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов гуматов натрия и их смесей с неэлектролитами от времени: $\sigma = f(\tau)$. Свойства растворов (вода + неэлектролит) и (вода + неэлектролит + ПАВ) были исследованы рефрактометрическим методом (рефрактометр УРЛ). Полученные зависимости изменения показателя преломления (n_D^{20}) от концентрации неэлектролита представляли в дифференциальном виде: $\Delta n / \Delta C_{\text{н/э}} = f(C_{\text{н/э}})$.

На рисунке 1, *a*, *б* приведены изотермы адсорбции $\sigma = f(\tau)$ гуматов натрия из водных растворов этанола и *n*-пропанола при различных концентрациях $C_{\text{н/э}}$. Для метанола, *изо*-пропанола и ацетона характер адсорбции аналогичен. Согласно данным математической обработки, до некоторой концентрации неэлектролитов эти зависимости с высокими значениями коэффициентов корреляции подчиняются экспоненциальному уравнению $\sigma = a + b \exp^{-\tau/c}$, а при дальнейшем увеличении $C_{\text{н/э}}$ кривые $\sigma = f(\tau)$ описываются уравнением $\sigma = \text{const}$ (см. табл.).

Изменение формы изотермы $\sigma = f(\tau)$ может являться следствием совместной адсорбции ПАВ и неэлектролитов, которые также сни-

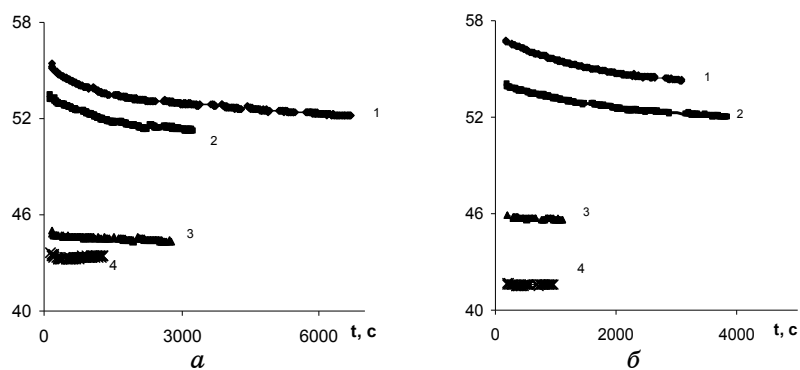


Рис. 1. Динамика адсорбции гуматов натрия из раствора: *a* — вода–этанол, содержание этанола, об. %: 1 — 2,0, 2 — 4,0, 3 — 12,0, 4 — 14,0; *б* — вода–*n*-пропанол, содержание *n*-пропанола, об. %: 1 — 0,5, 2 — 1,0, 3 — 4,0, 4 — 6,0.

ТАБЛИЦА. Изотермы адсорбции $\sigma = f(\tau)$ гуматов натрия из водных растворов неэлектролитов.

Неэлектролит	σ^0 , мН/м	Диапазоны $C_{н/э}$, об. %		$C_{кр}^*$, об. %
		$\sigma = a + b \exp^{-\tau/c}$	$\sigma = const$	
Метанол	24,00	0,2–14,0	$\geq 14,0$	$\geq 14,0$
Этанол	24,05	0,2–12,0	$\geq 12,0$	$\geq 10,0$
Ацетон	26,26	0,2–10,0	$\geq 10,0$	$\geq 10,0$
<i>изо</i> -Пропанол	22,90	0,2–6,0	$\geq 6,0$	$\geq 6,0$
<i>n</i> -Пропанол	25,26	0,2–3,0	$\geq 3,0$	$\geq 2,0$

*Величины σ^0 относятся к чистым неэлектролитам.

жают поверхностное натяжение системы (величины σ^0 в таблице — по данным [6]). Экспериментальные зависимости изменения поверхностного натяжения от времени для смесей гуматов натрия и неэлектролитов заданной концентрации сравнивали с расчетными зависимостями $\sigma = f(\tau)$ для этих же смесей.

