

УДК 541.64:532.72.547.992.3

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР–ВОЗДУХ

© 1998 г. Н. А. Макаревич*, Н. И. Афанасьев**, Ю. Б. Монаков***

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Беларуси
220072 Минск, ул. Сурганова, 9

**Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук
163061 Архангельск, наб. Северной Двины, 23

***Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 29.10.97 г.
Принята в печать 26.01.98 г.

В изотерму адсорбции Гиббса, Фаулера, Хилла-де Бура введена поправка, учитывающая связывание противоионов адсорбционными комплексами ионных ПАВ и получены новые выражения изотерм адсорбции в приближении Хилла-де Бура и Фаулера. Методом Вильгельми сняты кинетические зависимости поверхностного натяжения фракционированных лигносульфонатов на границе раздела и водных растворов с воздухом. На основе этих зависимостей рассчитаны коэффициенты диффузии, учитывающие отклонение адсорбционной системы от идеальности, которые сопоставлены с коэффициентами диффузии, измеренными методом лазерно-корреляционной спектроскопии.

Обработка экспериментальных данных по равновесной адсорбции фракционированных поверхностно-активных лигносульфонатов-ионитов из водных растворов с помощью уравнений Ленгмюра [1], Фольмера [2], Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма [3–4], Хилла-де Бура [5] показала, что адсорбцию этих ПАВ на границе раствор–воздух лучше других, но все же приближенно, описывает изотерма [5]. Известные уравнения диффузионной кинетики [6–10] требуют дополнительного уточнения, так как получены они с теми же ограничениями, что и уравнения, приведенные в работах [1–5].

Известно, что изотерма Хилла-де Бура получена для двумерной адсорбционной фазы на основе уравнения Ван-дер-Ваальса

$$(\pi + a/\omega)(\omega - b) = RT \quad (1)$$

и уравнения Гиббса для адсорбции из идеального газа

$$d\pi = RT\Gamma d\ln P \quad (2)$$

Здесь π – двумерное давление; ω – средняя площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу

в адсорбционном слое; a – константа двумерного притяжения адсорбат–адсорбат; b – константа отталкивания молекул адсорбата, равная площади молекулы в плотном адсорбционном слое; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; Γ – величина адсорбции; P – давление адсорбата в трехмерном газе (для разбавленных растворов можно поставить в соответствие концентрацию c). Как видно из выражения (2), изотерма, приведенная в работе [5], как, впрочем, и изотермы, полученные в работах [1–4], с известными оговорками может быть применена только для растворов неионогенных ПАВ. Для ионогенных ПАВ в уравнение Гиббса (2) необходимо ввести поправку на образование ионов в результате диссоциации молекул ПАВ в растворе [11, 12].

Вопрос учета диссоциации ПАВ в растворе в уравнении Гиббса находится в состоянии дискуссии. Авторы данной работы склоняются к мнению [12], согласно которому в уравнении Гиббса для полностью продиссоциированного электролита 1–1 при малых концентрациях (область Генри) вводится поправка в виде коэффициента, равного двум

$$d\pi = 2RT\Gamma d\ln c \quad (3)$$

Для реальных ассоциированных растворов в формуле (3) следует ввести поправку на связывание противоионов ассоциированными комплексами. Понятие степень связывания противоионов ассоциатами непосредственно вытекает из условия, определяющего заряд адсорбционного комплекса

$$q = e(n_i z_i + n_j z_j), \quad (4)$$

где n_i и n_j – соответственно числа агрегации поверхностно-активных ионов и противоионов, z_i и z_j – их валентность, e – элементарный заряд.

Если ввести степень связывания противоионов заряженным комплексом

$$\beta = n_j/n_i \quad (5)$$

$$n_j = \beta n_i, \quad (6)$$

то

$$q = n_i e(z_i + \beta z_j) \quad (7)$$

Из выражения (7) с учетом различия в знаках валентностей поверхностно-активного иона и противоиона следует, что при $\beta = 0$ заряд адсорбционного комплекса максимальен и определяется зарядом поверхностно-активного иона ez и числом агрегации этого сорта ионов n_i . При $\beta = 1$ заряд адсорбционного комплекса будет полностью скомпенсирован ($q = 0$) суммарным зарядом противоионов.

