

蚕丝纤维对烷基酚聚氧乙烯醚的吸附行为研究

李 丹^{1a}, 董锁拽², 杨婷婷^{1b}, 吴 燕^{1b}, 周文龙^{1a}

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 服装学院, 杭州 310018;

2. 浙江出入境检验检疫局丝检中心, 杭州 310012)

摘 要: 采用紫外-可见分光光度仪测定吸附前后溶液中烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)的质量浓度, 探讨蚕丝对 APEO 的吸附特性, 为蚕丝产品中 APEO 的高效监控检测提供理论的指导。结果表明: 蚕丝吸附 APEO 的吸附模型为多层吸附的 Langmuir 型, 而且在低浓度时壬基酚聚氧乙烯醚的吸附量大, 但是辛基酚聚氧乙烯醚的极限吸附量比壬基酚聚氧乙烯醚的大; pH 值对吸附量的影响不大, 吸附量随着 pH 值的增大而有所减少; 蚕丝纤维吸附 APEO 的焓值、熵值和 Gibbs 自由能均为正值, 说明其吸附的过程为熵驱动的过程。

关键词: APEO; 吸附量; 吸附等温线; 吸附热力学; 蚕丝纤维

中图分类号: O631.31 **文献标识码:** A

0 引 言

烷基酚聚氧乙烯醚(alkylphenol polyethoxylates, APnEO, n 表示平均乙氧基数目)又称烷基酚聚环氧乙烷醚, 是一类重要的非离子表面活性剂, 其表面活性主要来自于疏水的烷基酚和苯环上的取代长链乙氧基重复单元的亲水性。如图 1 所示, 烷基酚聚氧乙烯醚主要由烷基链、芳环和乙氧基(EO)链三部分组成, 烷基酚聚氧乙烯醚产品中壬基苯酚聚氧乙烯醚(NPEO)为最多, 占 80% 以上; 其次是辛基苯酚聚氧乙烯醚(OPEO), 占 15% 以上; 十二烷基聚氧乙烯醚(DPEO)和二壬基苯酚聚氧乙烯醚(DNPEO)各占 1% 左右^[1]。APEO 在水中不离解, 稳定性高, 不易受强电解质的影响, 也不易受酸、碱等的影响, 与其它表面活性剂相容性好, 已成为使用最为广泛的一类表面活性剂之一。

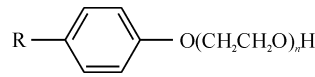


图 1 APEO 的化学结构式

APnEO 降解产物为烷基酚(AP)、短链 APEO 及短链 APEO 因末端氧化而生成短链的烷基酚聚氧乙烯羧酸(alkylphenol polyethoxycarboxylates, APEC), 有时 APEC 的烷基链也会被氧化, 进一步生成羧基烷基酚聚氧乙烯羧酸(carboxyalkylphenol polyethoxycarboxylates, CAPECs)类双羧酸产物。这些降解产物广泛存在环境中(水体、空气土壤以及底泥等)。由于短链的 APEO 已经被证实具有雌激素活性, 并且毒性比母体更强^[2], 因此引起了专家和学者的高度重视。刘光明等^[3-4]研究了大孔树脂 XAD-4、NDA-804 和粘土矿物对 APEO 的吸附特性。王昕^[5]研究了活性炭吸附水中的 NPEO, 认为其吸附等温线为 Freundlich 型; 吸附动力学为拟二级动力学模型; Soria-Sánchez M 等^[6]研究了疏水表面和亲水表面炭对不同 n 值的 NPEO 的吸附。目前国内外的研究多是怎样从环境中除去 APEO, 至于在纺织生产过程中其溶液的质量浓度、pH 值和温度是如何影响排污中 APEO 的质量浓度的, 至今在国内外还是一个空白。

