

УДК 661.1:541.18

А.Н.Дюрягина, Е.А.Кулёмина

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

Исследование процессов адсорбции полиэтиленполиами́на в олифе оксо́ль

Определены равновесные характеристики адсорбции на поверхности пигмента в зависимости от концентрационных факторов и температуры дисперсионной среды. Изучены кинетические закономерности поверхностной активности гетерогенных модельных систем. Установлен физический характер адсорбции плёнкообразующего на поверхности пигмента. Осуществлена оценка механизма процесса адсорбции поверхностно-активного вещества (ПАВ) в системе смешанного состава, доказано хемосорбционное закрепление ПАВ на поверхности металлопигмента.

Ключевые слова: адсорбат, адсорбент, адсорбция, хемосорбция, механизм адсорбции, полиэтиленполиамин, поверхностно-активные вещества, олифа, энергия активации, тепловой эффект, мономолекулярный слой.

Одним из основных методов целенаправленного регулирования свойств полимерных композиционных материалов и покрытий является использование поверхностно-активных веществ. В результате адсорбционных явлений, их физического или химического взаимодействия с поверхностью дисперсных частиц и подложки могут значительно изменяться деформационно-прочностные, изолирующие, адгезионные, колористические и другие свойства лакокрасочных покрытий. Этот процесс в основном определяется двумя факторами. Во-первых, способностью функциональных групп ПАВ к специфическому взаимодействию с активными центрами твёрдой поверхности пигментов, в результате чего образуются прочные высокоэнергетические связи. Во-вторых, соотношением поверхностной активности ПАВ и олигомеров или полимеров, концентрация которых в составе лакокрасочных композиций значительно выше [1].

Целью приведённых ниже исследований являлось установление механизма формирования адсорбционных слоёв на твёрдой поверхности частиц пигмента при совместном присутствии в дисперсионной среде олигомера и ПАВ.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований являлись:

– полиэтиленполиамин (ПЭПА), структура которого состоит из чередующихся полярных и неполярных участков, что обеспечивает дифильность макромолекул (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики полиэтиленполиами́на

Структурная формула	\bar{M}	Аминное число, мг HCl/г	Показатель преломления, n_D^{20}
$H_2N-C_2H_4-NH-\dots-C_2H_4-NH_2$	2250	31	1,1546

- олифа натуральная со средневзвешенной молекулярной массой 1608, имеющая следующий мономерный состав триглицеридов жирных кислот: пальмитиновая — 9 %, олеиновая — 17 %, линолевая — 30 %, линоленовая — 44 %;
- уайт-спирит (ГОСТ 3134–78);
- алюминиевая пудра марки ПАП-2.

Закономерности межфазных процессов устанавливали при различных температурах (T , К: 293, 313, 333), варьируя в растворах количественное содержание ПАВ ($C_{\text{ПЭПА}} = 0,125\text{--}2$ г/дм³) и олифы ($C_{\text{олифы}} = 93\text{--}512$ г/дм³). При определении количественного содержания олифы в модельных системах ориентировались на технологические составы (ГОСТ 190–78).

Методика исследования адсорбционных процессов олифы и ПЭПА сводилась к следующему: в растворы с определённым содержанием олифы или ПЭПА при постоянном перемешивании дозировали фиксированное количество алюминиевой пудры (0,4 г) [2]. С момента смешивания (который принимали за начало опытов) включали секундомер и через определённые промежутки времени фотометрически регистрировали значения коэффициента оптического пропускания (T , %) на приборе КФК-3. Все опыты проводили в термостатируемом режиме. По завершении операций составляющие суспензии быстро разделяли центрифугированием при тех же температурных режимах, при которых выполняли опытные исследования. Развитие процесса адсорбции контролировали по остаточному содержанию в растворе олифы с использованием калибровочной зависимости $T = f(C)$.

Система «олифа-уайт-спирит-пигмент»

Исследования проводили поэтапно. На первом этапе установили кинетические закономерности и равновесные характеристики процессов адсорбции плёнкообразующего на алюминиевой пудре.

Кинетические зависимости адсорбции олифы при различных температурах представлены на рисунке 1.

