

PACS numbers: 68.08.De, 68.43.Hn, 68.60.Wm, 81.16.Dn, 82.65.+r, 82.70.Uv, 83.80.Qr

Самоорганизация поверхностно-активных веществ в адсорбционных слоях на границе раздела фаз жидкость–твёрдое тело

А. Ф. Тымчук

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2,
65082 Одесса, Украина*

Изучено влияние ассоциации молекул анионных поверхностно-активных веществ в поверхностном слое на процесс их сорбции хитином и хитозаном. Показана применимость уравнений Лэнгмюра, Хилла–Де Бура и БЭТ для описания адсорбции исследуемых систем. Рассчитаны параметры процесса, подтверждающие, что адсорбция протекает по физическому механизму.

Вивчено вплив асоціації молекул аніонних поверхнево-активних речовин у поверхневій шарі на процес їх сорбції хітином і хітозаном. Висвітлено можливість використання рівнянь Ленгмюра, Хілла–Де Бура і БЕТ для опису адсорбції в системах, що досліджено. Розраховано параметри процесу, які підтверджують, що адсорбція відбувається за фізичним механізмом.

The influence of association of anionic-surfactant molecules in the surface layer on the process of their sorption by chitin and chitosan is studied. The applicability of Langmuir, Hill–De Boer, and BET adsorption equations to describe the adsorption of investigated systems is shown. The parameters characterising the physical mechanism of adsorption are calculated.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, самоорганизация, адсорбция, хитин, хитозан.

(Получено 25 октября 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение наноструктурированных жидких систем — организованных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) приобретает

все большую актуальность [1, 2], особенно с развитием новых экспериментальных и теоретических методов. Определенный интерес в этой области вызывает сравнение поведения молекул ПАВ на межфазной поверхности и в объемных фазах. Для анализа поверхностных явлений, как правило, используются модели эквипотенциальной поверхности, однако в процессы, происходящие на поверхности, вносит определенный вклад ее химическая и электрическая неоднородность, что особенно важно учитывать при подборе адсорбентов и катализаторов.

Представленные исследования посвящены изучению систем полисахарид–поверхностно-активное вещество, а именно, выяснению механизма процессов ассоциации, происходящих при адсорбции алкилсульфатов натрия хитином и хитозаном.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор в качестве объектов исследования хитина и хитозана был обусловлен тем, что в последнее время значительно возрос интерес к изучению полисахаридов, которые благодаря природному происхождению, биосовместимости и отсутствию токсичности, находят применение в различных сферах: фармации, медицине, пищевой и химической промышленности, в сельском хозяйстве, в процессах очистки воды [3–8]. Основным природным источником хитина и хитозана являются панцири ракообразных, клеточные стенки морских водорослей и биомасса мицелиальных грибов [9], где они выполняют армирующую роль и обеспечивают механическую прочность структуры, несмотря на отсутствие жесткой связи между микрофибриллами, что позволяет сохранять определенную эластичность клеточной стенки. Твердость структуры определяется отложением хитина на неорганической матрице — карбонате кальция, т.е. образованием хитин-карбонатного комплекса.

Хитин — второй по распространенности в природе после целлю-

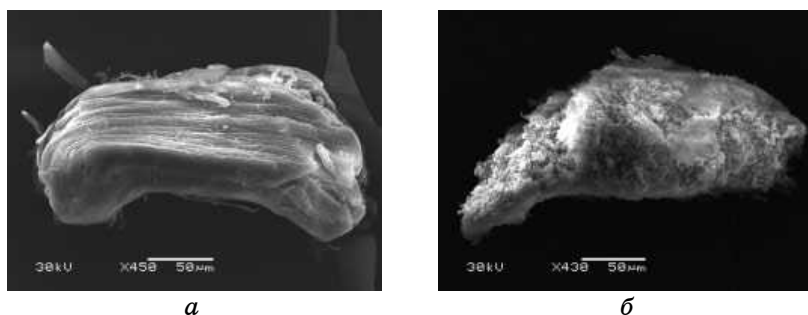


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов хитина (1) и хитозана (2).

