

**И.А. Титорский,  
Е.Ф. Буканова,  
И.В. Семенова,  
\*В.М. Филиппенков**  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
\*ЗАО «Научно-исследовательский  
центр бытовой химии»

## **АДСОРБЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

УДК 648.18+661.182.24+541.18

**И**зучены физико-химические свойства и моющее действие растворов ПАВ, комплексообразователей и их бинарных смесей. Установлено, что комплексообразователи повышают адсорбцию ПАВ на пигментном загрязнении и адсорбируются на частицах сажи, диспергируют ее и образуют с сажой амфифильные комплексы, обладающие высокой поверхностной активностью. Показано, что в присутствии комплексообразователей возрастает моющая способность ПАВ.

В состав современных СМС входят различные компоненты, обязательными из которых являются: поверхностно-активные вещества, комплексообразователи и щелочные компоненты [1]. В настоящее время в качестве поглотителей солей жесткости используют водорастворимые комплексообразователи, являющиеся, как правило, низко- и высокомолекулярными полифункциональными кислотами или их натриевыми солями [2]. Из литературных данных известно, что наиболее распространенный из них, триполифосфат натрия, обладает высоким моющим действием [3,4], однако, как все фосфаты, он нарушает экологическое равновесие в природе, засоряя водоемы водорослями. В связи с этим актуальной задачей является углубленное изучение механизма действия комплексообразователей и достижения высокого моющего эффекта композиций.

Целью работы является исследование коллоидно-химических свойств растворов водорастворимых комплексонов, ПАВ их бинарных смесей и изучение механизма моющего действия комплексообразователей.

В качестве объектов исследования были выбраны неионное ПАВ – неол (оксиэтилированный моноалкилфенол со степенью оксиэтилирования 12), ТУ 2483-077-05766801-98. Общая формула:  $C_9H_{19}-C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_{12}H$  и анионное ПАВ-сульфонол-порошок (алкилбензолсульфонат натрия), ТУ 2481-037-04689375-95. Общая формула:  $C_nH_{2n+1}-C_6H_4SO_3Na$ , где  $n=12-18$ .

В качестве комплексообразователей использовали: триполифосфат натрия (натриевая соль полифосфорной кислоты), ГОСТ 13493-86. Общая формула  $Na_5P_3O_{10}$ ; трилон Б (тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), (BASF). Общая формула:  $Na_4C_{10}H_{12}O_8N_2$ ; лимонная кислота (пищевая), ГОСТ 908-79. Общая формула:  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ; образующая в щелочной среде цитрат натрия, ОЭДФ (оксиэтилидендифосфовая кислота), ТУ 6-09-5372-87. Общая формула:  $C_2H_8O_7P_2$ .

Поверхностное натяжение водных растворов исследуемых веществ на границе с воздухом измеряли тензиометрическим методом [5]; величину связываемости ионов  $Ca^{2+}$  комплексообразователями определяли комплексонометрическим титрованием [6]; размер части суспензий сажи в растворах комплексообразователей и ПАВ определяли методом световой микроскопии [7], гранулометрические характеристики рассчитывали с помощью программы «PhotoM»; моющую способность композиций при температуре  $60^\circ C$  оценивали на стандартной ткани с пигментно-жировым загрязнением ЕМРА-106 на приборе Линитест (ГОСТ 22561.15-95).

Водорастворимые комплексообразователи, являющиеся полидентантными лигандами, используют, прежде всего, для связывания

солей жесткости. Путем прямого титрования воды жесткостью 5,35 мг-экв/л различными комплексообразователями была определена величина связываемости ионов  $\text{Ca}^{2+}$  [6], значения которой приведены в

табл. 1. Из представленных данных видно, что лучшей способностью связывать соли жесткости обладает ОЭДФ. У остальных комплексообразователей связывающая способность практически одинакова.

