

УДК 541.183

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова

*Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: yuliya_sidorenko90@mail.ru)*

Влияние молекулярно-массового состава органических аминокпроизводных на развитие адсорбционных процессов в дисперсных системах на основе уайт-спирита

Исследованы объемно-поверхностные свойства растворов аминокпроизводных в уайт-спирите. Установлено образование ассоциированных структур молекул аддитивов ($C_{\text{ККМ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³). Определены равновесные характеристики адсорбции на поверхности пигмента (диоксид титана) в зависимости от разновидности аминоксодержащих аддитивов и концентрационных факторов. Доказано, что всем исследуемым разновидностям аминов в системах «растворитель – аминокпроизводное» и «растворитель – аминокпроизводное – пигмент» присущи поверхностно-активные свойства на межфазных границах с воздухом и твердой поверхностью, усиливающиеся по мере увеличения их молекулярно-массового состава.

Ключевые слова: объемно-поверхностные свойства, ассоциаты молекул, адсорбция, диоксид титана, межфазная граница, аминокпроизводные, молекулярно-массовый состав.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) играют сложную и многообразную роль в процессе получения лакокрасочных материалов (ЛКМ). Это смачивание и диспергирование пигментных агломератов, стабилизация тонкодисперсных состояний в течение длительного времени, регулирование реологических характеристик суспензий [1–3]. Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. В принципе, чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Степень концентрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и от природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем [4]. Кроме того, ЛКМ, будучи многокомпонентными системами, имеют различные типы межфазных поверхностей. В этой связи нами исследованы бинарные и тройные системы с целью изучения поверхностной активности на границе с воздухом и твердой поверхностью трех разновидностей аминокпроизводных.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три разновидности аминокпроизводных (АП):

- 1) смесь первичных и вторичных аминов класса АС (молекулярная масса — 283 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 30), синтезированная лабораторией ФХМИ СКГУ [5];
- 2) технический продукт конденсации растительных масел с диаминами под торговой маркой «Диспергатор Телаз Д» (молекулярная масса — 2121 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 32), производитель — Автоконинвест, Россия;
- 3) технический продукт, смесь высокомолекулярных аминов ПЭПА (молекулярная масса — 2450 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 31), производитель — ОАО «УралХимПласт», Россия.

Структуры азотсодержащих аддитивов показаны на рисунке 1.

В качестве растворителя использовали уайт-спирит (ГОСТ 3134–78) — смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, полученную прямой перегонкой нефти (плотность 0,790 г/см³

(при 20 °С), массовая доля ароматических углеводородов не более 16 %, содержание механических примесей и воды отсутствует), производитель — ТОО «Фонд-2», Казахстан.

В качестве пигмента применялся диоксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9804–84) рутильной формы (массовая доля диоксида титана рутильной формы — 95 %), производитель — ЧАО «Крымский титан», Украина.

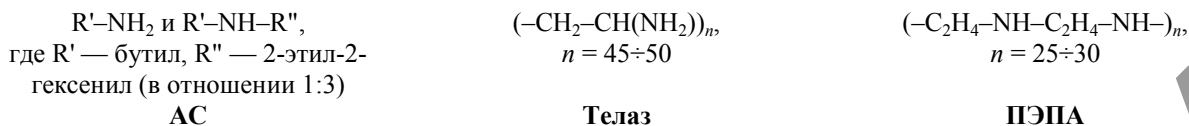


Рисунок 1. Химические структуры азотсодержащих аддитивов

Исследовали поверхностно-активный эффект трех аминокпроизводных в области концентраций: $C_{\text{АП}} = 0 \div 8$ моль/м³ при $T = 293$ К.

Измерение поверхностного натяжения жидкой фазы на границе с воздухом осуществляли на приборе Ребиндера по методу наибольшего давления пузырька. Динамическую вязкость приготовленных растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 ($d = 0,56$ мм) в термостатируемом режиме [6].

Количество адсорбированных аминокпроизводных на твердой поверхности диоксида титана определяли по разности их равновесных концентраций в растворе до и после адсорбции:

$$\Gamma_{\text{ад}} = \frac{(C_0 - C_i)}{m \cdot V},$$

где Γ — количество адсорбированного АП, моль/г; C_0 — равновесная концентрация АП в растворе, моль/м³; C_i — равновесная концентрация АП в растворе после адсорбции на диоксиде титана, моль/м³; m — навеска пигмента, г; V — объем раствора АП, м³.

