

УДК 661.185:648.28

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ КОМПОНЕНТІВ З БІНАРНОЇ СУМІШІ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

С. А Карван

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра хіміїХмельницький національний університет
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016
Контактний тел.: (0382) 64-15-67
E-mail: karvan@ukr.net

Г.С. Сарібєков

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри
Кафедра ХТБМХерсонський національний технічний університет
Бериславське шосе, 24, м. Херсон, 73008
Контактний тел.: (0552) 32-69-08
E-mail: sgs@kstu.edu.ua

Наведено результати визначення поверхневого натягу розчинів змішаних розчинників на основі перхлоретилену і 2-пропанолу, розраховано характеристики адсорбованого моношару їх молекул. Досліджено закономірності адсорбції розчинників текстильними матеріалами

Ключові слова: перхлоретилен, 2-пропанол, ізотерма поверхневого натягу, адсорбція

Приведены результаты определения поверхностного натяжения растворов смесовых растворителей на основе перхлорэтилена и 2-пропанола, рассчитаны характеристики адсорбционного монослоя их молекул. Исследованы закономерности адсорбции растворителей текстильными материалами

Ключевые слова: перхлорэтилен, 2-пропанол, изотерма поверхностного натяжения, адсорбция

The results of determination of surface-tension of solutions of mixture solvents on the basis of perchloroethylene and 2-propanol are established. Descriptions of adsorption monolayer of their molecules are expected. Conformities to the law of adsorption of solvents by textile materials are investigated

Key words: perchloroethylene, 2-propanol, isotherm of surface-tension, adsorption

1. Вступ

Керування процесами рідинних обробок текстильних матеріалів і виробів (підготовка, фарбування, опорядження, прання, хімічне чищення) можна здійснювати різними шляхами:

регулюванням і застосуванням оптимальних технологічних параметрів процесів (температура, тривалість, модуль ванни, стадійність та ін.) з врахуванням особливостей відповідного обладнання;

підбором, розробкою і застосуванням ефективних текстильно-допоміжних речовин, що дозволяє підвищити ступінь корисного використання препаратів і покращити якість обробки;

використанням різних за хімічною природою і полярністю розчинників (вода, неводні розчинники: органічні нафтові, хлорвуглеводневі, фторвуглеводневі, ароматичні, а також змішані).

Саме врахування специфічних властивостей рідинного середовища може дозволити контролювати протікання фізико-хімічних процесів, які лежать в основі взаємодії між текстильним матеріалом і рідиною: явища змочування, адгезії, сорбції, десорбції, дифузії.

З іншого боку, перехід від традиційних водних середовищ до неводних дозволить зменшити забрудненість стічних вод, оскільки при використанні органічних розчинників застосовують замкнений цикл циркуляції у відповідному технологічному обладнанні.

2. Постановка проблеми і завдання дослідження

Теорія і практика використання неводних розчинів при обробці текстильних матеріалів свідчать про те, що застосування органічних розчинників дозволяє різко підвищити швидкість процесів, що пов'язано з послабленням міжмолекулярних сил взаємодії у волокні, збільшенням доступності його внутрішньої поверхні, протіканням сольватаційних процесів, які призводять до збільшення розчинності і ступеня дисперсності реагентів та прискорення проникнення сольватованих молекул у волокнистий матеріал [1].

Найпоширеним органічним розчинником, який застосовується в процесах обробки текстильних матеріалів є перхлоретилен (ПХЕ), який характеризується високою змочувальною і розчинюючою здатностями, що дозволяє з успіхом використовувати його в про-

цесах підготовки і очищення тканин з природних волокон, фарбування і заключного оздоблення, при хімічному чищенні готових виробів [2-4].

Найбільша кількість ПХЕ застосовується як мийне середовище при хімічному чищенні виробів. В умовах подорожчання текстильної сировини і готових виробів особливої уваги слід приділити якості хімічного чищення, якому підлягають в основному вовняні і напіввовняні матеріали. При цьому одним з напрямків удосконалення технології хімічного чищення є інтенсифікація процесу видалення забруднень з текстильних матеріалів за рахунок використання активаторів мийної дії – посилювачів і змішаних органічних розчинників [3,5].