蚕丝是蚕吐丝而得到的天然蛋白质纤维, 是自然界中集轻、柔、细一体的天然纤维, 被业界称为“纤维皇

后”。蚕丝具有独特的光泽、良好的悬垂性、柔软滑爽的手感、优良的吸放湿性及特有的卫生保健特点,一直为人们所青睐^[7],但目前在蚕丝加工中的缫丝、浸渍及精练等后整理加工中往往使用 APEO 作为助剂,使真丝出口产品中常有 APEO 被检出,使企业受到较大的经济损失,如何进行真丝产品中 APEO 的检测与防控已经成为真丝产品检验检疫的重要内容。本文通过研究烷基酚聚氧乙烯醚在蚕丝纤维上的吸附行为,探讨 APEO 溶液 pH 值和温度对吸附量的影响,为今后的高效检测方法的建立提供理论的指导。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料:未脱胶蚕丝(由浙江出入境检验检疫局丝检中心提供)纤度为 1/22. 2/24. 4dtex(1/20/22D); OPEO(BC 级,商品名 Triton® X-100,分子量 648. 85;EO 个数 10;亲水亲油值(HLB)为 14. 1 由 Griffin 法算得)购自 Aladdin 公司。NPEO(试剂级,商品名 NP-40,分子量 616. 82;EO 个数 9;HLB 为 13. 4)购自 Aladdin 公司。实验用水为去离子水。

主要仪器:U-3010 型紫外-可见分光光度仪(日本日立公司);DKZ-450A 型电热恒温振荡水槽(上海森信仪器有限公司);DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海圣欣科学仪器有限公司)。

1.2 静态吸附实验

蚕丝纤维在实验前首先通过脱胶处理^[8],再用去离子水反复清洗,干燥后在恒温恒湿室预调湿 1 d 后备用。吸附实验是在分别加入 OPEO 和 NPEO 水溶液的 50 mL 的三角烧瓶中进行,称取 0. 200 g 的蚕丝纤维,浴比为 1 : 100。溶液 pH 采用 H₂SO₄/NaOH 进行调节。恒温振荡 5 h 以上,直到达到吸附平衡,离心(转速为 3 800 r/min)处理 10 min 后用紫外-可见分光光度仪,在 275 nm 处测定离心液的吸光度,根据 APEO 的质量浓度-吸光度标准曲线求出吸附平衡后溶液的质量浓度。按下式计算相应的吸附量。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{M} \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附平衡时 APEO 在蚕丝纤维上的吸附量(mg/g), c_0 是 APEO 的初始浓度(mg/L), c_e 是 APEO 在吸附平衡时的质量浓度(mg/L), V 是溶液的体积(L), M 是蚕丝纤维的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 APEO 吸附量的影响

在 APEO 质量浓度为 300 mg/L,温度为 35℃ 条件下,pH 值对 APEO 吸附量的影响见图 2。从图 2 可以看出,在中性和弱酸碱的条件下,pH 值对吸附量的影响不是很大。这是因为 APEO 是非离子表面活性剂,在中性和弱酸碱性水溶液中(pH 值为 6~8 时)不易电离的缘故,而且溶液的 pH 值也决定了蚕丝纤维表面的电荷符号和电荷密度,而在强的碱性条件下(pH 值大于 10 时)APEO 的氢氧基团会电离化,其亲水端不能和蚕丝纤维表面形成氢键,因此不易发生吸附^[9]。与非离子表面活性剂相比,离子型表面活性剂在许多吸附剂上的吸附受 pH 值的影响较大,通常,碱性条件下阳离子表面活性剂容易被吸附,酸性条件下阴离子表面活性剂易被吸附^[10]。

2.2 温度对 APEO 吸附量的影响

溶液温度对 APEO 吸附量的影响见图 3。由图 3 可见随着温度的升高,APEO 在蚕丝纤维上的吸附量逐渐增加。这是由于 APEO 在蚕丝纤维上的吸附是吸热反应,温度升高,吸附量增加。在 APEO 质量浓度为 200 mg/L 时,较低的温度下(25~35℃ 时),随着温度的升高吸附量增加较多,但在较高的温度下(35~45℃ 时),随着温度的升高吸附量增加的量较少,这可能是因为在溶液中 APEO 浓度较低,APEO 在蚕丝表面单分子吸附逐渐趋于极限有关。在 APEO 质量浓度为 700 mg/L 时,吸附量随着温度的增加几乎是等差