Для приготовления суспензий использовали раствор фиксированной концентрации аминокпроизводного в уайт-спирите ($V = 0,00025$ м³), в который дозировали постоянную навеску пигмента массой 0,5 г. Все опыты проводили в условиях термостатирования и при постоянном перемешивании в течение 60 мин, что, по данным предварительных кинетических исследований, оказалось достаточным для достижения равновесных состояний. По завершении операций суспензии быстро разделяли центрифугированием.

Контроль за содержанием аминокпроизводных в жидкой фазе осуществляли по изменению коэффициента пропускания (T , % при $\lambda = 440$ нм), исходя из калибровочной зависимости $T = f(C_{\text{АП}})$ для каждого образца при заданной температуре.

Результаты и их обсуждение

Система «растворитель – аминокпроизводное»

Результаты реологических исследований растворов аминокпроизводных в уайт-спирите представлены на рисунке 2.

Анализ изменения относительной вязкости растворов низкомолекулярного АС показал (рис. 2а), что при постоянной температуре ($T = 293$ К) по мере увеличения концентрации наблюдается прямо пропорциональное увеличение вязкости, характерное для ньютоновских жидкостей. Эти результаты согласуются с противоположной динамикой изменения поверхностного натяжения (рис. 2б), которая контролируется концентрацией истинно растворенного ПАВ, т.е. находящегося в молекулярной форме; повышение $\eta_{\text{отн}}$ в растворах аминокпроизводных сопровождалось уменьшением σ .

Абсолютно иной характер объемно-поверхностных свойств демонстрируют две другие разновидности аминокпроизводных. На изотермах поверхностного натяжения растворов высокомолекулярных Телаз и ПЭПА (рис. 2б, кривые 2 и 3) можно выделить два характерных участка:

1 — линейное уменьшение σ в области малых концентраций ($C \leq 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³);

2 — $\sigma = \text{const}$ ($15 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) за пределами указанного концентрационного порога, что указывает на перестройку системы от молекулярного раствора ПАВ к системе, в которой молекулы ПАВ все в большей степени оказываются в самоассоциированном состоянии, т.е. в форме мицелл.

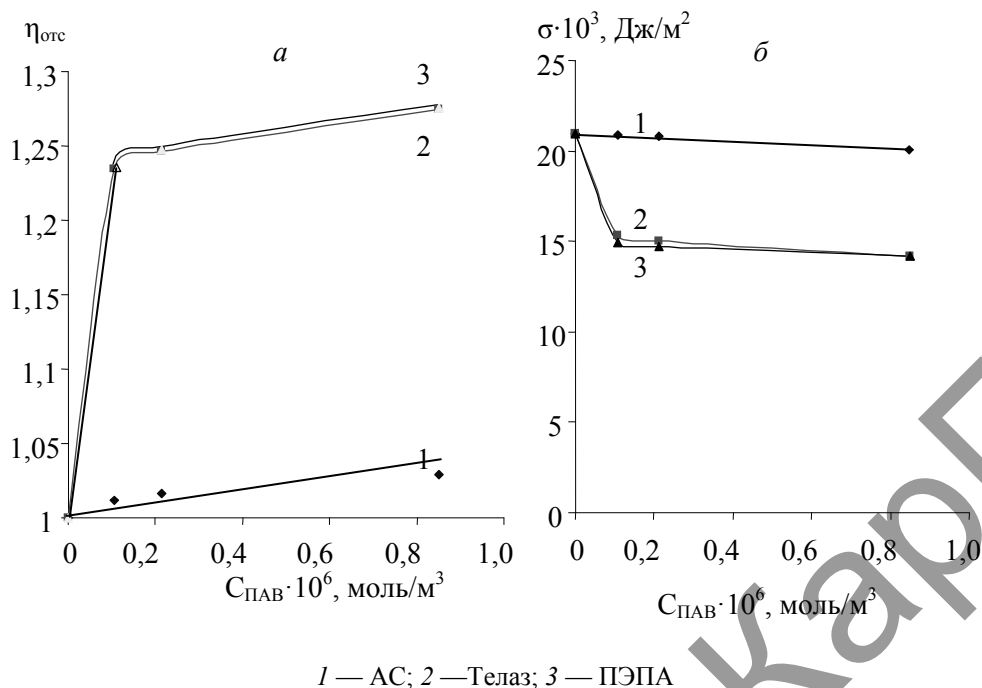


Рисунок 2. Влияние концентрации аминоксидов на относительную вязкость растворов (а) и поверхностное натяжение на границе Ж/Г (б) при $T = 293 \text{ К}$