Для підвищення мийної дії неполярних розчинників, до яких відносяться ПХЕ і уайт-спірит (УС), до складу мийної ванни вводять полярні аліфатичні спирти: етанол, 2-пропанол, бутанол, циклогексанол та ін. [3,5]. Також ці спирти вводять для покращення розчинності поверхнево-активних речовин (ПАР), води і водорозчинних речовин в неполярних розчинниках. 2-Пропанол розчиняється і у воді і в ПХЕ і може утворювати з цими речовинами трикомпонентні бездетергентні мікроемulsії [4]. Взаємна розчинність і взаємодія компонентів сумішей органічних розчинників сильно впливає на наступну розчинність води і органічних речовин і використовується для підвищення ефективності екстракційних систем [6].

В зв'язку з вищевикладеним метою наукової роботи стало дослідження фізико-хімічних властивостей бінарних сумішей органічних розчинників: неполярного ПХЕ і полярного 2-пропанолу, а також визначення закономірностей процесу адсорбції компонентів змішаних розчинників на текстильних матеріалах.

3. Результати дослідження та їх обговорення

Для розчинів суміші ПХЕ – 2-пропанол визначали поверхневий натяг при 20°C методом максимального тиску бульбашок на приладі Ребіндера. Поверхневий натяг розчинів при зростанні об'ємного вмісту спирту до 58,82% знижується різко, а потім його зменшення сповільнюється (рис. 1,а).

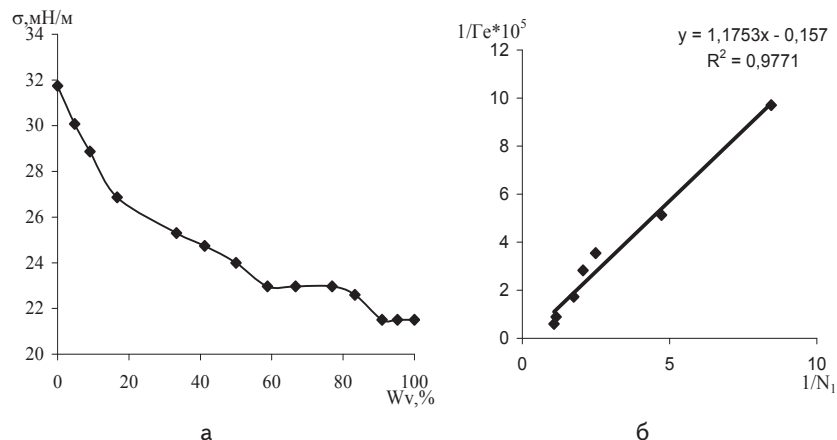


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу розчинів ПХЕ – 2-пропанол від об'ємного вмісту спирту в суміші ($w_v, \%$) (а) і залежність сумарної адсорбції 2-пропанолу і ПХЕ від мольної частки спирту в суміші (б)

Форма ізотерми поверхневого натягу бінарної суміші двох органічних розчинників, які змішуються між собою: неполярного ПХЕ і полярного 2-пропанолу – відповідає типу Б за класифікацією, наведеною в роботі [7]. Цей тип ізотерм характеризує системи, компоненти яких взаємодіють між собою за допомогою Ван-дер-Ваальсових сил, але відхиляються від ідеальних розчинів. Залежності $\sigma=f(w_{v1})$ і $\sigma=f(N_1)$, де w_{v1} – об'ємна частка, а N_1 – мольна частка 2-пропанолу у суміші з ПХЕ, мають вид, характерний для ізотерм поверхневого натягу водних розчинів ПАР. В такому випадку поверхневий шар збагачується до певної межі компонентом, який має більш низький поверхневий натяг, тобто 2-пропанолом.

Якщо застосувати до системи ПХЕ – 2-пропанол рівняння Гібса-Гугенгейма [7], то можна записати:

$$-d\sigma = (\Gamma_1 - \Gamma_2 \cdot \frac{n_1}{n_2}) RT d \ln N_1, \quad (1)$$

де Γ_1 і Γ_2 – концентрації компонентів на поверхні, відповідно 2-пропанолу і ПХЕ, n_1 і n_2 – кількість моль відповідно 2-пропанолу і ПХЕ в об'ємі фази: $n_1/n_2 = N_1/N_2$, N_1 і N_2 – мольні частки 2-пропанолу і ПХЕ у суміші. 2-Пропанол має менший поверхневий натяг, ніж ПХЕ і є поверхнево-активним по відношенню до ПХЕ і до системи в цілому.

