

АДСОРБЦИЯ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И ПАВ НА ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ

Е.Ф. Буканова[@], доцент, А.А. Лапшин, студент, И.И. Чупарин, студент

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: bukanova.e@mail.ru

Изучена адсорбция компонентов моющего раствора на чистой и загрязненной хлопчатобумажной ткани в воде различной жесткости. Порядок величин теплот адсорбции солей Ca^{2+} свидетельствует о протекании химической реакции солей жесткости с отрицательно заряженными группами волокон ткани. Введение комплексообразователей уменьшает концентрацию кальциевых солей в растворе. Показано, что величина адсорбции смеси анионных и неионных ПАВ на ткани выше, чем для индивидуальных ПАВ. Присутствие бинарного комплексообразователя повышает адсорбционную и моющую способность композиций в жесткой воде.

Ключевые слова: адсорбция, анионные ПАВ, неионное ПАВ, загрязненная ткань, соли жесткости, смеси поверхностно-активных веществ, комплексообразователи, моющая способность.

ADSORPTION OF HARDNESS SALTS AND SURFACTANTS ON THE COTTON FABRIC

E.F. Bukanova[@], A.A. Lapshin, I.I. Chuparin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: bukanova.e@mail.ru

The adsorption of the washing components solution on clean and contaminated cotton fabric in water with various hardness have been investigated. The order of magnitude of the heats of adsorption of Ca^{2+} salts indicates the occurrence of a chemical reaction of hardness salts with negatively charged fibers of the fabric. Addition of a complexing agent reduces the concentration of calcium salts in solution. It was shown that the adsorption of nonionic surfactant and anionic surfactant mixtures on fabrics is higher than that for individual surfactants. The presence of a binary chelator in solution increases the adsorption ability and detergency of the compositions in hard water.

Keywords: adsorption, anionic surfactants, nonionic surfactants, soiled fabric, hardness salts, surfactant mixture, chelating agents, detergency.

Одной из основных проблем производителей синтетических моющих средств (СМС) является борьба с солями жесткости, которые оседают на ткани, барабане и нагревательных элементах автоматических стиральных машин. Ионы щёлочноземельных металлов взаимодействуют как с анионами ПАВ, так и с поверхностными кислыми группами загрязнения, образуя практически необратимо поверхностный комплекс, оседающий на ткани [1].

По современным представлениям, моющее действие является многофакторным адсорбционно-десорбционным параллельно-последовательным

процессом, одной из стадий которого является адсорбция ПАВ на очищаемой поверхности, зависящая от типа ПАВ, характера загрязнения, вида ткани, жесткости воды и другие условия проведения процесса [2]. Поэтому при создании высокоэффективных СМС необходимо тщательно анализировать механизм адсорбции компонентов моющего раствора на ткани.

Целью работы является исследование адсорбционных свойств трехкомпонентной смеси ионных и неионных ПАВ и бинарных комплексообразователей на хлопчатобумажной ткани в дистиллированной и жесткой воде.

Экспериментальная часть

В работе были использованы анионные и неионные ПАВ и поглотители солей жесткости различной природы:

1) Алкилбензосульфат натрия – Nansa HS 80S – анионное ПАВ (АПАВ), продукт компании Huntsman Corporation, США. Общая формула: $C_{12}H_{25}-C_6H_4(-SO_3Na)$. $M = 348$ г/моль.

2) Оксиэтилированный жирный спирт со степенью оксиэтилирования 10 – Синтанол АЛМ-10 – неионное ПАВ (НПАВ), продукт компании ООО «Завод Синтанолов», Россия. Структурная формула: $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_{10}$ где $n = 10 \div 13$, $M = 618$ г/моль

3) Мыльные гранулы – смесь натриевых солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот – анионное ПАВ, продукт компании Beta SoapSp. zo.o., Польша. $M \approx 888$ г/моль.

4) Цеолит 4A – Zeolite 4A – ионообменник, гидратированный алюмосиликат, продукт компании Alumina Factory Birac, Босния и Герцеговина. Формула $[Na(AlO_2)(SiO_2)]12 \cdot H_2O$. $M = 1722$ г/моль.