лозы линейный полисахарид, структура которого включает мономеры 2-ацетиамидо-2-дезоксид-*D*-глюкозы, соединенные β -1,4-гликозидными связями, имеет аморфно-кристаллическое строение. Основным элементом структуры хитина [10] являются фибриллы диаметром 25–50 нм и микрофибриллы — около 3 нм. Кристаллические области существуют в трех модификациях, хитинчленистых и грибов — α -хитин. По своим свойствам хитин гидролитически устойчив, малорастворим, в большинстве растворителей происходит деструкция, что затрудняет определение молекулярной массы. Хитозан — деацетилованная производная хитина — 2-амино-2-дезоксид- β -*D*-глюкан. Деацетилирование обычно проводят в довольно жестких условиях обработкой концентрированным раствором щелочи при температурах до 150°C в течение нескольких часов. Хитозан также представляет собой аморфно-кристаллический полимер, число структурных модификаций достигает 6. Хитозан растворим в разбавленных органических кислотах, обладает свойствами полиэлектролита, молекулярная масса на порядок меньше, чем у хитина, поскольку в результате деацетилирования происходит деструкция полимерной цепи.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии хитина (а) и хитозана (б), полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа Tesla BS-340 с цифровой системой вывода и записи изображения SEO-DYSS. Как видно, образцы хитина и хитозана существенно различаются, поскольку хитин имеет более волокнистую структуру. Для исследований использовали гостированный хитин, полученный из панцирей ракообразных. Хитозан был получен по авторской методике [11] из отходов биотехнологического производства лимонной кислоты — биомассы гриба *Aspergillus niger*. Физико-химические характеристики их представлены в табл. 1.

Предварительную подготовку хитина проводили следующим образом: измельчали его на планетарной мономельнице «Pulverisette 6» с последующим рассеиванием по фракциям с помощью вибрационной просеивающей машины «Analysette 3». Для исследований

ТАБЛИЦА 1. Физико-химические характеристики хитина и хитозана.

Образец	СД, %	Влажность, %	Зольность, %	рН водной вытяжки	Степень набухания, мл/г
Хитин	1	2,3	2,8	6,8	–
Хитозан [11]	96	5,3	3,1	7,0	2,80

была отобрана фракция с размером частиц $(1-0,5) \cdot 10^{-5}$ м. Размер частиц хитозана составил $(2,0-5,0) \cdot 10^{-6}$ м.

Адсорбцию алкилсульфатов натрия с длиной углеводородного радикала 12, 14, и 16 атомов углерода в интервале концентраций от 5 до 50 мг/л проводили в статических условиях в течение одного часа, достаточного, как было показано кинетическим опытом, для установления сорбционного равновесия. После достижения равновесия растворы отделяли от сорбента фильтрованием, либо флотацией в лабораторных условиях с использованием фильтра Шота № 4.

Как правило, для описания процесса адсорбции ПАВ на твердых полярных адсорбентах используют уравнение Лэнгмюра, при этом учитывается лишь взаимодействие полярных групп ПАВ с поверхностью сорбентов и не принимается во внимание взаимодействие гидрофобных радикалов с поверхностью сорбентов и взаимодействие сорбированных молекул между собой. Для учета этих факторов, кроме широко известного уравнения Лэнгмюра, были использованы уравнения Хилла–Де Бура, БЭТ и Харкинса–Юра [12].

Уравнение Лэнгмюра

$$a = a_m \frac{kC}{1 + kC}, \quad (1)$$

где a — адсорбция, a_m — предельная адсорбция, k — константа адсорбционного равновесия, C — равновесная концентрация, в области малых концентраций переходит в уравнение Генри:

$$a = k_2 C, \text{ где } k_2 = k a_m. \quad (2)$$

Экспериментальные изотермы имеют относительно протяженный линейный участок при малых количествах адсорбированного вещества. Для определения величины a_m проводили линеаризацию уравнения Лэнгмюра.

Уравнение адсорбции Хилла–Де Бура, связывающее количество адсорбированного вещества, выраженное через степень заполнения монослоя, с равновесной относительной концентрацией и учитывающее взаимодействие между адсорбированными молекулами, имеет вид:

$$\frac{C}{C_0} = k_2 \frac{\Theta}{1 - \Theta} e^{\frac{\Theta}{1 - \Theta}} e^{-k_1 \Theta}; \quad (3)$$

в линейном виде:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} + \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} - \ln C p = \ln k_1 + k_2 \Theta, \quad (4)$$

где Θ — степень заполнения монослоя; C — равновесная концентрация адсорбируемого вещества; k_1 и k_2 — константы.

