

К.Н.Болатбаев, К.А.Островной, Д.Ш.Абдрашитова
Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПЕНТАФТАЛЕВОЙ СМОЛЫ

Мақалада азотқұрамды беттік активті заттардың (БАЗ) бірнеше түрлерінің пентафтал шайыры мен титан диоксиді пигменті негізіндегі лакбояу композицияларындағы беттік белсенділігінің зерттеу нәтижелері ұсынылған.

The results of surface active substances (SAS) of several kinds of nitrogen contained sum in lacquer — paint compositions on the base of pentaphtale resin and pigment — titanium dioxide research are presented. Some laws of wetting and kinetic characteristic of adsorption of SAS on pigment surface are revealed.

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) является перспективным направлением для интенсификации процессов дезагрегации и стабилизации тонкодисперсного состояния порошковых пигментов в лакокрасочных материалах [1].

Пигментированные лакокрасочные композиции, как любые наполненные полимерные материалы, являются типичными микрогетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, что обуславливает их термодинамическую неустойчивость. В свежеприготовленных суспензиях ЛКМ развитие процессов агрегации и дезагрегации зависит от поверхностных свойств самих твердофазных компонентов, а также характера смачивающего действия и механизмов адсорбционного закрепления на их поверхности поверхностно-активных веществ. В ряду последних широкое применение нашли азотсодержащие поверхностно-активные вещества, различающиеся по молекулярно-массовому и функциональному составам.

В настоящей работе представлены результаты исследования поверхностной активности четырех разновидностей азотсодержащих ПАВ (АС-1, Телаз, ПЭПА и МКА) в лакокрасочной композиции на основе пентафталевого пленкообразующего и пигментов — диоксида титана и оксида цинка. К основным особенностям исследуемых ПАВ следует отнести различия в молекулярно-массовом составе. Две разновидности, соответственно АС и МКА (ТУ 655-РК 05606434–001–2000), представлены низкомолекулярными фракциями со средневзвешенными молекулярными массами (μ) 283–294 г/моль. Высокомолекулярные образцы Телаз (ТУ 2461–060–27991970–2000) и полиэтиленполиамин — ПЭПА (ТУ 2413–357–40203447–99) характеризуются значениями μ соответственно 2121 г/моль и 4950 г/моль. Комплекс физико-химических исследований базировался на определении поверхностных натяжений растворов ПАВ ($\sigma_{жг}$, кДж/м²), а также их смачивающего эффекта (по значениям $\cos\theta$) и адсорбции ($\Gamma_{жг}$, моль/м²) на поверхности компактных и порошковых образцов пигментов.

Смачивание поверхности компактных образцов природного минерала рутила и пленок оксида цинка, нанесенных предварительно на поверхность цинковой пластины методом химического оксидирования, устанавливали на основе измерения краевых углов смачивания (θ , град) по методике, изложенной в работе [2].

При исследовании адсорбции ПАВ использовали порошкообразные образцы диоксида титана рутильной формы (РО-2, ГОСТ 9808–84) и оксида цинка марки БЦО-М (ГОСТ 202–84) с удельными поверхностями 6100 см²/г и 5900 см²/г. В суспензиях объемом 10 мл с фиксированными содержаниями ПАВ 0,001 моль/дм³ варьировали массовые содержание пигмента (γ : 0÷2), температуру (T , К: 273÷313) и продолжительность агитации (τ , мин: 10÷60). Все опыты проводили в термостатируемой ячейке, снабженной перемешивающим устройством (импеллерная мешалка, гидродинамический режим в числах Рейнольдса $\sim 10^4$). По завершении опытов составляющие разделяли центрифугированием, и продукты подвергали химическому анализу. Количество проадсорбированного ПАВ ($\Gamma_{уд}$, моль/г пигмента) рассчитывали по данным спектрофотометрического анализа растворов (Specord UV VIS) по формуле:

$$\Gamma_{уд} = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m},$$

где C_0 — концентрация ПАВ в исходном растворе, г/дм³; C — концентрация ПАВ в растворе по завершении процесса адсорбции, г/дм³; V — объем раствора, дм³; m — масса пигмента, г.