Для электролита, у которого валентности поверхностно-активного иона и противоиона по абсолютной величине равны $z_i = |z_j|$, условие (7) примет вид

$$q = en_i z_i (1 - \beta) \quad (8)$$

Отметим, что за степень связывания противоионов в литературе нередко принимается константа k_g [11], определяемая из линейной логарифмической зависимости поверхностной активности [13–15] от концентрации противоионов в растворе ПАВ, а также ионоселективным [16] или другими методами [12]. Исходя из условия сохранения заряда ассоциата, для ионных ПАВ (электролита 1–1) константа β может быть выражена через изотонический коэффициент $i_s = 2/(1 + \beta)$ [17].

Уравнение Гиббса для реальных растворов с учетом поправки на связывание противоионов адсорбционными комплексами должно иметь вид

$$\Gamma = -(1/i_s RT) d\sigma / d\ln c, \quad (9)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора ПАВ. Соответственно уравнение (3) принимает вид

$$d\pi = i_s RT d\ln c \quad (10)$$

При $\beta = 0$ выражение (10) переходит в формулу (3), а уравнение (9) в следующее:

$$\Gamma = -(1/2RT) d\sigma / d\ln c \quad (11)$$

Иными словами, получаются выражения, пригодные для разбавленных растворов полностью продиссоциированных ПАВ.

При $\beta = 1$ уравнение (10) переходит в формулу (2), а соотношение (9) – в формулу

$$\Gamma = (1/RT) d\sigma / d\ln c, \quad (12)$$

т.е. вытекают уравнения для неионных ПАВ.

Введем безразмерную величину – степень заполнения поверхности $\theta = \Gamma/\Gamma_m$, так что $\omega = 1/\Gamma$, $\omega_m = 1/\Gamma_m$, а Γ_m и ω_m – соответственно адсорбция и площадь, приходящаяся на молекулу, в насыщенном монослое, используя уравнение состояния (1) в виде

$$\pi = (RT/b)\theta/(1 - \theta) - a\theta^2/b^2 \quad (13)$$

и выражение (10), после соответствующих преобразований придем к новому уравнению изотермы адсорбции для растворов ионогенных ПАВ

$$p^{i_s} \equiv c^{i_s} = \theta/k_1(1 - \theta) \exp[\theta/(1 - \theta) - 2a/RTb] \quad (14)$$

либо

$$c = [\theta/k_1(1 - \theta) \exp(\theta/(1 - \theta) - k_2\theta)]^{1/i_s}, \quad (15)$$

где k_1 и k_2 – константа взаимодействия адсорбат–поверхность, адсорбат–адсорбат соответственно.

После логарифмирования выражение (15) примет вид

$$i_s \ln c = -\ln k_1 + \ln \theta/(1-\theta) + \theta/(1-\theta) - k_2 \theta, \quad (16)$$

удобный для определения k_1 и k_2 из экспериментальной изотермы адсорбции по графику зависимости $i_s \ln c - \ln \theta/(1-\theta) - \theta/(1-\theta)$ от θ .

Обратимся к уравнению диффузионной кинетики адсорбции ПАВ для идеальных растворов, известному как уравнение Уорда и Тордая [6], и запишем его для динамической адсорбции Γ_t неионогенных ПАВ

$$\begin{aligned} \Gamma_t = & 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - \\ & -(D/\pi)^{1/2} \int_0^t c(0, \tau)/(t-\tau)^{1/2} d\tau, \end{aligned} \quad (17)$$

где c_0 – равновесная концентрация ионов ПАВ в объеме, $c(0, t)$ – концентрация ионов ПАВ в приповерхностном слое, t – время существования поверхности, τ – переменная интегрирования, D – коэффициент диффузии, $\pi = 3.142$.

Решая совместно уравнения (15) и (17) [7], получаем новое выражение, описывающее диффузионную кинетику адсорбции ионогенных ПАВ на границе раствор–воздух

$$\begin{aligned} \Gamma_t = & 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2} k_1^{-1/i_s} \times \\ & \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta) \exp(\theta/(1-\theta) - k_2 \theta)]^{1/i_s} / (t-\tau)^{1/2}\} d\tau \end{aligned} \quad (18)$$

или

$$\begin{aligned} D = & \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1/i_s} \int_0^t \{[\theta/(1-\theta)] \times \right. \\ & \times \left. \exp(\theta/(1-\theta) - k_2 \theta)]^{1/i_s} / (t-\tau)^{1/2} d\tau \} \right\}^2 \end{aligned} \quad (19)$$