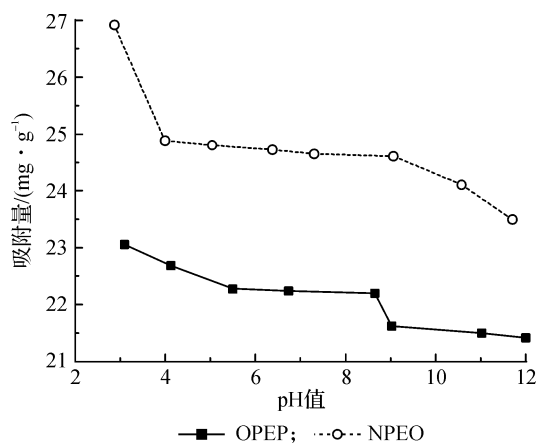
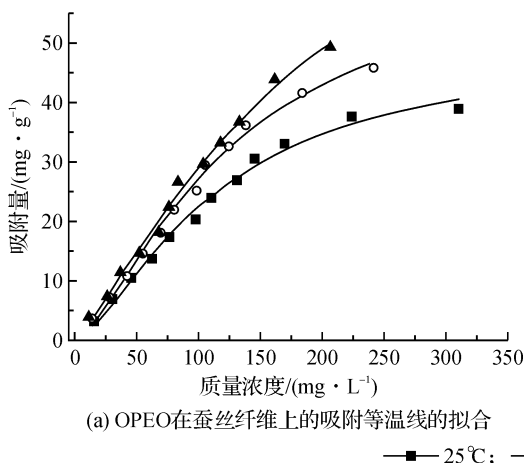


图 2 pH 值对 APEO 在蚕丝纤维上吸附的影响

的,这是因为此时溶液中 APEO 的量始终都保持着较高的浓度,温度效应比较明显。

2.3 APEO 在蚕丝纤维上的吸附等温线

图 4 为在不同的温度条件下,APEO 在蚕丝纤维上的吸附等温线。由图 4 可见,它们的吸附等温线不是简单的 L 型。赵国玺^[11]在研究了硅胶对自水中非离子表面活性剂 Triton® X-100 的吸附,认为是的 S 型的多层吸附等温线。本文也采用 S 型的 Langmuir 吸附公式(2)进行拟合。由表 1 可见,拟合结果的相关系数 R 都在 0.99 以上,拟合效果比较理想,说明 APEO 在蚕丝纤维上的吸附也符合 Langmuir 吸附模型。



(a) OPEO 在蚕丝纤维上的吸附等温线的拟合

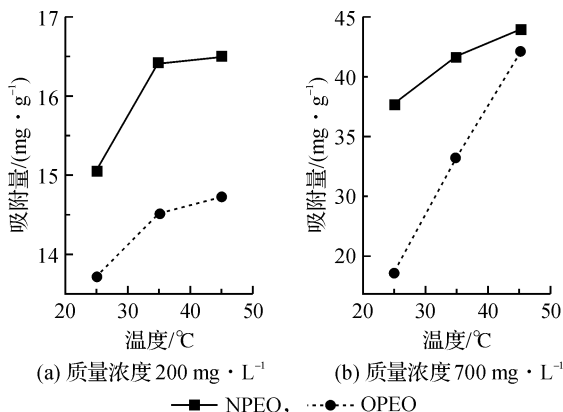
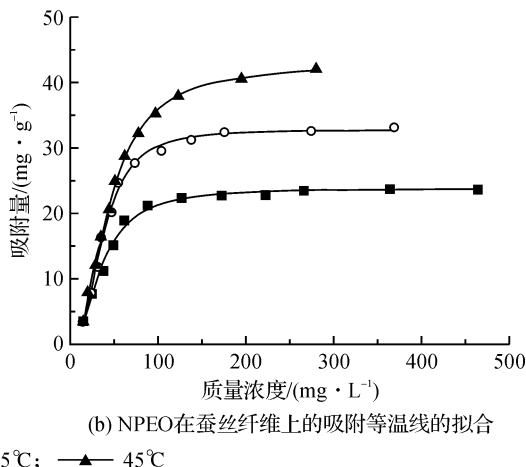


图 3 温度对 APEO 在蚕丝纤维上吸附的影响



(b) NPEO 在蚕丝纤维上的吸附等温线的拟合

图 4 APEO 在蚕丝纤维上吸附等温线的拟合

$$q_e = \frac{q_\infty b c_e^n}{1 + b c_e^n} \quad (2)$$

式中: q_e 是 APEO 在蚕丝纤维上的平衡吸附量, c_e 是平衡质量浓度, q_∞ 是 APEO 在蚕丝纤维上的饱和吸附量, b 和 n 是吸附参数,其拟合结果见表 1。