Уравнение теории БЭТ учитывает образование полимолекулярных слоев ПАВ на поверхности и широко используется на практике для нахождения количества адсорбированного вещества при заданных температурах и давлениях, а также для оценки удельной поверхности адсорбента:

$$a = \frac{a_m k C}{(C_0 - C) \left\{ 1 + (k - 1) \frac{C}{C_0} \right\}}, \quad (5)$$

где a — адсорбция; a_m — предельная монослойная адсорбция; C — равновесная концентрация; k — константа; C_0 — предельная растворимость.

В линейной форме уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{a \left(1 - \frac{C}{C_0} \right)} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{a_m k} + \frac{k-1}{a_m k} \frac{C}{C_0}. \quad (6)$$

Для области полислойной адсорбции применяют и уравнение Харкинса–Юра:

$$\ln C = B - \frac{k}{m^2}; \quad (7)$$

константа k имеет строгий физический смысл:

$$k = \frac{\alpha S_0^2}{2RT}.$$

Расчет констант уравнений осуществляли графически, используя уравнения в линейной форме, для расчетов констант уравнения Лэнгмюра использовали компьютерную программу «Langmuir».

Анализ полученных изотерм показал, что сорбция АСН хитином и хитозаном носит полимолекулярный характер (рис. 2, 3). В формировании адсорбционного слоя существенную роль играет ассоциация молекул ПАВ на поверхности хитина и хитозана, поскольку изотермы отличаются наличием плато в области небольших концентраций, где очевидно должно наблюдаться мицеллообразование [13]. Естественно предположить, что ассоциация молекул ПАВ в поверхностном слое наблюдается задолго до достижения критической концентрации мицеллообразования ПАВ в растворе. С повышением температуры от 19 до 45°C происходит снижение величины адсорбции АСН (рис. 4), что говорит в пользу физического

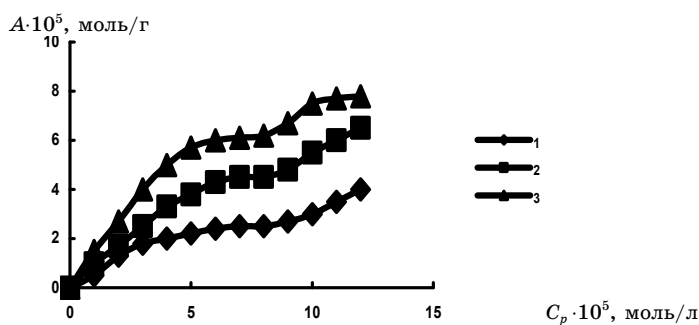


Рис. 2. Изотермы адсорбции алкилсульфатов натрия хитином: 1 — додецилсульфат натрия; 2 — тетрадецилсульфат натрия; 3 — гексадецилсульфат натрия; pH 6, температура 19°C.

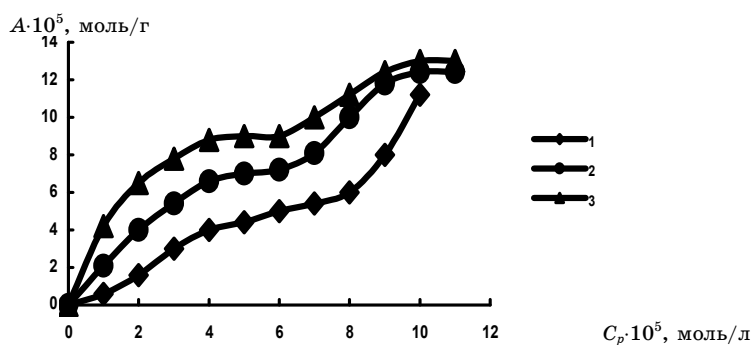


Рис. 3. Изотермы адсорбции алкилсульфатов натрия хитозаном: 1 — додецилсульфат натрия; 2 — тетрадецилсульфат натрия; 3 — гексадецилсульфат натрия; pH 6, температура 19°C.

механизма. Расчет параметров адсорбции с помощью программы «Langmuir» дает удовлетворительное соответствие величин констант адсорбционного равновесия (k) и предельной адсорбции (A_∞), рассчитанных различными математическими приемами (табл. 2).

Из всех рассмотренных уравнений для описания адсорбции АСН на хитине и хитозане кроме уравнения Лэнгмюра (на первоначальном участке изотерм) применимы уравнения Хилла–де Бура и БЭТ в более широком интервале концентраций, поскольку наблюдается прямолинейная зависимость в линеаризованных координатах этих уравнений.