Образование ассоциированных структур подтверждает существенное отклонение от прямой зависимости $\eta_{отн} = f(C)$ при концентрации свыше $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3$, т.е. после достижения критической концентрации мицеллообразования (рис. 2а, кривые 2 и 3). Сравнение поверхностной активности на границе «раствор–воздух» показывает, что значения $g = -\lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dc}$ высокомолекулярных аминоксидов практически одинаковы ($g = 53,1 \text{ Дж}\cdot\text{м/моль}$) и превышают в 50 раз этот показатель для низкомолекулярного АС.

Система «растворитель – аминоксид – пигмент»

При появлении в системе новой, энергетически более предпочтительной межфазной поверхности (диоксид титана) прослеживается отчетливо выраженная взаимосвязь между молекулярно-массовым составом аминоксидов и значениями адсорбции (рис. 3).

Аппроксимированные в области Генри изотермы адсорбции имеют вид: $\Gamma_1 = 1,57 \cdot C_{АС}$; $\Gamma_2 = 3,89 \cdot C_{ТЕЛАЗ}$; $\Gamma_3 = 13,25 \cdot C_{ПЭПА}$.

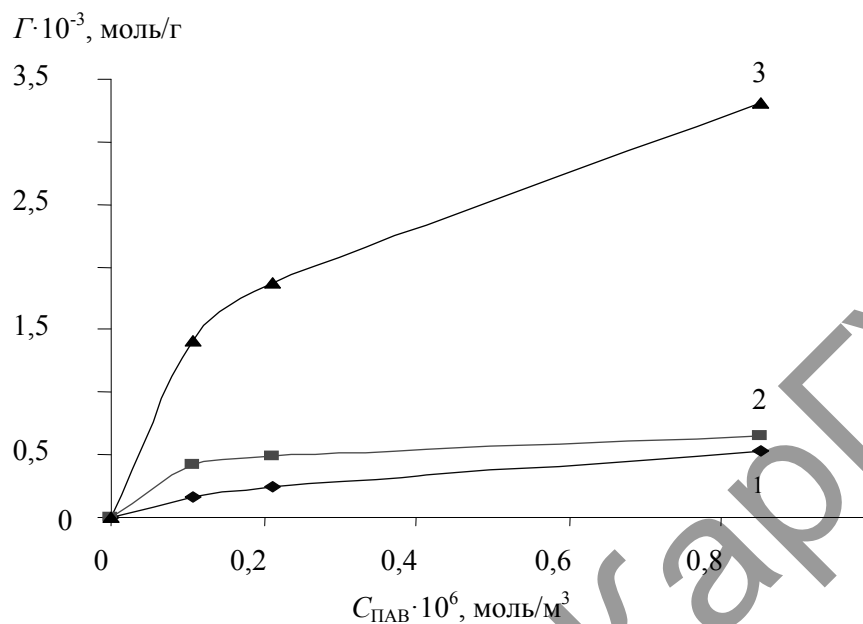
Из сопоставления адсорбционной емкости пигмента, определяемой соотношением $d\Gamma/dC_{ПАВ}$, можно заключить, что этот показатель увеличивается в ряду ПЭПА > Телаз > АС.

Для ленгмюровской зависимости, описывающей монослойное заполнение поверхности TiO_2 аминоксидными, характерно отклонение от прямолинейности (рис. 4).

Природу этих отклонений можно объяснить наличием на поверхности энергетических центров, резко отличающихся по своей адсорбционной активности. Поверхностная неоднородность характерна для пигментов, поскольку они, как правило, не являются чистыми химическими соединениями и содержат некоторое количество примесей с определенной микро- и макроструктурой [7].