Оценку совместного влияния концентрации ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}$, 0–32 г/дм³) и относительного содержания в растворах уайт-спирита (C_p , 0–100 %), использовавшегося в качестве растворителя ПФ, осуществляли на основе многофакторных моделей, которые были получены после реализации планматрицы шестифакторного эксперимента на пяти уровнях [3]. Вывод обобщенных зависимостей осуществляли на основе уравнения Протодьяконова–Тедера путем обобщения однопараметрических зависимостей. Для оценки адекватности моделей (для 95 %-ного уровня значимости) использовали коэффициенты корреляции и значимости, которые рассчитывали в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [3].

Основные результаты исследований по системно заключают следующие положения:

1. Система «ПАВ – пентафталева смола – уайт-спирит»

По мере увеличения температуры растворов и содержания в них всех разновидностей исследуемых ПАВ наблюдается уменьшение поверхностного натяжения растворов. При этом на концентрационных зависимостях наблюдаются два участка: первый — прямолинейный, характеризующий отсутствие пространственных осложнений при адсорбционном закреплении ПАВ, а второй — стабилизированный, обусловленный насыщением поверхностного слоя молекулами адсорбата. Концентрационные пределы по содержанию АС, МКА, ПЭПА и Телаз, отвечающие области стабилизации значений $\sigma_{\text{жг}}$, составили соответственно 8, 8, 6 и 4 г/дм³; наибольшую депрессию поверхностного натяжения (на 24–30 % относительно базового варианта) отмечали в растворах высокомолекулярных ПАВ — ПЭПА и Телаз.

Многофакторные уравнения нелинейной множественной корреляции, отражающие вклад перечисленных факторов на показатели поверхностного натяжения растворов, имеют вид:

$$\sigma = \frac{(0,028 \cdot e^{-0,006 \cdot C_p}) \cdot (-0,0014 \cdot C_{\text{АС}}^{0,3} + 0,023) \cdot (0,28 \cdot e^{-0,009 \cdot T})}{0,022^2};$$

$$\sigma = \frac{(0,023 \cdot e^{-0,004 \cdot C_p}) \cdot (-0,0026 \cdot C_{\text{Телаз}}^{0,33} + 0,023) \cdot (0,22 \cdot e^{-0,008 \cdot T})}{0,019^2};$$

$$\sigma = \frac{(0,024 \cdot e^{-0,004 \cdot C_p}) \cdot (-0,004 \cdot C_{\text{ПЭПА}}^{0,15} + 0,023) \cdot (0,23 \cdot e^{-0,008 \cdot T})}{0,02^2};$$

$$\sigma = \frac{(0,023 \cdot e^{-0,003 \cdot C_p}) \cdot (-0,0016 \cdot C_{\text{МКА}}^{0,36} + 0,023) \cdot (0,20 \cdot e^{-0,008 \cdot T})}{0,02^2}.$$

Показатели адсорбции ПАВ на границе раздела «раствор-воздух» рассчитывали на основе уравнения Гиббса ($\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_{\text{ПАВ}}}$), используя продифференцированные по концентрации ПАВ зависимости.

При сопоставимых концентрациях поверхностно-активных веществ наибольшие значения в показателях адсорбции ($\Gamma_{\text{жг}} = 9,26 \cdot 10^{-7}$ моль/м²) были достигнуты в присутствии высокомолекулярного образца Телаз, что в 2,5–3,0 раза больше чем в системах с низкомолекулярными разновидностями. Наименьшими показателями адсорбции характеризуется ПАВ МКА; при содержании этой разновидности в растворах на уровне 0,01 моль/дм³ значения $\Gamma_{\text{жг}}$ составили $4 \cdot 10^{-7}$ моль/м².