Таблица 1. Величины связываемости ионов кальция комплексообразователями.

| Комплексо-образователь | Молекулярная масса, г/моль | Комплексообразующая способность |             |                                                 |
|------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|
|                        |                            | мг Са/г                         | мг-экв Са/г | гр. комп./ на 1000 мл жесткой воды(5,35 мг-экв) |
| ТПФ Na                 | 368                        | 108,3                           | 5,4         | 0,96                                            |
| Трилон Б               | 326                        | 89,6                            | 4,5         | 1,16                                            |
| ОЭДФ                   | 206                        | 346,7                           | 17,3        | 0,3                                             |
| Цитрат Na              | 210                        | 107                             | 5,2         | 1                                               |

Кроме того, полученные результаты позволяют определить, при какой концентрации комплексообразователей в растворе происходит полное связывание солей жесткости, что теоретически равноценно образованию «мягкой» воды. Этот факт был подтвержден исследованием моющей способности комплексообразователей в дистиллированной и в жесткой воде на стандартно-

загрязненном хлопке (рис.1). Из приведенных результатов видно, что при концентрации комплексообразователей 1,5 г/л эффективность моющего действия повышается, но не достигает величины, соответствующей дистиллированной воде. Это можно объяснить тем, что процесс образования комплекса находится в равновесии, и в растворе присутствует небольшое количество ионов кальция

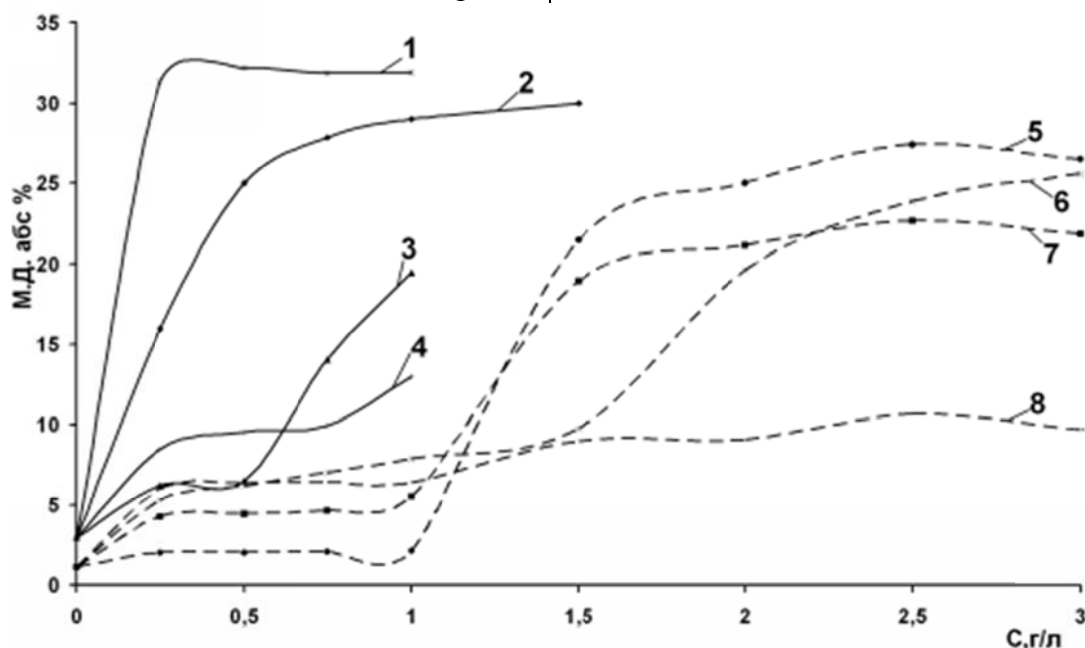


Рис. 1. Зависимость моющего действие комплексообразователей от концентрации на стандартно загрязненной ткани в дистиллированной (1 - 4) и жесткой (5 - 6) воде. 1, 5 - трилон Б; 2, 7 - ТПФ Na; 3, 6 - ОЭДФ; 4, 8 - цитрат Na.

Моющая способность комплексообразователей уменьшается в ряду: ТПФ Na, ОЭДФ, трилон Б, цитрат Na, который даже после полного связывания солей жесткости не проявляет такой же эффективности, как другие комплексообразователи.