由图 5 可以看出在低浓度时,蚕丝纤维对 OPEO 的吸附量少,这是因为 APEO 类表面活性剂在固

体上的吸附与 EO 链的长度和烷基的长度有关,通常情况下,EO 链越长,则亲水性增加,不易在固体上吸附;烷基链越长,则疏水性增强,更具有离开水相向固体表面吸附的趋势,因而更易于在固体表面上吸附^[12]。对于本文选择的两种 APEO,NPEO 的 HLB 值为 13.4,OPEO 的 HLB 值为 14.1,NPEO 亲水性不如 OPEO,因而在初始吸附时吸附量较大一些。而当表面活性剂的溶液质量浓度增大时,OPEO 的吸附量比 NPEO 的吸附量还大,这可能是由于溶液质量浓度增大,会有大量的吸附胶团,形成了多层吸附。而且 EO 链越长分子的极性越大,胶束之间的吸附作用力越大,吸附量也越大。表 1 也说明了,在本文的条件下,NPEO 的极限吸附量小于 OPEO 的极限吸附量。

2.4 APEO 在蚕丝纤维上的吸附热力学

用下列公式结合实验数据,可以算出吸附过程中的热力学参数^[13]。

表 1 APEO 在蚕丝纤维上的吸附等温线用 Langmuir 方程的拟合结果

表面活性剂	温度/°C	$q_\infty / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / 10^{-4}$	n	R
OPEO	25	49.52	8.599	1.491	0.990
	35	64.11	8.548	1.468	0.993
	45	100.4	13.80	1.234	0.993
NPEO	25	23.82	5.914	2.070	0.990
	35	32.76	1.100	2.516	0.994
	45	42.64	4.232	2.049	0.997

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G = -kT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{k} - \frac{\Delta H}{kT} \quad (5)$$

式中: K_d 是分配系数; ΔS 、 ΔH 和 ΔG 分别是变化熵、变化焓和 Gibbs 自由能; T 是绝对温度; k 是气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$ 。通过 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 作图得到的斜率和截距计算出熵、焓和自由能(见图 6), 其热力学参数见表 2。

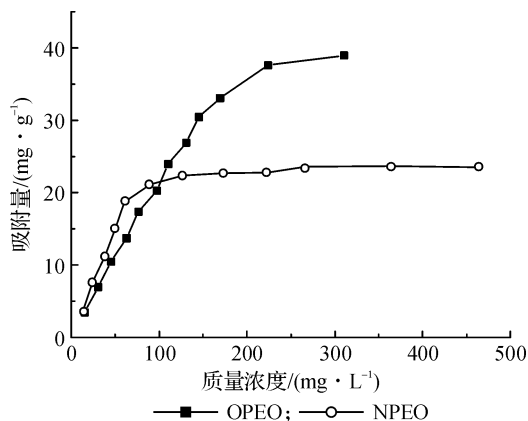


图5 NPEO和OPEO的等温线对比(35°C)

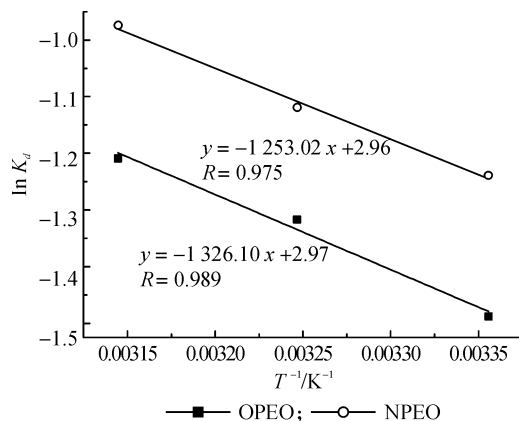


图6 蚕丝与APEO吸附的van' Hoff作图

由表2可以看出APEO的 $\Delta H > 0$, 说明APEO在蚕丝上的吸附是放热反应, 随着溶液温度的升高, 吸附量增大(再次验证了温度对吸附量影响的正确性)。 ΔS 为正值, 这是由于APEO在蚕丝纤维表面的吸附就是胶团的形成过程, 这一过程与体相溶液中APEO胶团化很相似。在形成胶团时熵变为正值^[10]。这是因为在形成胶团时, 在水溶液中表面活性剂单体碳氢链附近带有一定结构的水发生解体, 从而使体系的熵增加。 $\Delta G > 0$, 由此可以看出APEO与蚕丝纤维的吸附是由熵驱动的结果。