Рассчитанные значения площадей, приходящихся на адсорбционно-активную функциональную группу ПАВ, свидетельствуют о том, что закрепление молекул в адсорбционном слое осуществляется аминоклупами. При увеличении температуры и относительного содержания растворителя отмечали увеличение площади поперечного сечения, приходящейся на одну молекулу ПАВ в поверхностном слое, что вызывалось интенсификацией их колебательной составляющей (эффект «разрыхления»). Последнее отмечали ранее и при исследовании адсорбции ряда других органических аминопровидных на твердофазных объектах [4].

В целом установленные закономерности адсорбции исследуемых ПАВ указывают на мономолекулярный механизм их закрепления, в ряду которых наибольшей поверхностной активностью характеризовались высокомолекулярные образцы Телаз и ПЭПА.

2. Система «раствор ПАВ – диоксид титана»

Для рассматриваемой номенклатуры азотсодержащих ПАВ установлена обратная взаимосвязь между показателями их депрессирующего (в отношении поверхностного натяжения растворов) и смачивающего (в отношении пигмента) действий.

Так, смачивание поверхности TiO_2 , судя по изменению краевых углов ($\cos\theta$), улучшалось по мере увеличения в растворах концентрации всех исследуемых ПАВ, однако при сопоставимых их содержаниях большим смачивающим действием характеризовались две низкомолекулярные разновидности — АС и МКА. Смачивающий эффект ПАВ усиливался при уменьшении в растворах содержания пентафталевой смолы; при увеличении концентрации растворителя от 10 до 50 % значения $\cos\theta$ увеличились не менее чем в 2 раза.

Результатирующий вклад концентрации ПАВ и растворителя в изменение краевых углов смачивания поверхности диоксида титана обобщают следующие зависимости:

$$\cos\theta = \frac{(0,006C_p + 0,04) \cdot (0,01C_{AC}^{0,77} + 0,27)}{0,33};$$

$$\cos\theta = \frac{(-1,99 / C_p^{0,5} + 0,41) \cdot (0,31 \cdot e^{0,006 \cdot C_{\text{Телаз}}})}{0,35};$$

$$\cos\theta = \frac{(-8 \cdot 10^{-5} C_p^2 + 0,008C_p + 0,17) \cdot (0,28 \cdot e^{0,004 \cdot C_{\text{ПЭПА}}})}{0,29};$$

$$\cos\theta = \frac{(-5 \cdot 10^{-5} C_p^2 + 0,007C_p + 0,23) \cdot (0,31 \cdot e^{0,01 \cdot C_{\text{МКА}}})}{0,36}.$$

Показатели работ адгезии (Wa) и коэффициентов растекания (f), рассчитанные при различных концентрациях поверхностно-активных веществ, показали, что по улучшению растекающей способности на поверхности TiO_2 их растворы образуют ряд: МКА > АС > Телаз \approx ПЭПА. В сопоставлении с растворами, не содержащими ПАВ, значения f увеличились в присутствии МКА в 1,8 раза, АС — в 1,5 раза, Телаз и ПЭПА — в 1,3 раза. Увеличение коэффициентов растекания растворов ПАВ коррелирует с уменьшением адгезионной прочности между частицами пигмента.

Кинетические закономерности адсорбции исследуемой номенклатуры ПАВ из растворов на порошковом диоксиде титана (рутильной формы) отражают зависимости, представленные на рисунке 1а.