Это, по-видимому, связано с устойчивостью комплекса цитрата с кальцием, который имеет наименьшую константу устойчивости по сравнению с константами других комплексов [2], и она сопоставима с устойчивостью комплекса ткань – соли жесткости.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все комплексоны обладают самостоятельным моющим действием. Ранее нами было показано, что смеси триполифосфата калия с анионными и неионными ПАВ обладают синергизмом моющего действия [3]. Для объяснения полученного эффекта необходимо было исследовать в каких стадиях моющего процесса участвуют комплексообразователи.

Моющее действие (удаление загрязнения) представляет собой адсорбционно-десорбционный параллельно-последовательный процесс, в котором участвуют поверхность, загрязнитель и раствор моющей композиции, эффективность

действия которой определяется участием ее компонентов в различных стадиях стирки и взаимодействием с загрязнением [1,7].

Для установления механизма моющего действия водорастворимых комплексообразователей различными методами было изучено взаимодействие комплексообразователей с сажей П-803, входящей в состав пигментно-масляного загрязнения ткани ЕМРА - 106. Исследована адсорбция комплексообразователей на саже при комнатной температуре. Из графиков, представленных на рис.2, видно, что ТПФ Na, и трилон Б обладают наилучшей адсорбционной способностью. Вероятно, эти соединения будут обладать лучшей стабилизирующей способностью.

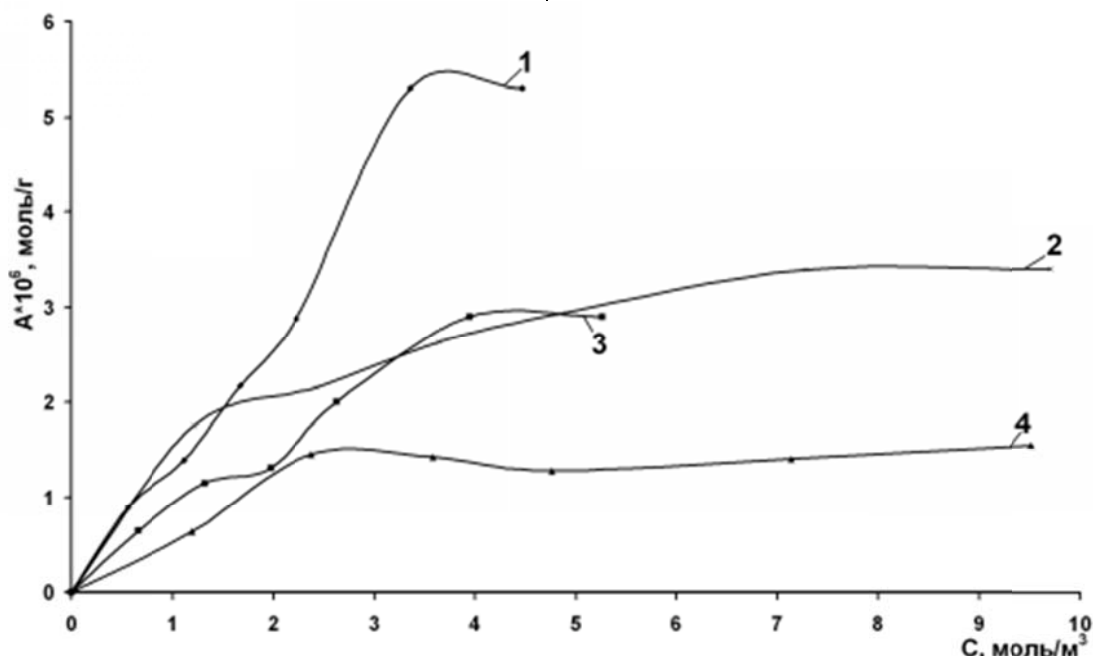


Рис. 2 Изотермы адсорбции комплексообразователей на саже. 1 - ТПФ Na; 2 - ОЭДФ; 3 - трилон Б; 4- цитрат Na .