При $\beta = 0$ выражения (18) и (19) переходят в уравнения, пригодные для разбавленных растворов

ионогенных ПАВ в отсутствие неорганического электролита.

$$\begin{aligned} \Gamma_t = & 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi k_1)^{1/2} \times \\ & \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta) \exp(\theta/(1-\theta) - k_2 \theta)] / (t-\tau)^{1/2}\} d\tau \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} D = & \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1/2} \int_0^t \{[\theta/(1-\theta)] \times \right. \\ & \times \left. \exp(\theta/(1-\theta) - k_2 \theta)] / (t-\tau)^{1/2} d\tau \} \right\}^2 \end{aligned} \quad (21)$$

При $\beta = 1$ выражения (18) и (19) переходят в уравнения, пригодные для растворов неионогенных ПАВ и растворов ионогенных ПАВ с избытком концентрации противоионов

$$\begin{aligned} \Gamma_t = & 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2} k_1^{-1} \times \\ & \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta) \exp(\theta/(1-\theta) - k_2 \theta)] / (t-\tau)^{1/2}\} d\tau \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} D = & \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1} \int_0^t \{[\theta/(1-\theta)] \times \right. \\ & \times \left. \exp(\theta/(1-\theta) - k_2 \theta)] / (t-\tau)^{1/2} d\tau \} \right\}^2 \end{aligned} \quad (23)$$

В адсорбционных процессах, где взаимодействиями адсорбат–адсорбат можно пренебречь ($k_2 = 0$), уравнения (14) и (15) переходят в изотерму Фольмера [2]

$$c = \{[\theta/k_1(1-\theta)] \exp[\theta/(1-\theta)]\}^{1/i_s} \quad (24)$$

Следовательно, выражение (18) для ионогенных ПАВ в отсутствие неорганического электролита примет вид

$$\begin{aligned} \Gamma_t = & 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2} k_1^{-1/i_s} \times \\ & \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta) \exp(\theta/(1-\theta))]^{1/i_s} / (t-\tau)^{1/2}\} d\tau, \end{aligned} \quad (25)$$

Гидродинамические, молекулярные характеристики и параметры разветвленности лигносульфонатов

Фракция, №	S/OCH ₃	M _w × 10 ⁻³	M _w /M _n - 1	D ₀ × 10 ⁻⁶ , см/с	R _h , нм	G*	g**
1	0.94	8	0.4	0.24	9.0	1.0	1.0
2	0.61	41	0.7	0.14	17.5	0.72	0.83
3	0.53	55	0.8	0.13	18.2	0.69	0.75
4	0.47	66	0.8	0.12	19.0	0.67	0.71

* G = [h]_{разв}/[h]_{лин} – соотношение характеристических вязкостей разветвленных и линейных молекул.

** g = R_g разв/R_g лин – соотношение радиусов инерции разветвленных и линейных молекул.

а для ПАВ и растворов ионогенных ПАВ с избытком неорганического электролита записывается как

$$\Gamma_t = 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2}k_1^{-1} \times \\ \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta)\exp(\theta/(1-\theta)/(t-\tau)^{1/2})]d\tau\} dt \quad (26)$$

Соответственно уравнение (19) приведет к

$$D = \pi\Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0t^{1/2} - k_1^{-1/2} \int_0^t \{ [\theta/(1-\theta)] \times \right. \\ \left. \times \exp(\theta/(1-\theta)) - k_2\theta]/(t-\tau)^{1/2} d\tau \} \right\}^2 \quad (27)$$

$$D = \pi\Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0t^{1/2} - k_1^{-1} \int_0^t \{ [\theta/(1-\theta)] \times \right. \\ \left. \times \exp(\theta/(1-\theta))] / (t-\tau)^{1/2} d\tau \} \right\}^2 \quad (28)$$

Оценку коэффициентов диффузии на основе приведенных уравнений для ионных ПАВ можно провести в такой последовательности: получить экспериментальную временную зависимость величин адсорбции исследуемых ПАВ; по уравнению (16) из равновесных величин адсорбции определить константы k₁ и k₂; предварительно найдя величину максимальной адсорбции и θ, а также константу β (для определения i_s) из эксперимен-

тальной логарифмической зависимости критической концентрации насыщения адсорбционного слоя от концентрации противоиона, вносимого в раствор индифферентным электролитом (например, NaCl); по соответствующим уравнениям провести расчеты коэффициентов диффузии.