5) ОЭДФК – гидроксиэтилидендифосфоновая кислота. Продукт компании Binova Chemical, Россия. Общая формула $C_2H_8O_7P_2$. $M = 206$ г/моль.

В экспериментах использовали воду жесткостью 5.35 мг-экв/л – модель жесткой воды, встречающейся в средней полосе России;

хлопчатобумажную и стандартно-загрязненную хлопчатобумажную ткань ЕМРА 106, продукт компании Оллен Технолаб.

Величину адсорбции компонентов моющего раствора на ткани рассчитывали по разнице концентраций веществ до и после адсорбции по стандартной методике [3]. Концентрацию ПАВ до и после адсорбции определяли рефрактометрическим методом путем измерения индекса рефракции n_d^{20} растворов ПАВ на цифровом рефрактометре DR-1 США, фирма АТАГО. Количество ионов кальция определяли комплексонометрическим титрованием [4].

Величину удельной поверхности ткани определяли по адсорбции красителя метиленового голубого. Для чистой ткани $S_{уд} = 14$ м²/г, для загрязненной – $S_{уд} = 6.9$ м²/г.

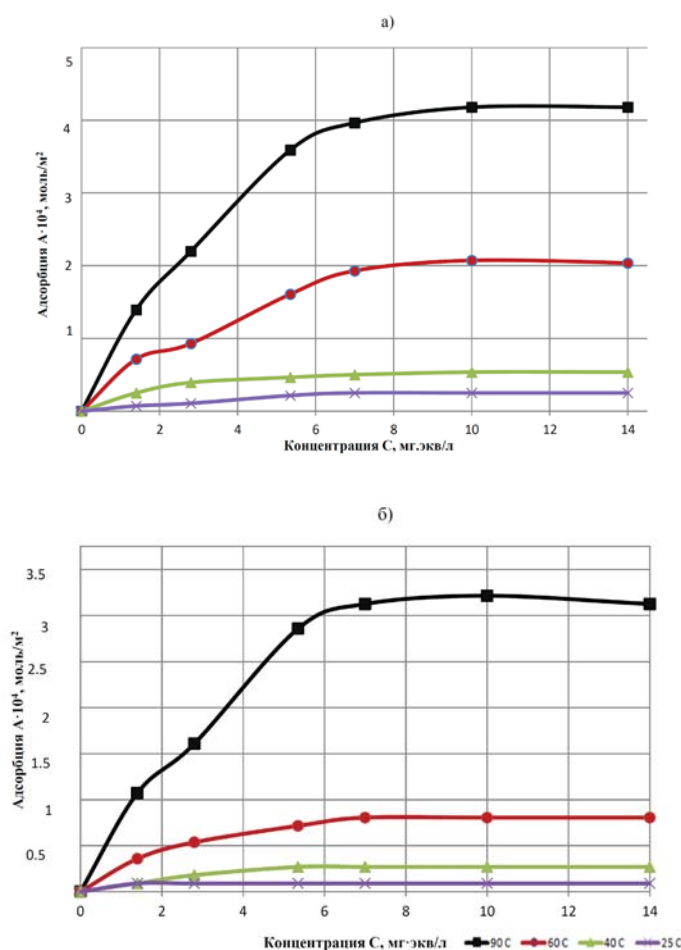


Рис. 1. Адсорбция ионов Ca^{2+} на хлопчатобумажной ткани при различных температурах: а) на чистой ткани; б) на стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106.

Результаты и их обсуждение

Исследована адсорбция ионов Ca^{2+} на чистой и стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106 при различных температурах. Адсорбцию проводили при механическом воздействии в стиральной машине Linitest. Полученные изотермы адсорбции ионов Ca^{2+} на твердой поверхности (ткани) представлены на рис. 1, из которых следует, что адсорбция возрастает с увеличением температуры. Данные результа-

ты свидетельствуют о химическом характере протекания процесса.