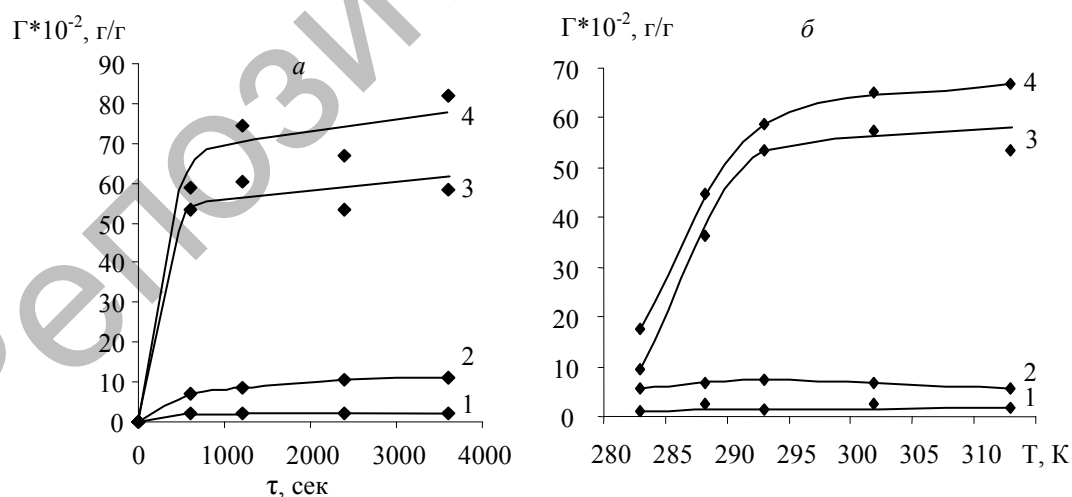


Рис. 1. Влияние продолжительности агитации суспензий (а) и температуры (б) на показатели адсорбции поверхностно-активных веществ: 1 — АС; 2 — МКА; 3 — Телаз; 4 — ПЭПА; а — $T = 293 \text{ K}$; б — $\tau = 600 \text{ c}$

Время, необходимое для стабилизации показателей адсорбции ПАВ, практически не зависит от температуры и составляет ориентировочно 10 минут.

Исследуемые образцы ПАВ в порядке уменьшения степени адсорбции, судя по значениям предельной адсорбции (на графике стабилизированный участок по Γ), образуют ряд: ПЭПА > Телаз > МКА > АС. Показатели адсорбции низкомолекулярных разновидностей ПАВ (АС и МКА) оставались практически неизменными в исследуемом интервале температур 283–313 К, что согласуется с незначительными величинами энергии активации процесса (19,3 кДж/моль). Степень адсорбции высокомолекулярных образцов (ПЭПА и Телаз) при увеличении температуры от 283 до 293 К возросла не менее чем в 3 раза (рис. 1б) и в дальнейшем стабилизировалась на уровне 50–60 г/г. При низких температурах (меньше 293 К), судя по значениям энергии активации (72–73 кДж/моль), закрепление этих ПАВ на пигментах лимитируется процессами хемадсорбции. Свыше 293 К значения энергии активации при адсорбции высокомолекулярных образцов оказались существенно меньше (6,1 и 26,9 кДж/моль соответственно для ПЭПА и Телаз) и сопоставимы с характеристиками низкомолекулярных ПАВ.

3. Система «раствор ПАВ – оксид цинка»

Существенным фактором, определяющим смачивающую способность растворов, в том числе и в отсутствие ПАВ, является степень их разведения уайт-спиритом (рис. 2).