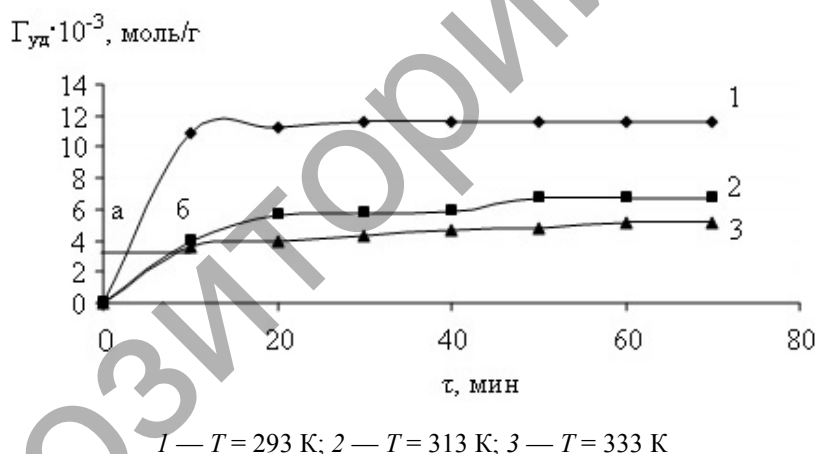


Рисунок 1. Зависимость удельной адсорбции олифы от времени

Отметим, что восходящий участок на кинетических зависимостях отвечает области формирования во времени адсорбционного слоя, т.е. диффузии олифы из объема дисперсионной среды на поверхность твердофазной алюминиевой пудры и образованию этого слоя. А плато, которому соответствует максимальное значение адсорбции, характеризует стабилизацию процесса.

Для оценки механизма адсорбции плёнкообразующего были рассчитаны энергетические характеристики данного процесса. С этой целью на начальных (линейных) участках установленных зависимостей проводили горизонтальную линию при одном и том же значении удельной адсорбции ($\Gamma_{\text{уд}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/г), пересекающую полученные изотермы (линия *а* б на рисунке 1). Затем в точках пересечения определили скорости адсорбции при соответствующих температурах.

Далее построили зависимость $-\ln V(1/T)$ и по тангенсу угла наклона прямой вычислили значение энергии активации $E_a = \text{tg } \beta \cdot R$ (рис. 2).

Энергия активации составила $E_{\text{акт}} = 9$ кДж/моль·К, что свидетельствует о физическом характере закрепления олифы на алюминиевой пудре [4].

На следующем этапе были определены равновесные константы адсорбции олифы в исследуемом интервале температур и рассчитано значение теплоты адсорбции.

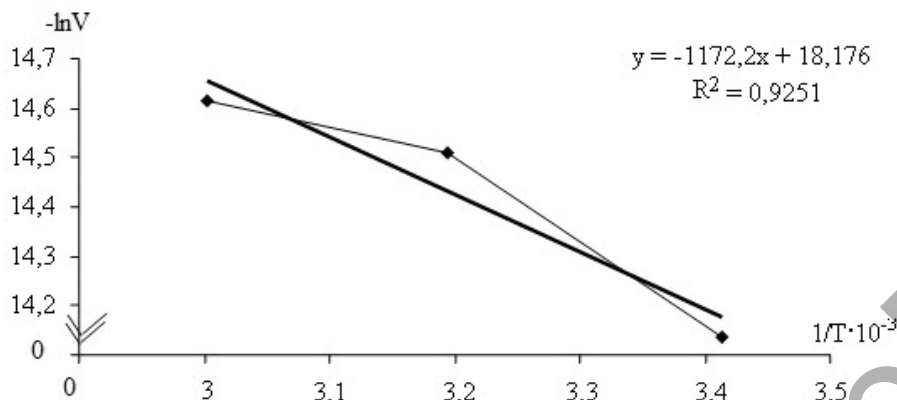


Рисунок 2. Функция $-\ln V(1/T)$

Для расчёта константы адсорбционного равновесия построили график зависимости $C/\Gamma_{уд} = f(C_{олифы})$ (рис. 3) и по тангенсу угла наклона определяли значение предельной адсорбции:

$$\Gamma_{\infty} = 1/\text{tg } \alpha. \tag{1}$$

По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, определили константу уравнения Ленгмюра K :

$$K = 1/A \cdot \Gamma_{\infty} \tag{2}$$

Линейный характер зависимости $C/\Gamma_{уд} = f(C_{олифы})$, представленной на рисунке 3, доказывает образование мономолекулярного слоя олифы на поверхности алюминиевой пудры.