Для установления характера адсорбционного взаимодействия сажи и компонентов моющей смеси была изучена адсорбция ТПФ Na, ОЭДФ и неонла при разных температурах и по уравнению Ленгмюра рассчитаны константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию взаимодействия адсорбтива с адсорбентом.

По полученным значениям констант были вычислены значения теплот адсорбции по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $Lg(k)$  от  $1/T$  ( $^{\circ}K$ ), т. к. теплота адсорбции и константа  $k$  связаны соотношением:  $Lg(k)=Q/RT$ ,

$tga=Q/R$  [8]. Полученные значения теплот адсорбции комплексообразователей и ПАВ на саже показывают, что адсорбция комплексонов протекает энергетически более выгодно, чем адсорбция неонла. Значения теплот адсорбции указывают на физический характер адсорбции.

Адсорбция комплексообразователей и ПАВ на неполярном загрязнении приводит к гидрофиллизации его поверхности. Влияние компонентов моющей смеси на диспергирование и стабилизацию сажи было изучено методом измерения седиментационных объемов [9] и световой микроскопии.

Таблица 2. Константы адсорбционного равновесия и теплоты адсорбции комплекссообразователей и ПАВ на неполярном адсорбенте.

| Вещество          | T, °C | $A_{\max} \cdot 10^6$ ,<br>моль/г | $A_{\max} \cdot 10^7$ ,<br>моль/м <sup>2</sup> | k, м <sup>3</sup> /моль | Q кДж/моль |
|-------------------|-------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------|------------|
| ТПФ Na            | 25    | 5,3                               | 3,5                                            | 532,3                   | -37,1      |
|                   | 40    | 3,7                               | 2,5                                            | 933,3                   |            |
|                   | 60    | 1,7                               | 1,1                                            | 2548,6                  |            |
| ОЭДФ              | 25    | 3,4                               | 2,3                                            | 278,7                   | -28,4      |
|                   | 40    | 2,6                               | 1,7                                            | 600,6                   |            |
|                   | 60    | 2,4                               | 1,6                                            | 940,0                   |            |
| Неонол АФ<br>9-12 | 30    | 4,4                               | 2,9                                            | 19,8                    | -8,7       |
|                   | 50    | 3,5                               | 2,3                                            | 152,1                   |            |
|                   | 70    | 2,5                               | 1,7                                            | 163,1                   |            |

Результаты приведены в табл. 3. Так как данный загрязнитель является неполярным соединением, то оно плохо смачивается водой и имеет большой седиментационный объем. В присутствии комплекссообразователей наблюдается

снижение седиментационных объемов, обусловленная адсорбцией на поверхности загрязнителя и увеличения стабилизации частиц сажи. Наиболее эффективными из них являются ОЭДФ, ТПФ Na и трилон Б, менее цитрат натрия.

Таблица 3. Значения седиментационных объемов и размер частиц суспензии сажи в растворах комплекссообразователей и неонола.

| Состав<br>Показатели                         | Вода | Неонол | Трилон Б | ТПФ Na | ОЭДФ | Цитрат Na | Неонол+ТПФ Na |
|----------------------------------------------|------|--------|----------|--------|------|-----------|---------------|
| Седиментационный<br>объем, мл                | 25,5 | 30     | 16       | 17,6   | 16,7 | 18,5      | 2,7           |
| Радиус наиболее<br>вероятной фракции,<br>мкм | 50   | 2,5    | 7        | 11     | 8,4  | 4,3       | 2,6           |

При введении в раствор ПАВ, согласно правилу полярности Ребиндера [7], на поверхности сажи образуется мономолекулярный слой, состоящий из молекул ПАВ, обращенных гидрофильной частью наружу, вследствие чего седиментационный объем должен значительно снизиться. Однако при рабочей концентрации ПАВ образуется полимолекулярный слой и к тому же происходит сильное диспергирование частиц сажи, она перестает осаждаться под действием силы тяжести, что приводит к максимальному седиментационному объему сажи в растворе неонола.

При исследовании смеси комплекссообразователя с ПАВ, проявляется синергетический эффект, седиментационный объем снижается, что говорит о значительной гидрофилизации сажи.