В качестве теоретической модели использовали уравнение изотермы адсорбции для смесей двух ПАВ, преобразованное для случая смеси компонентов с различной молярной поверхностью [7, 8]. Оказалось, что для всех изученных систем при концентрациях неэлектролита, превышающих некоторое значение, наблюдается существенное отклонение между расчетной и экспериментальной зависимостями $\sigma = f(\tau)$. В то же время при наименьших исследованных концентрациях неэлектролитов ($C_{н/э} = 0,2$ об. %) имеет место

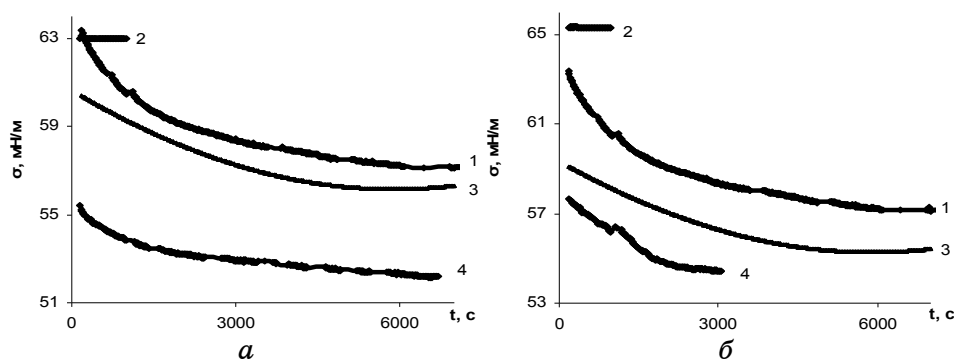


Рис. 2. Экспериментальная зависимость $\sigma = f(\tau)$ для водных растворов гумата натрия (1), а — вода-этанол (2); вода-этанол-гумат (4) и расчетная зависимость для водного раствора этанол-гумат (3), $C_{\text{СП}} = 2,0$ об.%; б — растворов вода-*n*-пропанол (2), вода-*n*-пропанол-гумат (4) и расчетная зависимость для водного раствора *n*-пропанол-гумат (3), $C_{\text{СП}} = 0,5$ об. %.

совпадение теоретических и экспериментальных кривых. Экспериментальные и расчетные кривые $\sigma = f(\tau)$ для растворов этанола и *n*-пропанола приведены на рис. 2, а, б. Для других неэлектролитов, рассматриваемых в этой работе, характер отклонений аналогичен.

Такое отклонение может быть вызвано различными причинами. Согласно [7, 8], используемое уравнение автоматически учитывает неидеальность поверхностного слоя, способность молекул ПАВ переориентироваться или образовывать кластеры в поверхностном слое. Единственный фактор, который не учитывает предложенная модель — это специфические взаимодействия между молекулами в смешанных адсорбционных слоях.

Несовпадение экспериментальных и расчетных кривых $\sigma = f(\tau)$ могут быть обусловлены взаимодействием между молекулами неэлектролита и гуматов натрия (межмолекулярные водородные связи), а также связано с возможными эффектами в растворах (вода + неэлектролит + ПАВ).

Мы попытались доказать наличие объемных эффектов в водных растворах неэлектролитов и ПАВ рефрактометрическим методом. Были получены дифференциальные кривые изменения значений показателя преломления растворов (вода-неэлектролит) и (вода-неэлектролит-ПАВ) от концентрации неэлектролитов (рис. 3, а, б — для этанола и *n*-пропанола; для других рассматриваемых здесь соединений вид таких кривых аналогичен).

Известно, что вода представляет собой ассоциированную водородными связями жидкость, за счет чего в ее структуре имеются пустоты. Добавление небольших количеств (до 10 мол.%) неэлектролитов (низшие спирты, ацетон и др.) приводит к стабилизации структуры воды, что связывают с заполнением молекулами неэлек-

тролита пустот в ее ажурном каркасе. Увеличение концентрации неэлектролита более 10 мол.% приводит к резкому изменению структуры раствора, вследствие разрушения исходной структуры жидкой воды. Такие эффекты хорошо заметны по изменению различных физико-химических свойств растворов в области критических концентраций неэлектролитов [9–11].