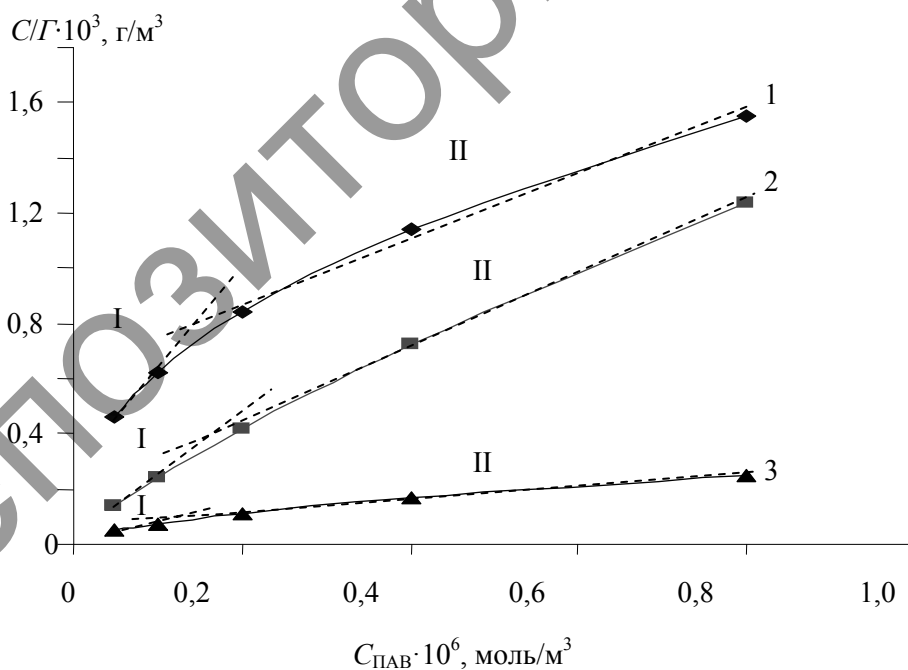
При этом первая ступень (I, рис. 3) отвечает заполнению более активных центров, а вторая (II, рис. 3) — заполнению следующих по активности центров.

Об этом свидетельствуют полученные константы Ленгмюра (K), характеризующие энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом; значение K на I ступени больше в 3,3÷5,8 раз, чем на II ступени (см. табл.).



1 — АС; 2 — Телаз; 3 — ПЭПА; $T = 293 \text{ К}$

Рисунок 3. Зависимость величины адсорбции от концентрации ПАВ



1 — АС; 2 — Телаз; 3 — ПЭПА; $T = 293 \text{ К}$

Рисунок 4. Зависимость величины C/Γ от концентрации ПАВ

Параметры равновесной адсорбции при $T = 283 \text{ K}$

I ступень				
Наименование ПАВ	A_{∞} , моль/г	$K \cdot 10^6$, м ³ /моль	Степень заполнения, Θ	
			$C_{\text{ПАВ}} = 0,05 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³	$C_{\text{ПАВ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³
АС	0,000398	0,009409	0,356566	0,525689
Телаз	0,000544	0,037297	0,717183	0,835302
ПЭПА	0,002487	0,016280	0,505381	0,671432
II ступень				
Наименование ПАВ	A_{∞} , моль/г	$K \cdot 10^6$, м ³ /моль	Степень заполнения, Θ	
			$C_{\text{ПАВ}} = 0,2 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³	$C_{\text{ПАВ}} = 0,8 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³
АС	0,000865	0,001812	0,265951	0,591707
Телаз	0,000738	0,008386	0,626486	0,870283
ПЭПА	0,004390	0,003355	0,401520	0,728526

Оценка предельной адсорбции (A_{∞}) и степени заполнения поверхности пигмента (Θ) показала, что доля менее активных энергетических центров превалирует. Так, показатели A_{∞} на второй ступени (в сравнении с первой) примерно в 2 раза выше, а сопоставимые значения Θ ($\Delta\Theta$ не более 0,1) для каждого аминопроизводного достигаются при значительно больших концентрациях ПАВ. Полученные результаты подтверждаются литературными данными [8], согласно которым для рутильного TiO_2 марки Р-02 модифицирование поверхности на стадии его изготовления, помимо соединений Zn, включает также соединения Al и Si. Даже при общем содержании оксидов Zn, Al, Si около 5 % эти адсорбционные центры имеют значительно большую силу, чем поверхность химически чистого TiO_2 .