Объектом исследования в нашей работе служили фракционированные по ММ лигносульфонаты, для которых методом лазерно-корреляционной спектроскопии [18] в водно-солевом буферном растворе (0.10 моль/л NaCl + 0.14 моль/л Na₂HPO₄ · 12H₂O + 0.07 моль/л KН₂PO₄) pH 6.85 оценены коэффициенты трансляционной диффузии D₀ и эффективные гидродинамические радиусы R_h. Для них определена также степень сульфирования S/OCH₃ [19] и по данным вискозиметрии и светорассеяния найдены параметры длинноцепной разветвленности лигносульфонатов G и g соответственно (таблица).

Поверхностное натяжение водных растворов лигносульфонатов измеряли при 20°C методом Вильгельми с погрешностью ±2 × 10⁻⁴ Дж/м². На рис. 1 представлены зависимости σ(t) для водных растворов лигносульфонатов. На основе экспериментальных данных по кинетике поверхностного натяжения по уравнениям (17), (19), (23), (25), (29), (30) были рассчитаны коэффициенты диффузии.

Степень связывания противоионов β, входящая в выражения (15), (19), (27) для лигносульфонатов определена из логарифмической зависимости критической концентрации насыщения адсорбционного слоя и поверхностной активности от концентрации противоиона, вносимого в раствор хлоридом натрия. Величина β составила 0.3. Эта константа использована в расчетах констант адсорбции k₁ и k₂ и коэффициентов диффузии по соответствующим уравнениям.

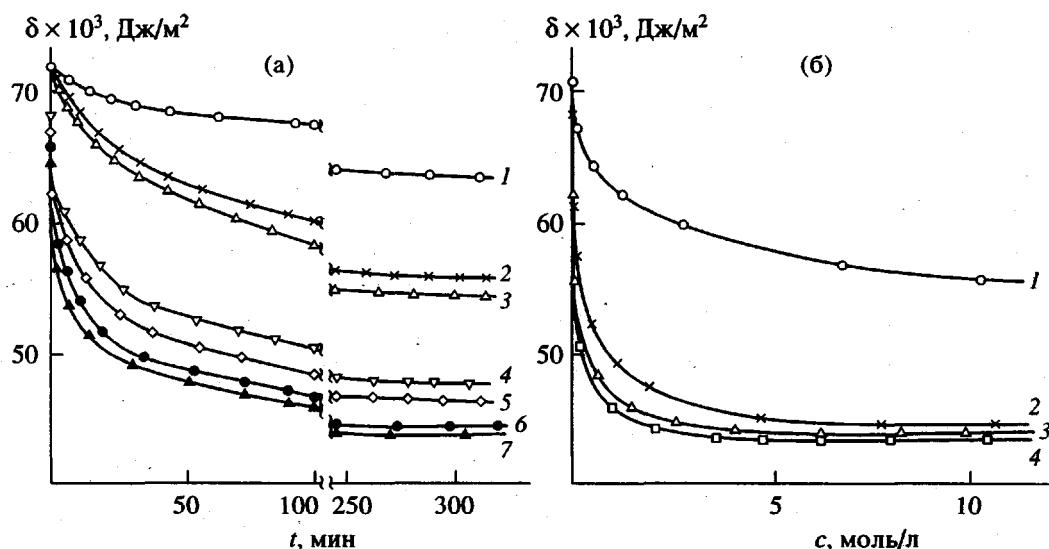


Рис. 1. Кинетические (а) и равновесные концентрационные (б) зависимости поверхностного натяжения δ водных растворов лигносульфонатов при 298 К. а: $M_w = 41 \times 10^3$, $c = 0.05$ (1), 0.30 (2), 0.60 (3), 1.15 (4), 1.65 (5), 2.20 (6) и 4.35 моль/л (7). б: $M_w \times 10^{-3} = 8$ (1), 41 (2), 55 (3) и 66 (4).