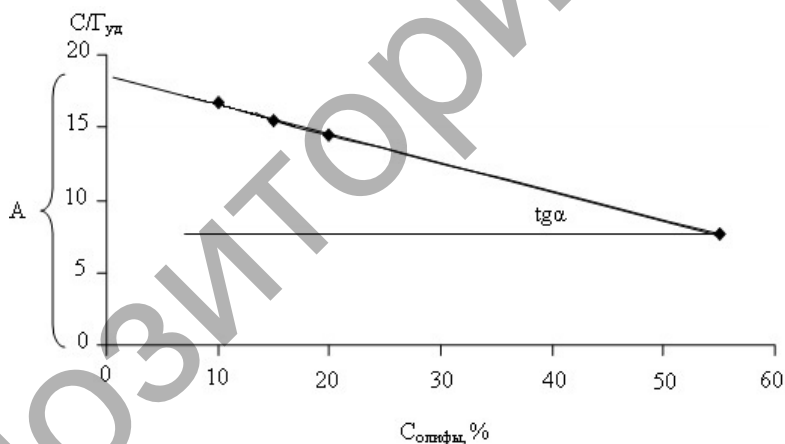


Рисунок 3. Функция $C/\Gamma_{уд} = f(C_{олифы})$

Методология расчёта ΔH сводилась к построению зависимости (рис. 4):

$$\begin{aligned} -\ln K &= f(1/T); \\ \Delta H &= -\text{tg } \alpha \cdot R, \end{aligned} \tag{3}$$

где $\text{tg } \alpha$ — тангенс угла наклона касательной прямой к оси абсцисс; $R = 8,314$ Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная.

Адсорбционное закрепление олифы на поверхности алюминиевой пудры осуществляется за счёт сил межмолекулярного взаимодействия, при котором адсорбат не теряет своей индивидуальности. Поэтому данный процесс сопровождается незначительным тепловым эффектом ($\Delta H = -0,98$ кДж/моль).

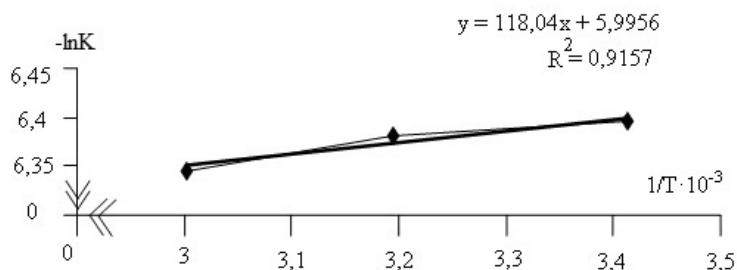
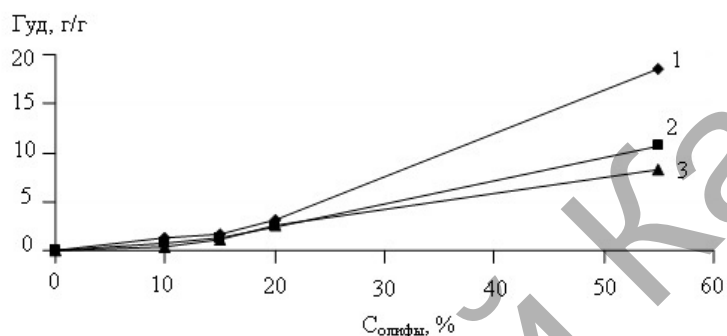
Рисунок 4. Функция $-\ln K(1/T)$ 1 — $T = 293$ К; 2 — $T = 313$ К; 3 — $T = 333$ К

Рисунок 5. Зависимость удельной адсорбции олифы оксоль от концентрации

В области малых концентраций плёнкообразующего (10–20 %) наблюдали плавный прирост значений $\Gamma_{уд}$ ($\Delta\Gamma = 1,8$ г/г). По мере увеличения содержания в системе олифы отмечается резкий скачок значений равновесной адсорбции ($\Delta\Gamma = 15$ г/г) (рис. 5). Причиной такого возрастания может быть ассоциация углеводородных цепей молекул олифы, присутствующих в адсорбционном слое. С увеличением температуры процесс адсорбции ухудшается, что характерно для физического типа взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Система «олифа – уайт-спирит – ПАВ – пигмент»

В соответствии с поставленной целью исследования на следующем этапе определили механизм адсорбции ПЭПА в присутствии олигомера (олифы).