Таким образом, поверхностно-активные свойства на межфазных границах с воздухом и твердой поверхностью присущи всем трем разновидностям аминов и существенно усиливаются по мере увеличения их молекулярно-массового состава.

В соответствии с классификацией Ребиндера [9] их можно отнести к поверхностно-активным веществам смачивающего и диспергирующего действия. Последнее чрезвычайно важно для любой лакокрасочной композиции, в состав которой входит растворитель уайт-спирит.

Список литературы

- 1 Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев М.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. — Л.: Химия, 1988. — 127 с.
- 2 Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. — М.: Химия, 1976. — 176 с.
- 3 Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. — Петропавловск: Изд. СКГУ, 2005. — 184 с.
- 4 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. — М.: Бином, 2007. — 528 с.
- 5 Патент РК № 14466. Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов // Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Корыгина О.Г. — 2004.
- 6 Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
- 7 Ермилов П.И. и др. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
- 8 Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. — М.: Пэинт-Медиа, 2005. — 167 с.
- 9 Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. — 348 с.

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова

Дисперстік жүйелердегі адсорбциялық үрдістердің өршуіне уайт-спирит негізіндегі органикалық аминтуындыларының молекулалық-массалық құрамының әсері

Мақалада аминтуындылардың уайт-спириттегі ерітінділерінің көлемдік беттік қасиеттері зерттелді. Аддитив молекулаларының ассоцирленген құрамдарының ($C_{\text{ККМ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³) түзілуі және

пигмент (титан диоксиді) бетіндегі адсорбцияның аминді аддитивтердің түрі мен концентрациялық факторларға байланысты тепе-теңдік сипаттамалары анықталды. «Ерітінді – аминтуынды» және «ерітінді – аминтуынды – пигмент» жүйелерінде барлық зерттелген аминдік түрлерге ауамен және қатты бетпен фазааралық шекаларда олардың молекулалық-массалық құрамының үлкею барысында күшейетін беттік-белсенділік қасиеттер тән болатыны дәлелденді.

A.N.Dyuryagina, K.A.Ostrovnoy, Yu.S.Byzova

Influence of molecular-mass structure of organic amine derivatives on development of the adsorptive processes in disperse systems on the basis of white spirit

Volume and superficial properties of solutions of amine derivatives in white spirit are investigated. Formation of the associated structures of molecules additives is established ($C_{CCM} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ mole/m³). Equilibrium characteristics of adsorption on a pigment surface (the titan dioxide) depending on a version the amine containing additives and concentration factors are defined. It is proved that in «solvent – amine derivative» and «solvent – amine derivative – pigment» systems surface-active properties on interphase borders with air are inherent in all studied kinds of amines.

References

- 1 Indeikin E.A., Leibzon L.N., Tolmachev M.A. *Pigmentirovanie lakokrasochnyh materialov*, Leningrad: Khimiya, 1988, 127 p.
- 2 Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Primenenie poverhnostno-aktivnyh veshhestv v lakokrasochnoj promyshlennosti*, Moscow: Khimiya, 1976, 176 p.
- 3 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. *Modifitsirovanie kompozitov poverhnostno-aktivnymi veshhestvami*, Petropavlovsk: SKGU Publ., 2005, 184 p.
- 4 Holmberg K., Jjonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva i polimery v vodnyh rastvorah*, Moscow: Binom, 2007, 528 p.
- 5 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korytina O.G. *Patent RK № 14466. Sposob poluchenija ingibitora kislotnoj korrozii metallov*, 2004.
- 6 Frolov Yu.G., Grodskiy A.S. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoj himii*, Moscow: Khimiya, 1986, 216 p.
- 7 Ermilov P.I. et al. *Pigmenty i pigmentirovannye lakokrasochnye materialy*, Leningrad: Khimiya, 1987, 200 p.
- 8 Skorokhodova O.N., Kazakova E.E. *Neorganicheskie pigmenty i ih primeneniye v lakokrasochnyh materialah*, Moscow: Paint-Media, 2005, 167 p.
- 9 Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. *Kolloidnaya khimiya*, Moscow: Moscow University publ., 1982, 348 p.