Зависимости изменения ряда физико-химических свойств водных растворов неэлектролитов от концентрации неэлектролита (например, плотность, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, теплота смешения и др.) характеризуются наличием экстремумов или «особых точек» при некоторых концентрациях неэлектролитов ($C_{кр}$), которые определяют переход от стабилизации к разрушению структуры раствора. Для растворов низших спиртов и ацетона полученные нами значения $C_{кр}$ совпадают с литературными данными [9–11]. В растворах (вода–неэлектролит–ПАВ) величины критических концентраций неэлектролитов ($C_{кр}^*$) существенно сдвигаются в сторону меньших значений ($C_{кр}^* < C_{кр}$), что хорошо видно из рис. 3, а, б. Кроме того, для всех исследуемых систем было показано, что диапазоны концентраций неэлектролитов, при которых наблюдаются изменения формы изотермы адсорбции (переход от экспоненциального к линейному закону описания кривой $\sigma = f(\tau)$), и диапазоны концентраций неэлектролитов после достижения «особых точек» ($> C_{кр}^*$) в растворах (вода–неэлектролит–ПАВ) совпадают (см. данные табл. и рис. 3, а, б).

Экспериментальные данные позволяют предполагать, что существует взаимосвязь между динамикой адсорбции полимерных ПАВ и объемными эффектами в водных растворах неэлектролитов и ПАВ.

Таким образом, было установлено, что динамика адсорбции На-

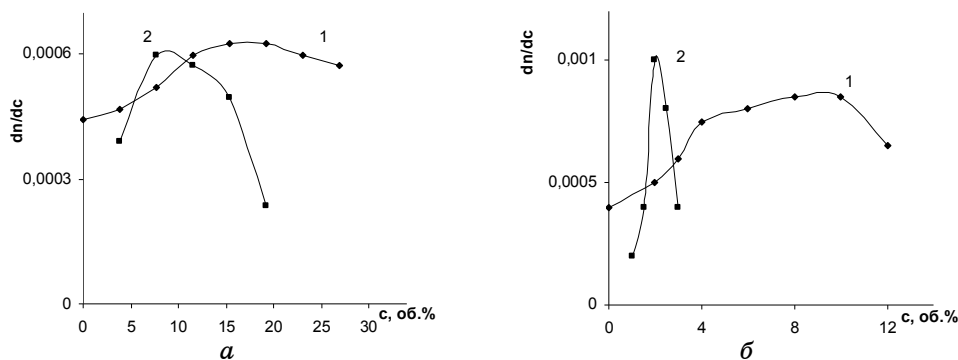


Рис. 3. Кривые $\Delta n/\Delta C_{н/э} = f(C_{н/э})$ для растворов: а — вода–этанол (1) и вода–этанол–гумат натрия (2); б — вода–*n*-пропанол (1) и вода–*n*-пропанол–гумат натрия (2).

солей гуминовых кислот может быть связана с объемными свойствами водных растворов неэлектролитов (низшие спирты и ацетон); закономерности адсорбции Na-солей гуминовых кислот из водных растворов неэлектролитов на границе с воздухом зависят от вида и концентрации неэлектролитов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Williams, *Langmuir*, **7**, No. 7: 1370 (1991).
2. И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник, *Физико-химическая механика гуминовых веществ* (Минск: Наука и техника: 1980).
3. С. Л. Хилько, Е. В. Титов, *Коллоид. журн.*, **57**, № 6: 873 (1995).
4. С. Л. Хилько, Е. В. Титов, *Журн. приклад. химии*, **73**, № 8: 1383 (2000).
5. С. Л. Хилько, Е. В. Титов, А. А. Федосеева, *Коллоид. журн.*, **63**, № 5: 706 (2001).
6. *Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества* (Ред. А. А. Абрамзон, Е. Д. Шукин) (Ленинград: Химия: 1984).
7. V. V. Fainerman, R. Miller, and E. V. Aksenenko, *Advances in Colloid and Interface Science*, **96**: 339 (2002).
8. V. V. Fainerman and R. Miller, *Tensid Surfactants Detergents*, **38**, No. 4: 224 (2001).
9. О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Москва: АН СССР: 1957).
10. Ю. И. Наберухин, В. А. Рогов, *Успехи химии*, **40**, № 3: 369 (1971).
11. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, *Теплоты смешения жидкостей: Справочник* (Ленинград: Химия: 1970).