表2 蚕丝与APEO的吸附热力学参数

表面活性剂	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
			25°C	35°C	45°C
OPEO	11.03	0.024 69	3.67	3.43	3.18
NPEO	10.42	0.024 61	3.09	2.84	2.59

3 结 论

a) pH值会影响APEO在蚕丝纤维上的吸附量, 但是对其吸附量影响不大, 而且吸附量随着pH值的增大而减少。

b) 蚕丝纤维吸附APEO的吸附等温线模型为多层吸附的Langmuir型, 而且在低浓度时NPEO的吸附量大, 但是OPEO的极限吸附量比NPEO的大。

c) 蚕丝纤维吸附APEO的焓值、熵值和Gibbs自由能均为正值, 说明其吸附的过程为熵驱动的过程。

参考文献:

- [1] 周文苑, 王景翰, 王 军. 烷基酚聚氧乙烯醚的毒性和法规现状[J]. 日用化学品科学, 1998, 8(4): 20-23.
- [2] Brian V, Harris C A, Scholze M, et al. Accurate prediction of the response of freshwater fish to a mixture of estrogenic chemicals. Environ[J]. Health Perspect, 2005, 113(6): 721-728.
- [3] 刘光明, 尹大强. 大孔吸附树脂对烷基酚聚氧乙烯醚的吸附行为[J]. 生态环境, 2008, 17(5): 1769-1773.
- [4] 刘光明, 尹大强. 粘土矿物对烷基酚聚氧乙烯醚的吸附行为[J]. 生态环境, 2008, 17(2): 593-597.
- [5] 王 昕. 活性炭吸附水中的壬基酚聚氧乙烯醚[J]. 河南科技, 2008, 26(5): 604-607.
- [6] Soria-Sánchez M, Maroto-Valiente A, Guerrero-Ruiz A, et al. Adsorption of non-ionic surfactants on hydrophobic and hy-

- drophilic carbon surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010,343: 194-199.
- [7] 周洪荣, 徐长绘. 蚕丝纤维的服用性能及其多元化开发[J]. 广西纺织科技, 2008(2): 34-37.
- [8] 邓一民, 赵夏青. 生丝碳酸钠脱胶工艺参数的初步探讨[J]. 江苏纺织, 2006(9): 49-50.
- [9] K·科隆伯格. 水溶液中的表面活性剂和聚合物[M]. 韩丙勇, 张学军, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [10] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [11] 赵国玺. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [12] Kaler E W, Murthy A K, Rodriguez B E, et al. Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants[J]. Science, 1989, 245: 1371-1374.
- [13] Islem Chaari, Mongi Feki, Mounir Medhioub, et al. Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS(C. I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009(172): 1623-1628.

Adsorption of Alkylphenol Ethoxylates onto Silk Fiber

LI Dan^{1a}, DONG Suo-zhuai², YANG Ting-ting^{1b}, WU Yan^{1b}, ZHOU Wen-long^{1a}

(1. Zhejiang Sci-Tech University, a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Fashion Design Acodemy, Hangzhou 310018, China; 2. Silk Inspection Center of Zhejiang Entry Exit Inspection & Quarantine Bureau, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The adsorption alkylphenol lethoxylates are one of important nonionic surfactants, widely used in textile, leather and daily life. Recently, the fate and effects of APEO in the environment have received considerable attention because their bio-degradation products have been proved to have estrogen-mimicking effects to nature receptor. In this paper, through the study APEO on adsorption of silk fiber, in order to give a theoretical guidance mentioned for quarantine inspection. The results show pH has a little influence on APEO of the adsorption quantity of silk fibers. The absorption quantity as the pH decreases. The absorption of multi-layer model and Langmuir absorption at low concentrations NPEO when the absorption quantity of large, but the limit of OPEO's absorption quantity is bigger than the NPEO. The absorption of entropy and enthalpy of APEO's Silk fiber is positive, so as the Gibbs free, all can show its adsorption process for the entropy of the driver.

Key words: APEO; absorption quantity; absorption isotherms; absorption thermodynamic; silk fiber
(责任编辑: 许惠儿)