На рис. 2 показаны логарифмические зависимости коэффициентов диффузии лигносульфонатов от времени формирования адсорбционного слоя. Видно, что в приближении Хилла-де Бура с учетом электростатической составляющей (уравнение (19)) и в том же приближении без учета электростатических взаимодействий (уравнение (23)) с увеличением времени коэффициенты диффузии уже в первые секунды уменьшаются на несколько порядков по сравнению с коэффициентами диффузии (таблица), определенными в экспериментальном методе лазерно-корреляционной спектроскопии [18], в котором межчастичные и электростатические взаимодействия не учитываются, а сам процесс исследования отнесен к объемной фазе раствора.

Зависимость коэффициента диффузии от ММ соблюдается практически во всем временном интервале после "возмущения" поверхности; чем выше поверхностная активность молекулы, т.е. чем выше ее ММ, тем ниже коэффициент диффузии. Однако более крупные молекулы лигносульфонатов испытывают и значительно более заметное торможение (рис. 2, кривые 2–4) по сравнению с лигносульфонатами, ММ которых составляет $\sim 8 \times 10^3$.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов диффузии ионных молекул ПАВ от степени заполнения адсорбционного слоя. Особенностью исследуемого ионита является то, что и в идеальном приближении Уорда–Горда, и в приближении, в котором учтены нормальное межчастичное взаимодействие k_1 , дальнодействующая составляющая дисперсионных взаимодействий k_2 и

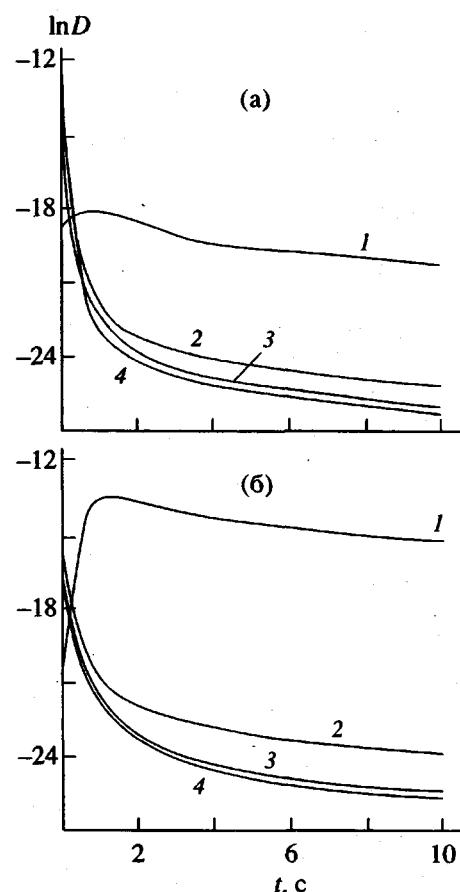


Рис. 2. Зависимости коэффициентов диффузии D лигносульфонатов от времени формирования t адсорбционного слоя в приближении Хилла-де Бура. $M_w \times 10^{-3} = 8$ (1), 41 (2), 65 (3) и 66 (4); а – по уравнению (19), б – по уравнению (23).

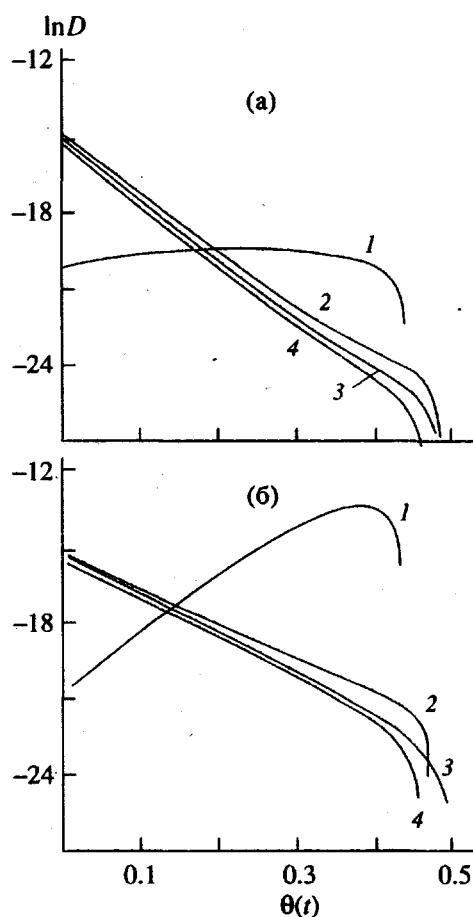


Рис. 3. Зависимости величин коэффициентов диффузии $D(t)$ лигносульфонатов от степени заполнения $\theta(t)$ адсорбционного слоя в приближении Хилла-де Бура. $M_w \times 10^{-3} = 8$ (1), 41 (2), 55 (3) и 66 (4); а – по уравнению (19), б – по уравнению (23).