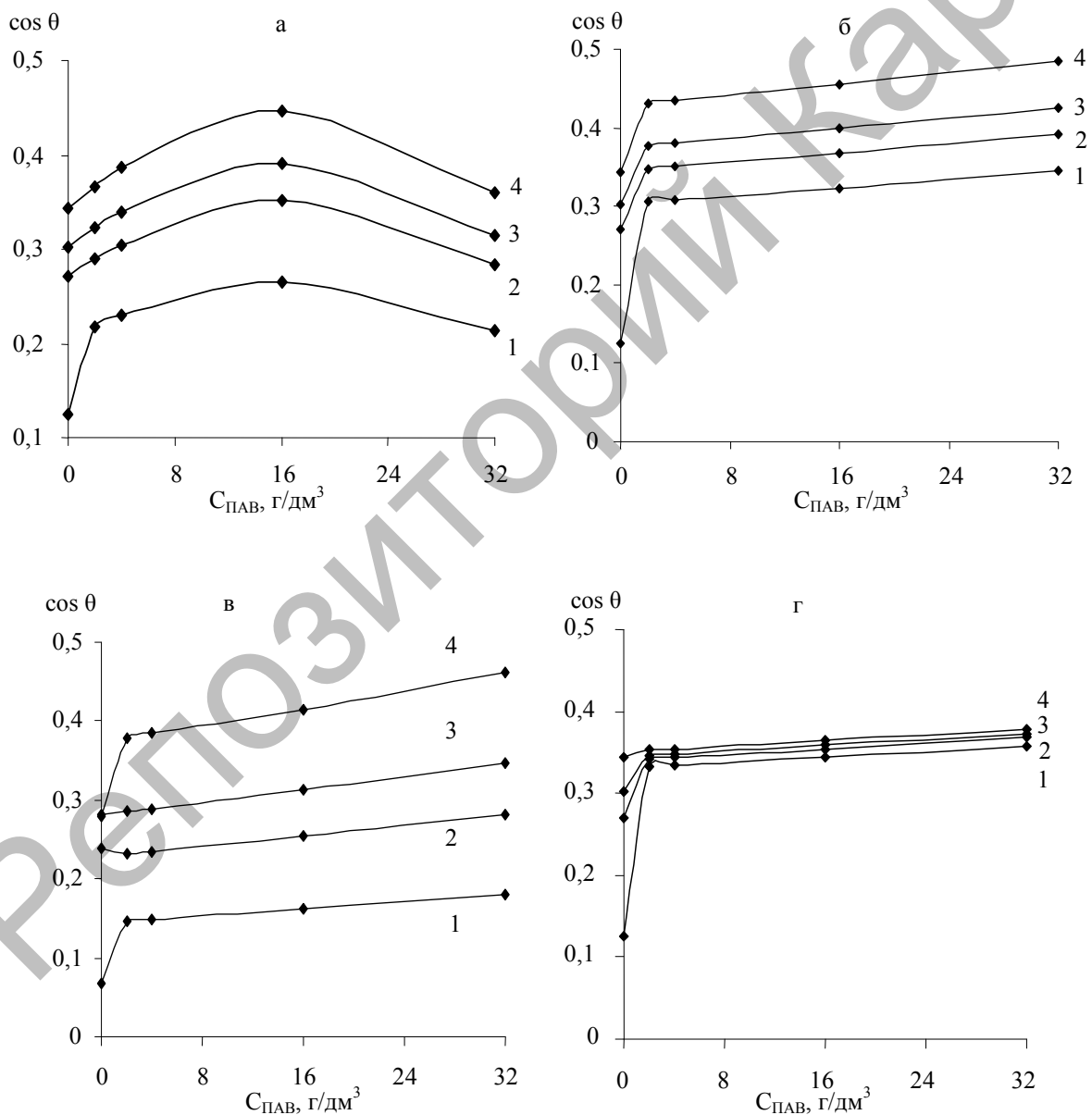


Рис. 2. Влияние природы и концентрации ПАВ на показатели смачивания поверхности оксида цинка: ПАВ: а — АС; б — ТЕЛАЗ; в — ПЭПА; г — МКА; Ср, %: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 100

Так, увеличение в растворах содержания пентафталевой смолы до 90 %, в сравнении с индивидуальным растворителем, ухудшило показатели смачивания в отсутствие ПАВ не менее чем на 30 % (значения $\cos\theta$ уменьшились от 0,30–0,32 до 0,11). В присутствии всех исследуемых разновидностей ПАВ, исключая ПЭПА, смачивающий эффект растворов ПФ равностепенно усиливается. Минимальные концентрации АС, МКА и ТЕЛАЗ в растворах, соответствующие стабилизации (после увеличения) значений краевых углов, составляют 2 г/дм³. При этом по мере увеличения в растворах смолы эффективность этих трех разновидностей ПАВ заметно возрастает. Для растворов ПФ с $C_p = 10\text{--}80\%$ и $C_{\text{ПАВ}} \geq 2$ г/дм³, в сравнении с базовой системой (не содержащей ПАВ), значения $\cos\theta$ увеличились в присутствии АС в 1,8–2,0 раза, а МКА и Телаз — в 3,0–3,2 раза. Что же касается ПЭПА, то увеличение его содержания в растворах пентафталевой смолы практически не влияет на показатели смачивания. Однако в сравнении с индивидуальным растворителем для растворов этого ПАВ с концентрациями свыше 2 г/дм³, в составе которого отсутствует смола, значения $\cos\theta$ увеличились не менее чем в 1,5 раза.