Тоді позначимо:

$$\Gamma_e = \Gamma_1 - \Gamma_2 \cdot \frac{N_1}{N_2} \quad (2)$$

Рівняння 1 приймає вигляд:

$$\Gamma_e = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln N_1} \quad (3)$$

Побудуємо дотичні до ізотерми поверхневого натягу в напівлогарифмічних координатах і знайдемо значення Γ_e . Залежність Γ_e від N_1 спрямляється в координатах $1/\Gamma_e - 1/N_1$ (рис. 1,б) і тому описується рівнянням Ленгмюра:

$$\Gamma_e = \Gamma_{\max} \cdot \frac{N_1}{N_1 + \alpha} \quad (4)$$

Зв'язок між Γ_1 і Γ_2 дає рівняння:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_{\max 1}} + \frac{\Gamma_2}{\Gamma_{\max 2}} = 1, \quad (5)$$

де $\Gamma_{\max 1}$ і $\Gamma_{\max 2}$ – максимальні значення кількості молекул 2-пропанолу і ПХЕ на одиниці поверхні, які обернено пропорційні площі поверхні моношару моля даного компонента $\Gamma_{\max} = 1/S_m$. Значення S_m можна розрахувати за формулою [7]:

$$S_m = \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \cdot N_A^{1/3} = \frac{1}{\Gamma_{\max}}, \quad (6)$$

де M – молекулярна маса компонента, ρ – його густина, N_A – число Авогадро. Одержали: для 2-пропанолу $S_{m1} = 1,518 \cdot 10^9$ м²/моль, $\Gamma_{\max 1} = 6,587 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; для ПХЕ $S_{m2} = 1,847 \cdot 10^9$ м²/моль, $\Gamma_{\max 2} = 5,415 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Рівняння 4 і 5 базуються на концепції моношарної адсорбції.

Розв'язуючи рівняння 2 і 5, одержуємо:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_{\max 1}(\Gamma_{\max 2} \cdot N_1 + \Gamma_e \cdot N_2)}{N_1 \cdot \Gamma_{\max 2} + N_2 \cdot \Gamma_{\max 1}} \quad (7)$$

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_{\max 2}(\Gamma_{\max 1} \cdot N_2 - \Gamma_e \cdot N_2)}{N_1 \cdot \Gamma_{\max 2} + N_2 \cdot \Gamma_{\max 1}} \quad (8)$$

Розраховані за цими рівняннями Γ_1 і Γ_2 наведені в табл. 1, з яких можна зробити висновок, що поверхнева концентрація компонента, який має менший поверхневий натяг – 2-пропанолу, зростає з підвищенням його вмісту в системі, а компонента, який має більший поверхневий натяг – ПХЕ, знижується. Але при цьому сумарна концентрація $\Gamma_1 + \Gamma_2$ змінюється мало. В нашому випадку значення Γ_1 і Γ_2 достатньо відрізняються, і значення суми $\Gamma_1 + \Gamma_2$ лежить між величинами $\Gamma_{\max 1}$ і $\Gamma_{\max 2}$.

Таблиця 1

Значення адсорбції компонентів бінарної системи ($\Gamma_i \cdot 10^{-6}$, моль/м²)

N_1	Γ_e	Γ_1	Γ_2	$\Gamma_1 + \Gamma_2$
0,0628	1,70	1,955	3,808	5,763
0,1183	1,03	1,582	4,114	5,696
0,2116	1,95	2,788	3,123	5,911
0,4014	2,82	4,159	1,996	6,155
0,4843	3,54	4,868	1,414	6,282
0,5729	5,79	6,208	0,312	6,520