С помощью уравнения Ленгмюра в линейных координатах рассчитаны константы адсорбционного равновесия и максимальная адсорбция ионов кальция на ткани при различных температурах (табл. 1). По значениям констант k найдены теплоты адсорбции. Для этого строили график в координатах $\lg(k)$ от $1/T$ ($^\circ\text{K}$), тангенс угла наклона прямой и теплота адсорбции связаны соотношением: $\lg(k) = Q/RT$, $\text{tg}\alpha = Q/R$ [5].

Таблица 1. Константы уравнения Ленгмюра и теплоты адсорбции солей кальция на ткани

Ткань	$A_{\text{max}} \cdot 10^3, \text{ моль/м}^2$				$k, \text{ м}^3/\text{моль}$				$Q, \text{ кДж/моль}$
	25°C	40°C	60°C	90°C	25°C	40°C	60°C	90°C	
ХБ	0.4	0.6	2.6	4.8	1.3	1.45	1.6	1.75	148.3
ЕМРА 106	0.04	0.1	0.4	1.3	1.05	1.25	1.37	1.54	118.6

Значения теплот адсорбции ионов кальция на ткани, представленные в табл. 1, подтверждают химический характер их взаимодействия с тканью. Сравнение теплот адсорбции Ca^{2+} с аналогичными величинами при адсорбции НПАВ и комплексона ОЭДФК на ткани [6] показывает, что гидрокарбонат кальция адсорбируется предпочтительнее других компонентов и затрудняет процесс очистки поверхности. В связи с этим рецептуры СМС должны обязательно содержать экологичные комплексообразователи, эффективно поглощающие соли двухвалентных металлов.

Для удаления солей жесткости в рецептуру моющих композиции вводят водорастворимые комплексоны, в качестве которых используют со-

единения, связывающие соли щелочноземельных металлов в хелаты, и водонерастворимые комплексоны (гидратированные алюмосиликаты) [1]. В качестве последнего был использован цеолит 4А, размер примерно 80% частиц которого, по данным метода динамического светорассеяния, составляет 440 нм. Кроме того, частицы цеолита 4А имеют преимущественно округлую форму, высокую пористость и не обладают существенной абразивностью [6].

Методом прямого титрования воды жесткостью 5.35 мг-экв/л индивидуальными комплексообразователями (ОЭДФК и Цеолит 4А) и их бинарной смесью была определена величина связываемости ионов Ca^{2+} [4]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Связывающая способность комплексообразователей

Комплексообразователь	Молек. масса г/моль	Комплексообразующая способность	
		мг Са/г	г комп./ на 1000 мл жесткой воды (5.35 мг-экв)
ОЭДФК	206	346.7	0.3
Цеолит 4А	1722	210	0.85
ОЭДФК + Цеолит 4А	1928	278.4	0.58

Из приведенных данных следует, что связывающая способность ОЭДФК значительно превышает аналогичную величину для Цеолита 4А. Использовать ОЭДФК в чистом виде экономически невыгодно ввиду ее высокой цены (~150 руб./кг). Цеолит достаточно дешевое соединение (~40 руб./кг), однако для достижения полного связывания Ca^{2+} требуется большее его количество. Нами показано, что смесь цеолита и ОЭДФК в соотношении 15:1 проявляет уси-

ленную связывающую способность по сравнению с индивидуальным цеолитом. Таким образом, использование бинарного комплексообразователя позволяет снизить стоимость продукта при достижении высокой степени связывания солей двухвалентных металлов.

Изучена адсорбция индивидуальных ПАВ (АБС Na, Синтанол АЛМ-10) и их смеси в соотношении 3:1 + 5 ч. мыльных гранул, а также адсорбция компонентов реального моющего состава,

Адсорбция солей жесткости и ПАВ на хлопчатобумажной ткани

содержащего бинарный комплексобразователь, в воде различной жесткости на чистой хлопчатобумажной и стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106. Адсорбцию проводили при механическом воздействии в стиральной машине Linitest. Фазовый контакт составлял 30 мин при 60°C.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции сме-

си ПАВ. Для индивидуальных ПАВ получены аналогичные зависимости. Полученные нами изотермы адсорбции ПАВ относятся к L2-типу [7]. Изотермы достигают плато в области больших концентраций, что свидетельствует о полном покрытии поверхности адсорбента. Одновременно определены величины ККМ исследуемых композиций (табл. 3).