Уравнение Хилла–Де Бура выполнимо при степенях заполнения адсорбента от 0,2 до 0,7 (рис. 5).

Прямолинейная зависимость в линеаризованных координатах уравнения БЭТ наблюдается в интервале концентраций от 3 до $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 6).

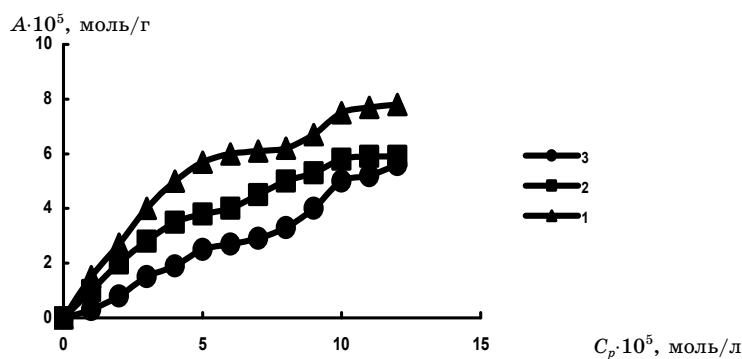


Рис. 4. Влияние температуры на адсорбцию гексадецилсульфата натрия хитином: 1 — 190°C; 2 — 370°C; 3 — 450°C.

ТАБЛИЦА 2. Расчет параметров адсорбции гексадецилсульфата натрия (ГДСН) на хитине (программа «Langmuir»).

Метод расчета	ГДСН					
	$t = 19^\circ\text{C}$		$t = 37^\circ\text{C}$		$t = 45^\circ\text{C}$	
	k	$A_\infty \cdot 10^5$	k	$A_\infty \cdot 10^5$	k	$A_\infty \cdot 10^5$
Метод наименьших квадратов	0,2308	13,46	0,2761	6,52	0,2268	6,34
Подбор по критерию Чебышева	0,2285	13,73	0,3004	10,4	0,2492	6,97
Подбор по квадратным отклонениям	0,2004	14,91	0,2711	10,62	0,1240	9,55

Параметр k_1 , учитывающий взаимодействие молекул АСН с поверхностью хитина, рассчитан с использованием линейаризованного уравнения Лэнгмюра, лежит в пределах 0,18–0,23 и показывает, что с увеличением длины углеводородного радикала АСН незначительно усиливается взаимодействие молекул ПАВ с поверхностью адсорбента. Параметр k_2 , рассчитанный по уравнению Хилла–Де Бура, изменяется от 5,32 до 7,25 в зависимости от размера молекулы адсорбируемого ПАВ. Эти значения соответствуют когезии средней силы, причем в ряду АСН (C_{12} – C_{16}) гидрофобное взаимодействие молекул увеличивается, что способствует ассоциации их на поверхности адсорбентов. Наибольшая величина предельной адсорбции наблюдается для тех ПАВ, молекулы которых ассоциированы в большей степени. Процесс самоорганизации ПАВ протекает на поверхностях и хитина, и хитозана, имеющих различные функ-

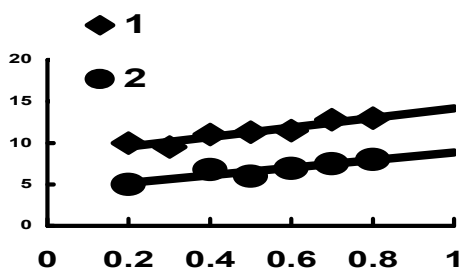


Рис. 5. Зависимость от степени заполнения поверхности Θ для адсорбции гексадецилсульфата натрия (1) и тетрадецилсульфата натрия (2) хитином, рН 6, температура 19°C.

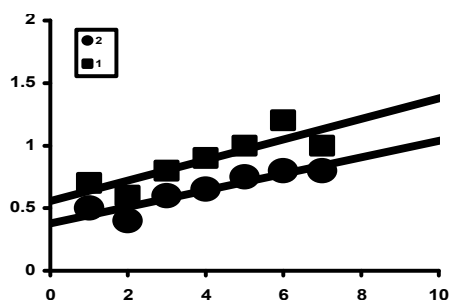


Рис. 6. Зависимость от равновесной концентрации C_p для адсорбции гексадецилсульфата натрия (1) и тетрадецилсульфата натрия (2) хитином, рН 6, температура 19°C.