При измерении коэффициента оптического пропускания серии растворов полиэтиленполиамина в олифе оксоль максимум поверхностной активности наблюдали при $C_{ПАВ} = 0,25$ г/дм³. Вследствие этого при изучении кинетики адсорбции полиэтиленполиамина в системе смешанного состава использовали фиксированное содержание ПЭПА (0,25 г/дм³).

Адсорбцию полиэтиленполиамина в данной системе определяли по уравнению

$$\Gamma_{ПЭПА} = \Gamma_{олифы} - \Gamma_{олифы+ПЭПА}, \quad (4)$$

где $\Gamma_{олифы}$ — адсорбция олифы в отсутствие ПЭПА; $\Gamma_{олифы+ПЭПА}$ — адсорбция олифы в присутствии ПЭПА.

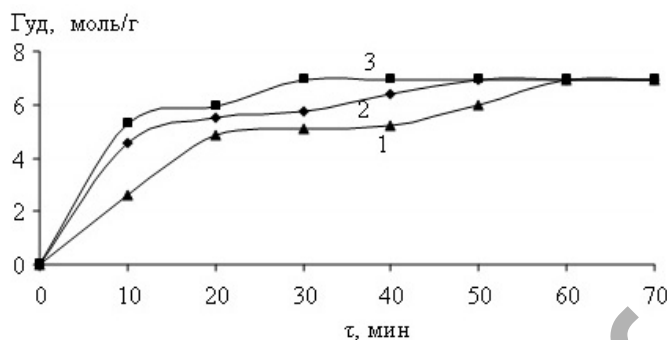
На основании расчётных значений удельной адсорбции ПАВ в системе смешанного состава построили кинетические зависимости $\Gamma_{уд} = f(\tau)$, которые были использованы для определения энергии активации процесса (рис. 6).

Резкое увеличение величин $\Gamma_{уд}$ в начале процесса свидетельствует о сорбции большого количества ПАВ в первые 10 минут контакта составляющих суспензии. Следующая по времени стадия процесса — медленный рост Γ и достижение предельного значения в состоянии динамического равновесия.

Для расчёта энергии активации и установления механизма адсорбции ПЭПА в олифе оксоль построили графическую зависимость $-\ln V = f(1/T)$ и по тангенсу угла наклона прямой получили $E_a = \text{tg } \beta \cdot R$ (рис. 7)

Значение энергии активации составило 15 кДж/моль·К, что свидетельствует о хемосорбционном закреплении ПЭПА на поверхности алюминиевой пудры [4]. При сопоставимости скорости диффузии в условиях близости молекулярных масс плёнкообразующего и вводимого ПАВ скорость лимитирующей стадией процесса является не массоперенос адсорбата к адсорбенту, а химический акт взаимодействия между ними.

Хемосорбция полиэтиленполиамина возможна в результате образования ковалентных связей между атомами металла (акцепторами) и атомами азота в аминогруппах (донорах).



1 — T = 293 К; 2 — T = 313 К; 3 — T = 333 К

Рисунок 6. Зависимость удельной адсорбции от времени экспозиции суспензии

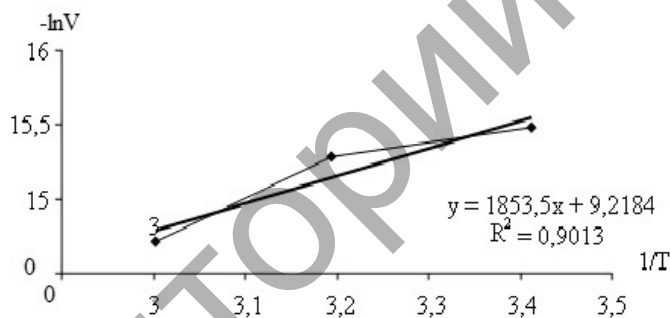


Рисунок 7. Функция $-\ln V(1/T)$

При изучении механизма процесса адсорбции исследуемого поверхностно-активного вещества в олифе оксоль рассматривали также показатель времени достижения адсорбционного равновесия в индивидуальных и смешанных растворах ПАВ и плёнкообразующего.