Для оценки диспергирующей способности комплекссообразователей, неонола и их смеси получены микрофотографии суспензии сажи методом просвечивающей световой микроскопии и рассчитаны гранулометрические характеристики сажи и радиус наиболее вероятной фракции (табл.3). Показано, что лучшей диспергирующей способностью обладают ПАВ и смесь ПАВ с ОЭДФ. Сами комплекссообразователи также значительно способствуют диспергированию сажи.

Наличие взаимодействия в системе сажа - комплекссообразователи было подтверждено посредством анализа изотерм поверхностного натяжения комплекссообразователей на границе раствор - воздух и комплексобразователь – сажа (рис. 3). Из представленных результатов следует, что сами

комплексобразователи не обладают поверхностной активностью. Однако в присутствии сажи происходит значительное понижение поверхностного натяжения. Можно предположить, что адсорбционный агрегат сажи с

комплексобразователем представляет собой амфифильное соединение и ведет себя как поверхностно активное вещество, неполярной частью которого является сажа, а полярной – комплексобразователь.

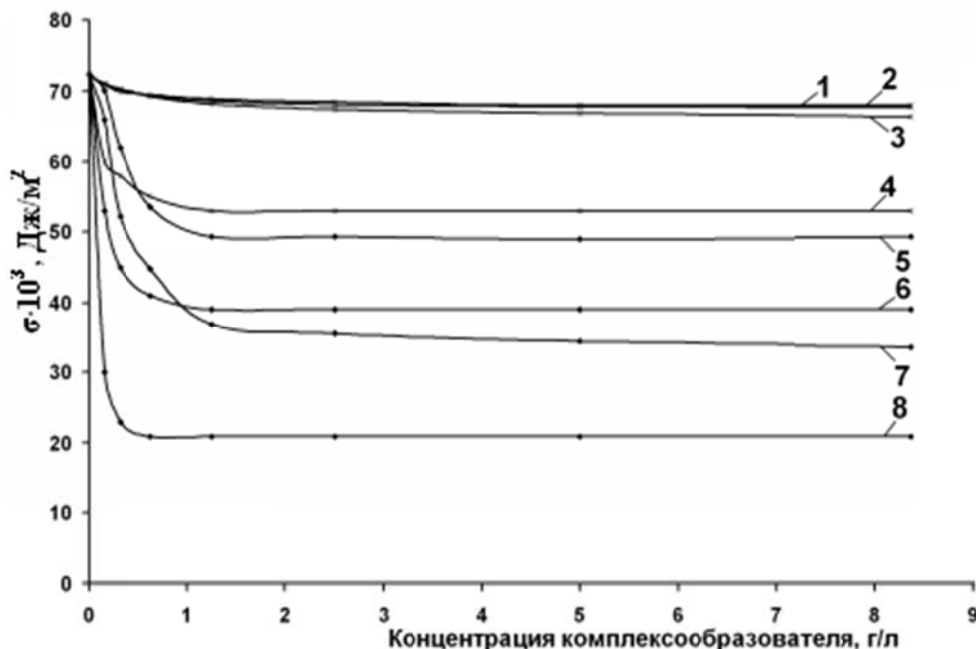


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов комплексобразователей в воде (1 - 4) и в присутствии сажи (5 - 8). 1, 7 - ТПФ Na; 2, 6 – ОЭДФ; 3, 5 - цитрат Na; 4, 8 - трилон Б.

Таким образом, изучение действия комплексобразователей на пигментное загрязнение позволяет сделать вывод о том, что введение комплексобразователей положительно влияет на стабилизацию и диспергирование этого рода загрязнения, что делает их активными компонентами моющей смеси.

Комплексоны, входящие в состав моющего раствора, оказывают влияние на физико-химические свойства растворов НПАВ в воде различной жесткости и адсорбцию на различных границах раздела фаз.