циональные группы.

Сравнение площади, занимаемой одной молекулой ПАВ на поверхности адсорбента, с площадью молекулы в насыщенном монослое границы раздела фаз жидкость–газ показало, что на поверхности исследованных адсорбентов не происходит плотной упаковки поверхностного слоя (табл. 3). Во взаимодействии адсорбат–адсорбент задействованы, очевидно, атомы углеродной матрицы хитина и хитозана, что приводит к увеличению площади, приходящейся на одну молекулу АСН с $0,46 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ до $2,09 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$. В адсорбционном процессе образуются водородные связи за счет гидроксильных групп элементарных участков поверхности хитина и хитозана. Адсорбция происходит сначала на активных центрах на поверхности адсорбента, затем на менее доступных внутренних участках, а после происходит полимолекулярная адсорбция, причем мономолекулярный слой может быть образован не полностью.

Результаты ИК-спектроскопического исследования исследуемых систем показали, что в спектрах не наблюдается новых полос поглощения, происходит смещение характеристических полос гидро-

ТАБЛИЦА 3. Параметры, характеризующие взаимодействия АСН–хитин и молекул АСН между собой.

Параметры	ГДСН	ТДСН	ДДСН
$k_{1(\text{по Лэнгмюре})}$, л/г	0,23	0,19	0,18
$\ln k_{1(\text{по Х-Де Б})}$	9,3	8,9	6,6
$k_{(\text{по БЭТ})}$	16,4	15,8	12,4
$k_{2(\text{по Х-Де Б})}$	7,25	6,18	5,32
$A_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	13,46	12,55	10,34
$S_{0(\text{ж-г})} \cdot 10^{18}$, м	0,46	0,46	0,46
$S_0 \cdot 10^{18}$, м	2,09	1,40	1,22

ксильной группы ($3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) в более длинноволновую область ($3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует об образовании водородных связей между функциональными группами хитина и ПАВ и подтверждает физический механизм адсорбции.

Взаимное влияние молекул ПАВ и полисахаридов, проявляющееся в ассоциации молекул ПАВ на их поверхности с образованием надмолекулярных структур, с одной стороны, и формировании водородных связей между молекулами и поверхностью за счет ее активных центров, с другой стороны, приводит к образованию на полярной твердой поверхности самоорганизованных коллоидных наноструктур. Проявление наблюдаемых эффектов способствует повышению эффективности процесса сорбции АСН полярными сорбентами — хитином и хитозаном.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Смирнова, *Успехи химии*, **74**, № 2: 138 (2005).
2. Т. В. Харитоновна, Н. И. Иванова, Б. Д. Сумм, *Коллоидный журн.*, **64**, № 5: 685 (2002).
3. Е. А. Плиско, Л. А. Нудьга, С. Н. Данилов, *Успехи химии*, **46**, вып. 8: 1470 (1977).
4. *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application* (Ed. T. Anthonsen) (New York: Elsevier: 1990).
5. В. И. Унрод, Ю. Г. Лега, Т. В. Солодовник, *Вопросы химии и химической технологии*, № 3: 22 (2000).
6. Т. В. Солодовник, В. И. Унрод, *Вопросы химии и химической технологии*, № 4: 22 (2000).
7. Н. Г. Афзалетдинова, Ю. И. Муринов, Н. Р. Муллагалиев и др., *Хим.-фарм. журнал*, **34**, № 5: 26 (2000).
8. T. Becker, M. Schlaak, H. Strasdeit, *Reactive and Functional Polymers*, **47**: 118 (2000).
9. G. A. F Roberts, *Chitin Chemistry* (MacMillan Press LTD: 1992).
10. Т. А. Аكوпова, С. З. Роговина, И. Н. Горбачева и др., *Высокомолек. соедине-*

- ния. Серия А, **38**, № 2: 263 (1996).
11. В. І. Унрод, Т. В. Солодовнік, *Спосіб отримання волокнистого фільтруючого матеріалу, який містить хітин* (Патент 30707А Україна, МКП С 08С 37/08 № 98042029. Опубл. 15.12.2000. Бюл. № 7–II).
 12. А. Ф. Федорова, А. А. Абрамзон, *Журн. прикл. химии*, **66**, № 8: 1776 (1993).
 13. А. М. Когановский, Н. А. Клименко, *Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от ПАВ* (Киев: Наукова думка: 1974).