Результирующий вклад концентраций растворителя (C_p) и исследуемых ПАВ в изменение краевых углов смачивания поверхности оксида цинка обобщают следующие зависимости:

$$\begin{aligned}\cos\theta &= \frac{(0,059 \cdot \ln C_p + 0,06) \cdot (-0,0003C_{AC}^2 + 0,01C_{AC} + 0,28)}{0,271}; \\ \cos\theta &= \frac{(0,02 \cdot C_p^{0,5} + 0,27) \cdot (0,3 \cdot e^{0,004 \cdot C_{\text{Телаз}}})}{0,33}; \\ \cos\theta &= \frac{(0,15 \cdot \ln C_p - 0,21) \cdot (0,3 \cdot e^{0,006 \cdot C_{\text{ПЭПА}}})}{0,32}; \\ \cos\theta &= \frac{(0,009 \cdot \ln C_p + 0,32) \cdot (0,34 \cdot e^{0,002 \cdot C_{\text{МКА}}})}{0,35}.\end{aligned}$$

Из анализа рассчитанных коэффициентов растекания пленок на поверхности оксида цинка следует, что исследуемые ПАВ по убыванию f образуют ряд: МКА > Телаз > ПЭПА \approx АС. Значения коэффициентов растекания для растворов МКА и Телаз в 1,3–1,5 раза больше, чем это отмечали для растворов с двумя последними разновидностями ПАВ, представленных в ряду изменения f . Для растворов исследуемых ПАВ установлена обратно-пропорциональная взаимосвязь между коэффициентами растекания и прочностью адгезионного закрепления их пленок на подложке оксида цинка.

Адсорбция ПАВ на порошковом оксиде цинка. Закономерности адсорбции ПАВ на оксиде цинка отражают зависимости, представленные на рисунке 3. Исследуемые образцы ПАВ в порядке уменьшения степени адсорбции, судя по значениям предельной адсорбции (стабилизированный участок по Γ на рисунке 3а), образуют ряд. Время, необходимое для стабилизации показателей адсорбции ПАВ, практически не зависит от температуры и составляет ориентировочно 10 минут. Исследуемые образцы ПАВ в порядке уменьшения степени адсорбции, судя по значениям предельной адсорбции (на графике стабилизированный участок по Γ), образуют ряд: ПЭПА > Телаз > МКА > АС.

Анализ кинетических зависимостей адсорбции исследуемой номенклатуры ПАВ (рис. 3б) показал, что период, требуемый для выхода кинетических зависимостей на участки стабилизации Γ , не превышает 12–15 минут. При низких температурах (285 К) наибольшей скоростью адсорбции характеризуются образцы МКА и ТЕЛАЗ. При дальнейшем увеличении температуры интенсифицируются адсорбционные процессы с участием всех ПАВ, и в большей степени с ПЭПА и ТЕЛАЗ. Судя по значениям энергии активации, которые при адсорбции всех образцов ПАВ составили свыше 20 кДж/моль, закрепление их молекул на поверхности оксида цинка лимитируется химическими процессами. При этом с увеличением температуры в наибольшей степени активизируются процессы с участием ПЭПА (56,7 кДж/моль) и ТЕЛАЗ (88 кДж/моль). Для двух последних ПАВ при температурах свыше 295 К наблюдается переход скоростьконтролирующей стадии от кинетической к диффузионной.