Были получены изотермы поверхностного натяжения водного раствора неолола и его смеси с ТПФ Н (в соотношении 1:1 масс.) на границе с воздухом в воде различной жесткости, используя которые были определены значения ККМ мицеллярных растворов и рассчитаны параметры адсорбционных слоев ПАВ (табл.4) [5].

Из представленных данных следует, что в присутствии электролита ККМ

растворов неолола снижается, что связано, с одной стороны, с уменьшением количества водородных связей между молекулами воды и, как следствие, ухудшением растворимости ПАВ [10] и, с другой стороны, с возможностью образования смешанных ассоциатов неионных ПАВ с катионами электролитов аналогично взаимодействию неионных и анионных ПАВ[11].

Как видно из табл. 4, в присутствии электролита наблюдается изменение характеристик адсорбционного слоя: возрастает величина адсорбции на границе раствор – воздух, уменьшается площадь, занимаемая одной молекулой и увеличивается толщина слоя, т.е. поверхностный слой ПАВ становится более плотным.

Была изучена адсорбция неолола на пигментном загрязнении в воде различной жесткости, а также в присутствии ТПФ Na и по уравнению Ленгмюра рассчитана величина максимальной адсорбции

(табл. 4). Из представленных данных следует, что неонол адсорбируется в жесткой воде хуже, чем в дистиллированной. Это можно объяснить

тем, что НП АВ участвует в процессе диспергирования солей жесткости, что приводит к уменьшению его адсорбции на саже [12].

Таблица 4. Влияние ТПФ Na на параметры адсорбционного слоя неонла на различных границах раздела фаз.\*

| Состав<br>Параметры                              | В дистиллированной воде |                 | В жесткой воде |                 |
|--------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                                                  | Неонол                  | Неонол + ТПФ Na | Неонол         | Неонол + ТПФ Na |
| $\Gamma_{\max} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup> | 2,46<br>0,067           | —<br>0,087      | 2,63<br>0,060  | 3,76<br>0,084   |
| $S_o \cdot 10^{17}$ , м <sup>2</sup>             | 0,057<br>2,77           | —<br>1,9        | 0,053<br>2,93  | 0,045<br>1,98   |
| $\delta \cdot 10^{10}$ , м                       | 14,9<br>0,475           | —<br>0,691      | 15,4<br>0,449  | 17,8<br>0,665   |
| $C_{\text{ККМ}}$ , моль/м <sup>3</sup>           | 0,113<br>—              | —<br>—          | 0,085<br>—     | 0,019<br>—      |

\* Числитель – асорбция на границе раствор-воздух, знаменатель – адсорбция на границе раствор-сажа.

В присутствии ТПФ Na увеличивается значение максимальной адсорбции неонла на поверхности сажи. При этом уплотняется адсорбционный слой ПАВ и уменьшается площадь, приходящаяся на одну молекулу неонла (табл. 4), что, может быть связано с вхождением ТПФ Na в состав адсорбционного слоя.

Величина адсорбции неонла на поверхности сажи мала по сравнению с адсорбцией на границе раствор – газ, что не позволяет считать определяющим действием неонла в процессах диспергирования и стабилизации частиц сажи. Вероятно, эту функцию выполняет ТПФ Na.