Деякі дослідники [8] вважають, що нижчі спирти можуть утворювати міцели в полярних і неполярних розчинниках за рахунок водневих зв'язків ОН-груп. Так, для бутанолу встановлені прямолінійні залежності критичної здатності міцелоутворення (ККМ) від теплоти випаровування гомологічних рядів аліфатичних і ароматичних розчинників, їх діелектричної проникності і акцепторних чисел. В молекулах галогенпохідних вуглеводнів атоми Хлору проявляють І-ефект, притягують до себе неподілені електронні пари атома Оксигену молекули спирту, що спричиняє підвищення ККМ бутанолу в таких розчинниках. 2-Пропанол необмежено змішується з ПХЕ, і в цьому випадку утворюються не колоїдні, а істинні розчини, в яких можливо утворення асоціатів молекул спирту за рахунок виникнення міжмолекулярних водневих зв'язків.

Для дослідження і побудови ізо терм адсорбції розчинників ПХЕ і УС нитками з різних волокон використовували рефрактометричний метод визначення їхньої адсорбції із бінарних розчинів. Адсорбцію розчинників визначали в сумішах: ПХЕ і 2-пропанол, УС і бензол, ПХЕ і УС. Розчинники підбирали з врахуванням різниці в їхніх показниках заломлення.

Для всіх волокон ізо терми, побудовані в координатах: об'ємна частка компонента розчину, адсорбованого на волокні (w_v) – об'ємна частка того

ж компонента в розчині (w_p) у стані рівноваги, мають лінійний характер і можуть бути описані рівнянням Генрі, якому підкоряється розподіл речовини між двома фазами. Аналогічний характер має і залежність маси адсорбованого розчинника від його концентрації у вихідному розчині. Причому адсорбція ПХЕ протікає сильніше з розчинів з 2-пропанолом, а УС – з розчинів з бензолом, що пов'язано з їхньою полярністю.

По збільшенню сорбційної здатності нитки можна розташувати в ряд: віскозні < поліефірні < вовняні, що пов'язано насамперед з характером поверхні цих ниток (найбільш шорсткувата поверхня у ниток вовни, найбільш гладка - у віскозних), оскільки адсорбція молекул відбувається на активних центрах, якими служать різні мікронерівності, виступи і западини, дрібні тріщинки, наявні на будь-якій, навіть гладкій поверхні. Нитки адсорбують більше ПХЕ, тому що його молекули мають менший мольний об'єм (102,5 см³/моль), ніж молекули УС (приблизно 207,5 см³/моль) [4].

Гіббсовську (надлишкову) адсорбцію (Γ , мл/г волокна) розраховували за формулою:

$$\Gamma = V_0 \cdot \frac{\Delta w}{m} = V_2 \cdot w_1 - V_1 \cdot w_2, \quad (9)$$

де V_0 – об'єм вихідного розчину, мл; m – маса зразка ниток, г; $\Delta w = w_0 - w$ – різниця між об'ємною часткою одного з компонентів розчину до і після адсорбції; V_2 і V_1 – об'єми компонентів розчину, що перебувають на поверхні в результаті адсорбції, мл; w_1 і w_2 – їхні об'ємні частки після адсорбції.

Дослідження показали, що спочатку гіббсовська адсорбція ПХЕ негативна $\Gamma_{\text{ПХЕ}} < 0$, а потім вона змінює свій знак $\Gamma_{\text{ПХЕ}} > 0$. В області концентрацій $w_{\text{ПХЕ}} \approx 0,2$ ізо терма перетинає вісь складу, при цьому виконується умова $V_2 \cdot w_1 = V_1 \cdot w_2$ або $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$, що відповідає сорбційній азеотропії, тобто відсутності розділення компонентів розчину, при якому волокна в однаковій кількості адсорбують ПХЕ і 2-пропанол (рис. 2,а). Значення концентрацій органічних розчинників при адсорбційній рівновазі відповідає утворенню азеотропної суміші складу: 17,5% ПХЕ і 82,5% 2-пропанолу (по об'єму) [9].