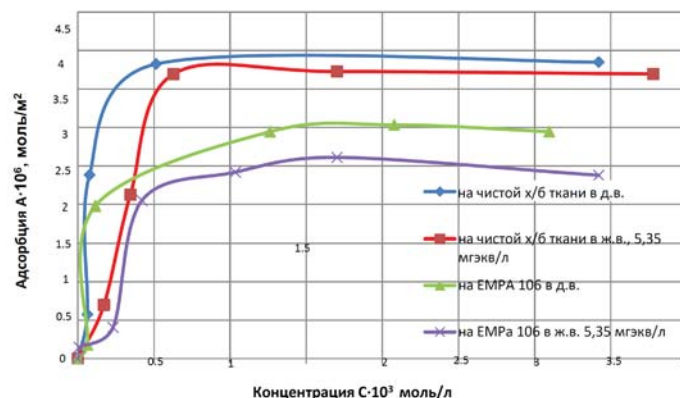


Рис. 2. Изотермы адсорбции смеси ПАВ из водного раствора на ткани.

Таблица 3. Адсорбционные характеристики индивидуальных ПАВ и их смеси на границе водный раствор – ткань в воде различной жесткости

Название	ККМ, моль/м ³	A _{max} ×10 ⁶ , моль/м ²		S _{мол} ×10 ²⁰ , м ²		δ×10 ⁹ , м	
		х/б ткань	ЕМРА 10 ⁶	х/б ткань	ЕМРА 10 ⁶	х/б ткань	ЕМРА 10 ⁶
В дистиллированной воде							
АБС Na	1.9	2.5	2.2	66.4	75.0	0.83	0.73
Синтанол АЛМ-10	1.3	3.6	3.0	46.1	55.4	2.7	2.3
Смесь ПАВ	0.0023	3.9	3.1	42.6	53.6	7.5	6.0
В воде жесткостью 5.35 мг-экв/л							
Смесь ПАВ	-	3.7	2.6	44.9	63.9	2.8	2.0
Смесь ПАВ + ОЭДФК + Цеолит 4А	-	4.2	3.9	39.6	42.6	8.1	6.9

Анализ полученных величин адсорбции ПАВ показывает, что Синтанол АЛМ-10 адсорбируется предпочтительнее, чем АБС Na на поверхности ткани. Вероятно, это связано с тем, что НПАВ взаимодействуют как с волокнами текстильных материалов, так и с частицами загрязнения преимущественно в результате сил Ван-дер-Ваальса.

Следует отметить, что характеристики адсорбционного слоя ПАВ на ткани изменяются по сравнению с аналогичными величинами на границе раствор – воздух. Для АПАВ расчетная площадь, занимаемая молекулой в предельно насыщенном адсорбционном слое, увеличивается по сравнению с площадью, занимаемой им на границе раствор – газ, которая по литературным данным составляет

для АБС Na 33×10^{-20} м², что свидетельствует об изменении расположения полярных групп и углеводородного радикала. Молекулы ПАВ в адсорбционном слое располагаются предположительно в форме деформированных полумицелл [7]. Адсорбцию мыльных гранул, состоящих из смеси натриевых солей жирных кислот, определить невозможно из-за их низкой растворимости в воде.

Максимальная адсорбция ПАВ на загрязненной ткани ниже, чем на чистой ткани, т.к. компоненты пигментно-масляного загрязнения конкурируют с ПАВ за адсорбционные центры на поверхности хлопчатобумажной ткани и часть ПАВ расходуется в результате адсорбции на гидрофобной поверхности загрязнения.