составляющая электростатических взаимодействий i_s , величина D имеет общую тенденцию к уменьшению с заполнением адсорбционного слоя, что вполне логично и объясняется способностью рассматриваемых соединений образовывать в объеме растворов, а тем более на их поверхности, ассоциированные комплексы.

Наблюдаемые расхождения в абсолютных величинах коэффициентов диффузии и в характере изменения D при изменении t и θ для фракции лигносульфонатов с $M = 8000$ и для более высокомолекулярных фракций могут быть обусловлены различиями в топологической структуре и степени сульфирования исследуемых образцов лигносульфонатов. Согласно полученным данным (таблица), степень сульфирования S/OCH_3 фракций лигносульфонатов с $M = (48-53) \times 10^3$ в ~2 раза ниже, чем у фракции с $M \sim 8 \times 10^3$. Значения параметров разветвленности (таблица) $g = R_g \text{разв}/R_g \text{лин}$ и $G = [\eta]_{\text{разв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ указывают на то, что молекулы

лигносульфонатов с $M > 10^4$ являются разветвленными, а в низкомолекулярных фракциях молекулы по своей структуре приближаются к линейным. Это закономерно сказывается на расчетных значениях коэффициентов диффузии.

В заключение отметим, что рассматриваемые зависимости D от t и θ показывают не только изменение коэффициента диффузии от размеров и конформации исследуемых ионных ПАВ, но и, что самое важное, позволяют установить, при каких концентрациях и при каких степенях заполнения поверхности диффузия перестает лимитировать адсорбцию. В нашем случае чем выше концентрация лигносульфонатов в растворе, тем при более высоких степенях заполнения и большей ММ лигносульфонатов диффузия перестает контролировать адсорбционный процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langmuir J. // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. № 9. P. 1361.
2. Volmer M. // Z. Phys. Chem. 1925. B. 115. S. 253.
3. Фрумкин А.Н. // Тр. Хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1925. № 4. С. 56.
4. Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1956.
5. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
6. Ward A.F.N., Tordal L. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 7. P. 453.
7. Miller R. // Colloid Polym. Sci. 1981. V. 259. № 3. P. 375.
8. Файнерман В.Б. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2506.
9. Файнерман В.Б., Ямилова В.Д. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1184.
10. Dukhin S.S., Miller R., Kretzschmar G. // Colloid Polym. Sci. 1983. V. 261. № 4. P. 335.
11. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. М.: Мир, 1966.
12. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
13. Corrin M.L. // Colloid Sci. 1948. V. 3. № 4. P. 333.
14. Лысенко В.И., Вережников В.Н., Чистяков В.Е., Крутъ В.В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 36. № 5. С. 914.
15. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 542.
16. Sasaki T. Тр. VII Междунар. конгресса по ПАВ. М.: Внешторгиздат, 1978. Т. 2. Ч. I. С. 52.
17. Макаревич Н.А. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41. № 2. С. 73.

18. Бендам Дж., Пирсол А. Применение корреляционного спектрального анализа. М.: Мир, 1983.
19. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987.

Diffusion Kinetics for the Adsorption of Lignosulfonates at Solution-Air Interface

N. A. Makarevich*, N. I. Afanas'ev**, and Yu. B. Monakov***

* Institute of General and Inorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,
ul. Surganova 9, Minsk, 220072 Belarus

** Institute of Ecological Problems of North, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
nab. Severnoi Dviny 23, Arkhangelsk, 163061 Russia

*** Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract—A correction for the binding of counterions by the adsorption complexes of ionic surfactants was introduced into the Gibbs–Fowler–Hill–de Boer adsorption isotherm, and new expressions for the adsorption isotherm were obtained in the Hill–de Boer–Fowler approximation. The kinetic dependences for the surface tension of fractionated lignosulfonates at the interface between their aqueous solutions and air were obtained by the Wilhelmy method. Based on these dependences, the diffusion coefficients, which take into account the deviation of the adsorption system from the ideal, were calculated. The calculated data are compared with the diffusion coefficients determined by laser correlation spectroscopy.