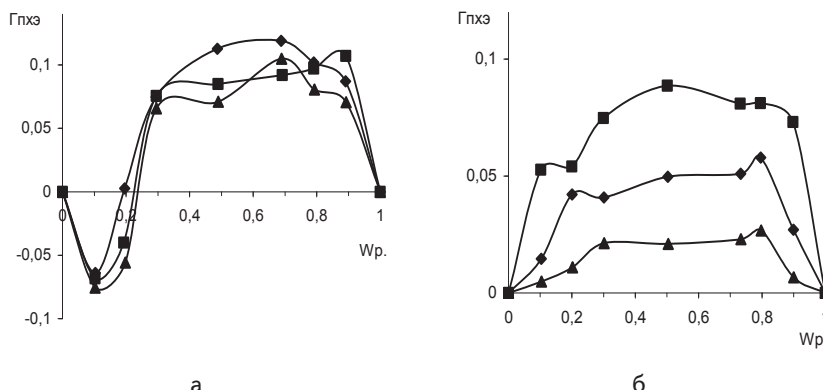


Рис. 2. Ізо терми складу при адсорбції нитками розчинників: а - ПХЕ з розчинів ПХЕ з 2-пропанолом; б - ПХЕ з розчинів ПХЕ з УС (w_p – об'ємна частка ПХЕ в розчині): \blacklozenge – вовняні; \blacksquare – поліефірні; \blacktriangle – віскозні нитки

Для інших розчинів (УС і бензол, ПХЕ і УС) ізотерми адсорбції мають екстремальний вигляд (рис. 2,б), що пов'язано спочатку з більш сильною адсорбцією І компонента і більш слабкою адсорбцією ІІ компонента, потім крива проходить через максимум і падає майже прямолінійно до нуля. Наявність максимумів пов'язано з надлишковістю величини гіббсовської адсорбції і конкуренцією компонентів розчину.

На основі ізотерм складу можна визначити адсорбційну ємність насиченого моношару ПХЕ для ниток: вовняних-0,29, поліефірних-0,53, віскозних-0,13, і УС, для якого значення ємності перебуває в межах 0,25-0,35.

4. Висновки

Аналіз ізотерми поверхневого натягу суміші ПХЕ і 2-пропанолу свідчить про те, що ці розчинники взає-

модіють між собою за допомогою Ван-дер-Ваальсових сил.

При цьому поверхневий шар збагачується до певної межі компонентом, який має більш низький поверхневий натяг, тобто 2-пропанолом.

Проведені дослідження показали, що на адсорбцію текстильними матеріалами органічних розчинників, які застосовуються в хімічному чищенні, впливає не стільки хімічна природа волокон, скільки структура ниток, їх товщина, стан і властивості їх поверхні.

Оскільки органічні розчинники і їх суміші мають низький поверхневий натяг, то вони можуть швидко змочувати текстильні матеріали і забруднення, тому тривалість обробки виробів можна звести до мінімуму при умові переходу всіх забруднень з матеріалів в розчинники.

Література

1. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б., Морыганов А.П. Теория и практика использования неводных растворов при обработке текстильных материалов // ЖВХО. – 1984. – Т. XXIX, № 5. – С. 85-92.
2. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. – М.: Легкая инд., 1978. – 304 с.
3. Федорова А.Ф. Технология химической чистки и крашения: Уч. для вузов. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 336 с.
4. Карван С.А. Теоретичні і практичні аспекти розробки мікроемulsій для хімічної чистки // Вісник ХНУ. – 2007. – № 3, Т.2. – С. 145-154.
5. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
6. Лещев С.М., Мельситова И.В. Факторы, влияющие на взаимную растворимость алифатических углеводородов и полярных органических растворителей, а также их смесей с водой // ЖПХ. – 1993. – Т. 66, вып. 3. – С. 562-566.
7. Абрамзон А.А., Григорьев С.Н., Макагонова Н.Н. Поверхностное натяжение бинарных смесей органических жидкостей // ЖФХ. – 1991. – Т. 65, № 4. – С. 1001-1007.
8. Кудря Т.П., Матковский К.И., Астистова Т.И. Влияние некоторых физико-химических свойств растворителей на критическую концентрацию мицеллообразования бутанола // Коллоидный журнал. – 1988. – Т. L, № 4. – С. 672-677.
9. Федорова А.Ф., Мищенко А.В. Лабораторный практикум по технологии химической чистки и крашения одежды: Уч. пос. – М.: Легкая индустрия, 1977. – 216 с.