Смесь ПАВ, содержащая АБС Na, Синтанол АЛМ-10 и мыльные гранулы в соотношении 3:1:5, адсорбируется как на поверхности целлюлозных волокон, так и на поверхности загрязненной ткани лучше, чем индивидуальные ПАВ. Кроме того, в смеси АПАВ и НПАВ мицеллообразование начинается при меньшей концентрации по сравнению с индивидуальными компонентами. Это свидетельствует о наличии синергетического эффекта в смесях ПАВ, обусловленного образованием смешанных мицелл путем ассоциации

посредством взаимодействия противоионов. Действительно, оксиэтильные цепи неионных ПАВ являются аналогами макроциклических полиэфиров (так называемых) краун-эфиров, но в отличие от них имеют незамкнутую линейную структуру. Тем не менее, обладая большой гибкостью, они способны связывать в растворах различные катионы [9]. Образование смешанных мицелл с НПАВ предотвращает выпадение осадка и делает возможным изучить адсорбцию смеси ПАВ на ткани в воде различной жесткости.

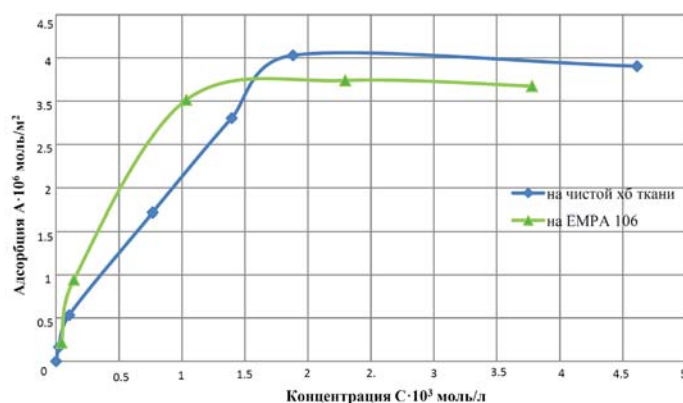


Рис. 3. Изотермы адсорбции смеси ПАВ + цеолит + ОЭДФК из водного раствора на ткани в воде жесткостью 5.35 мг·экв/л

Присутствие бинарного комплексообразователя в растворе повышает адсорбционную способность смеси (рис. 3) в жесткой воде, делая воду «условно мягкой».

По величине максимальной адсорбции как на чистой, так и загрязненной ткани исследованные композиции располагаются в ряд: реальный состав, содержащий смесь 3-х ПАВ с бинарным комплексообразователем, смесь ПАВ, Синтанол АЛМ-10,

АБС Na, т.к. в смесях АПАВ и НПАВ образование смешанных мицелл в растворе и монослоев на поверхности ткани происходит при более низких концентрациях по сравнению с индивидуальными ПАВ (табл.3).

Проведена оценка моющей способности разработанных композиций на стандартной хлопчатобумажной ткани с пигментно-масляным загрязнением ЕМРА-106 на приборе Линитест (ГОСТ 22561.15-95).

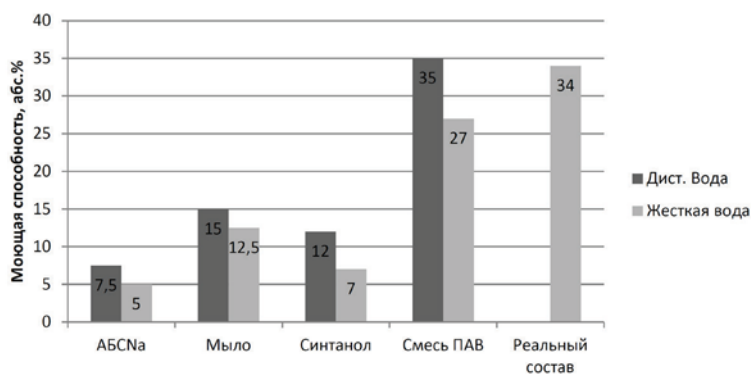


Рис. 4. Моющая способность композиций в воде различной жесткости при температуре 60°C (2 г средства на 1 л воды).