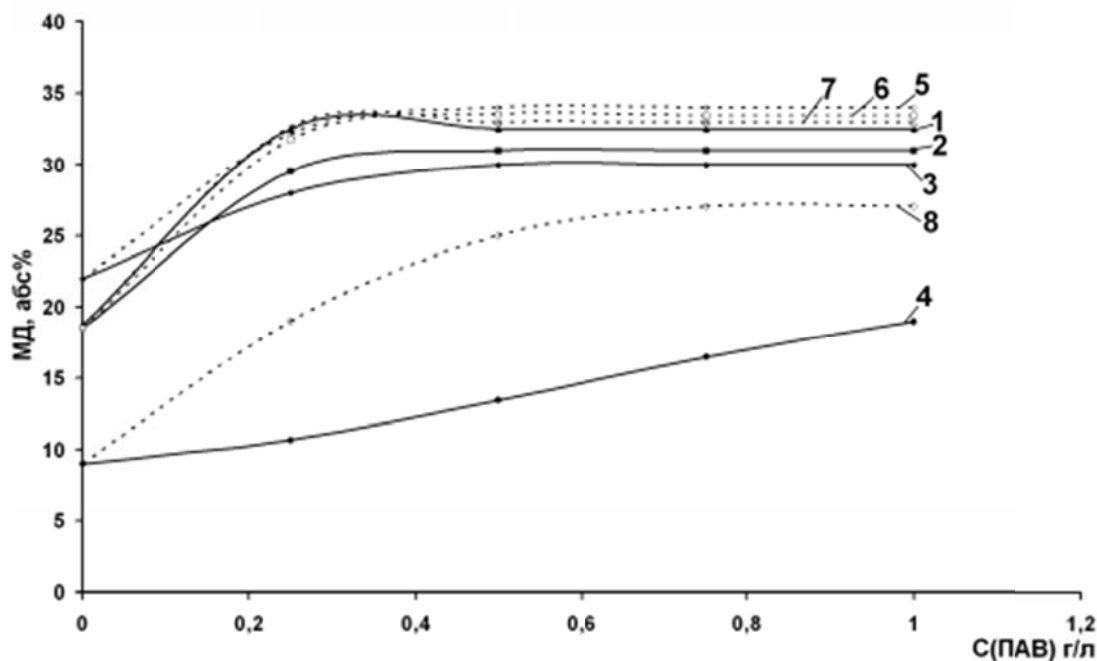


Рис. 4. Зависимость моющего действия бинарной смеси ПАВ – комплексообразователь от концентрации ПАВ в жесткой воде при постоянной концентрации комплексообразователей 1,5 г/л. АБС Na (сплошные линии); неонол (пунктирные линии). 1, 6 – ОЭДФ; 2, 7 – ТПФ Na; 3, 5 – трилон Б; 4, 8 – цитрат Na.

Было исследовано моющее действие неона и АБС натрия в присутствии комплексообразователей (концентрация комплексонов 1,5 г/л) в жесткой воде на хлопке, загрязненным пигментно-масляным загрязнением (рис. 4). Из представленных данных видно, что в присутствии комплексообразователей моющая способность ПАВ возрастает, что связано с активной ролью комплексообразователей на различных стадиях моющего процесса.

Проведенные исследования физико-химических свойств и моющего действия растворов ПАВ, комплексообразователей и их бинарных смесей показали, что

комплексообразователи обладают полифункциональным действием в моющем процессе. Помимо связывания солей жесткости, они облегчают мицеллообразование раствора НПАВ, повышают адсорбцию на загрязнениях и улучшают смачивание загрязненной ткани. Кроме того, комплексообразователи адсорбируются на частицах неполярного загрязнения, диспергируют его и образуют с сажей амфифильные комплексы, обладающие высокой поверхностной активностью. Совокупность этих факторов обеспечивает высокую взаимную активацию компонентов моющих композиций ПАВ и комплексообразователей.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. М.: Легпромбытиздат, 1985.
2. Васильев В.П. Комплексоны и комплексоны. М.: Химия, 1996.
3. Титорский И.А., Филиппенков В.М., Буканова Е.Ф., Дулина О.А., Симакова Г.А. // SOFW-Jornal (Russian version), 2003, №6, С. 44.
4. Абрамзон А.А., Котомин А.А. // Ж. прикл. химии, 2000, т.72, №11.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. проф. Фролова Ю.Г. и доц. Гродского А.С. М.: Химия, 1986.
6. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия. 1988.
7. Ребиндер П.А. // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989.
9. Титорский И.А., Буканова Е.Ф., Скловский М.Д. // Тез. докл. VIII конференции по ПАВ и сырью для их производства, Белгород, 1992. С.150.
10. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982.
11. Плетнев М.Ю. // Коллоидн. ж. 1987, т.49, №1. С.184
12. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю., Ахметжанов И.С. // Тез. докл. VIII конференции по ПАВ и сырью для их производства, Белгород, 1992. С.150.