При совместном присутствии в системе ПЭПА и олифы время достижения адсорбционного равновесия увеличивается в 1,5–2 раза по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Время достижения адсорбционного равновесия в модельных системах, мин

Система	T, К		
	293	313	333
ПЭПА – уайт-спирит – пигмент	30	30	20
Олифа – уайт-спирит – пигмент	30	50	60
ПЭПА – олифа оксоль – пигмент	60	50	30

Временной показатель адсорбции дополнительно свидетельствует о первичности закрепления плёнкообразующего или ПАВ на поверхности пигмента. Принимая во внимание этот факт и полученные в ходе эксперимента данные, приведённые в таблице 2 [3], первым в индивидуальных растворах на твёрдой поверхности адсорбируется полиэтиленполиамин. Увеличение временного показателя в системах смешанного состава указывает на ступенчатый характер процесса адсорбции, т.е. макро-

молекулам полиэтиленполиамина в присутствии олифы необходимо дополнительное время для того, чтобы вытеснить физически сорбированные молекулы плёнкообразующего с твёрдой поверхности пигмента и закрепиться хемосорбционно.

Таким образом, процесс адсорбции из растворов плёнкообразующего в присутствии ПАВ на поверхности пигмента происходит ступенчато, последовательным вытеснением одних компонентов другими, способными снижать свободную энергию данной твёрдой поверхности; лимитирующей стадией процесса является хемосорбционное закрепление полиэтиленполиамина на поверхности алюминиевой пудры.

Выводы

1. Адсорбционное взаимодействие в системе «плёнкообразующее – пигмент» носит физический характер и осуществляется за счёт сил межмолекулярного взаимодействия, при котором адсорбат не теряет своей индивидуальности ($\Delta H = -0,98$ кДж/моль, $E_a = 9$ кДж/моль·К).

2. В системах смешанного состава доказано хемосорбционное закрепление ПЭПА на алюминиевой пудре ($E_a = 15$ кДж/моль·К). Адсорбция молекул ПАВ на твёрдой поверхности возможна в результате образования ковалентных связей между атомами металла (акцепторами) и атомами азота в аминогруппах (донорах).

3. Процесс адсорбции из растворов смешанного состава происходит ступенчато, последовательным вытеснением олифы полиэтиленполиамином, что подтверждается увеличением времени достижения адсорбционного равновесия в 1,5–2 раза по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ.

References

- 1 *Verkholtantsev V.* Additives in the composition of paint and varnish materials // Paint and coating materials and their application. — 2001. — No. 7–8. — P. 76–80.
- 2 *Dyuryagina A.N., Kulyomina E.A.* Research of processes of adsorption of amino compounds as surface-active substances on the surface of aluminium powder // Journal of the Kazakh national University. Chemical series. — 2012. — No. 1(65). — P. 242–247.
- 3 *Dyuryagina A.N., Kulyomina E.A., Poluykova A.A., Degtyareva C.I.* Thermodynamics of processes of adsorption of polyethylenepolyamine on the surface of metal pigment // Chemical journal of Kazakhstan. — 2012. — No. 2(37). — P. 23–29.
- 4 *Romanovsky B.V.* Fundamentals of chemical kinetics. — Moscow: Chemistry, 2006. — 420 p.

А.Н.Дюрягина, Е.А.Кулёмина

Оксоль олифасында полиэтиленполиаминнің адсорбция үрдістерін зерттеу

Дисперстік жүйенің температурасы мен концентрациялық факторларға тәуелділікте пигменттің беткі қабатындағы адсорбцияның тепе-теңдік сипаттамалары анықталды. Гетерогендік модельдік жүйелердің беттік белсенділігінің кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Пигмент бетінде қабықшақұрушының адсорбциясының физикалық сипаты белгіленген. Аралас құрам жүйесінде беттік-белсенді заттың адсорбция процесі механизміне баға беріліп, жүзеге асырылды, метало пигмент бетінде беттік-белсенді заттың хемосорбциялық орнықтыруы дәлелденді.

A.N.Dyuryagina, Ye.A.Kulyomina

The study of adsorption of polyethylene polyamine in the oksol drying oil

The equilibrium characteristics of adsorption on the surface of the pigment depending on the concentration and temperature factors of the dispersion medium are determined. Kinetic laws of superficial activity of heterogeneous modeling systems are studied. The physical nature of adsorption of the film-forming pigment on the surface is established. The estimation of the mechanism of adsorption process of the surfactant in the system of the mixed composition is carried out. The chemical adsorptive binding of SAS on the metal pigment surface is proved.