Как видно из рис. 4, моющая способность исследованных композиций в воде, содержащей хлорид кальция, ниже по сравнению с дистиллированной водой. Использование смеси анионных, неионных ПАВ и бинарного комплексообразователя обеспечивает высокую эффективность процесса удаления пигментно-масляных загрязнений в жесткой воде.

В результате проведенных исследований по-

казано, что адсорбция хлорида кальция на хлопчатобумажной ткани возрастает с увеличением температуры. Порядок величин теплоты адсорбции свидетельствует о протекании химической реакции солей жесткости с отрицательно заряженными группами волокон ткани. Использование бинарного комплексообразователя обеспечивает связывание солей жесткости.

Определены величины ККМ индивидуальных ПАВ и их смеси в дистиллированной воде и в воде, содержащей ионы Ca^{2+} . Показано, что для смесей ПАВ наблюдается синергетический эффект снижения ККМ за счет образования смешанных мицелл.

Исследована адсорбционная и моющая способность индивидуальных ПАВ (АБС Na, Синтанол АЛМ-10, мыло) и их смеси в соотношении 3:1:5, а также адсорбция компонентов реального моющего состава, содержащего бинарный комплексобразователь, состоящий из цеолита (15 частей) и ОЭДФК (1 часть), в жесткой воде на чистой хлопчатобумажной и стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106. Установлено, что величина максимальной адсорбции и эффективность удаления загрязнений для композиции, содержащей смесь АПАВ, НПАВ и комплексный поглотитель солей жесткости, больше, чем для индивидуальных ПАВ.

Список литературы:

1. Филиппенков В.М. // Прикладная аналит. химия. 2013. Т. IV. № 1(91). С. 40–48.
2. Smulder E. Laundry Detergents. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2002. 395 p.
3. Буканова Е.Ф., Григорьев Г.А., Дулина О.А. Поверхностные явления и адсорбция: практикум по коллоидной химии / Под ред. И.А. Турского. М.: МИТХТ, 1999. 66 с.
4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 2004. 445 с.
6. Kurzendorfer C.P., Kuhm P., Steber J. Zeolites in the Environment / In: Detergents in the Environment / Ed. M.J. Schwuger. New York: Marcel Dekker, 1997. 190 p.
7. Буканова Е.Ф., Дашко И.В., Турский И.А., Непотенко Е.Н. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 9. С. 557–560.
8. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: пер. с англ. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
9. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 348 с.

References:

1. Filippenkov V.M. // Prikladnaya analit. khimiya (Applied Analytical Chemistry). 2013. V. IV. № 1(91). P. 40–48 (In Russ.).
2. Smulder E. Laundry Detergents. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2002. 395 p.
3. Bukanova E.F., Grigor'ev G.A., Dulina O.A. Poverkhnostnye yavleniya i adsorbciya: praktikum po kolloidnoj khimii (Surface phenomena and adsorption: workshop on colloid chemistry) / Ed. by I.A. Turskij. M.: MITHT, 1999. 66 p. (In Russ.).
4. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Kompleksy i kompleksony metallov (Chelating agents and metal complexons). M.: Khimiya, 1988. 544 p. (In Russ.).
5. Frolov Yu.G. Kurs kolloidnoj khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy (Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems). M.: Khimiya, 2004. 445 p. (In Russ.).
6. Kurzendorfer C.P., Kuhm P., Steber J. Zeolites in the Environment / In: Detergents in the Environment / Ed. M.J. Schwuger. New York: Marcel Dekker, 1997. 190 p.
7. Bukanova E.F., Dashko I.V., Turskij I.A., Nepotenko E.N. // Khim. tekhnologiya (Chem. Technology.) 2010. V. 11. № 9. P. 557–560 (In Russ.).
8. Holmberg K., Jenson B., Kronberg B., Lindman B. Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnyh rastvorah (Surfactants and polymers in aqueous solutions). M.: Binom. Laboratoriya znanij, 2007. 528 p. (in Russ.).
9. Pletnev M.Yu. Kosmetiko-gigienicheskie moyushchie sredstva (Cosmetics and hygiene detergents). M.: Khimiya, 1990. 348 p. (in Russ.).