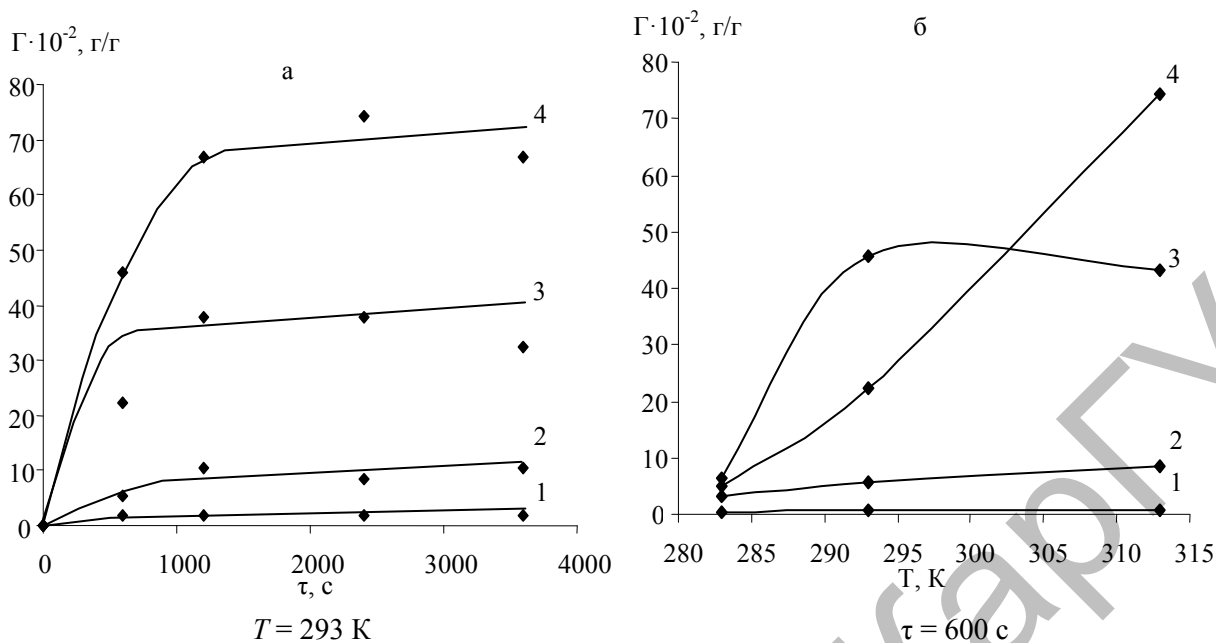


Рис. 3. Влияние продолжительности агитации суспензий (а) и температуры (б) на показатели адсорбции поверхностно-активных веществ (обозначения те же, что и на рис. 1)

По результатам исследования поверхностно-активных свойств четырех разновидностей азотсодержащих ПАВ в лакокрасочных композициях на основе пентафталевой смолы и пигментов — диоксида титана и оксида цинка можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением молекулярных масс ПАВ усиливаются их депрессирующее влияние на показатели поверхностного натяжения растворов и способность к адсорбционному закреплению на границах раздела «раствор–воздух».

2. Показатели смачивания поверхности пигментов растворами ПАВ зависят от молекулярных масс исследуемых образцов. По мере увеличения молекулярных масс ПАВ их смачивающая активность в отношении оксида цинка и диоксида титана уменьшается.

3. Установлено существенное влияние на показатели смачивания растворами ПАВ степени разведения растворов пентафталевой смолы растворителем (уайт-спиритом). В присутствии ПФ высокомолекулярный образец ПЭПА, в отличие от других ПАВ, не проявляет смачивающей активности в отношении оксида цинка.

4. Между показателями адсорбции ПАВ на поверхности оксида цинка и смачивающей активностью их растворов существует прямо пропорциональная связь. При пониженных температурах (меньше 300 К) адсорбция всех исследуемых образцов ПАВ на поверхности обоих пигментов контролируется процессами химического взаимодействия. Дальнейшее увеличение температуры приводит к изменению скоростьконтролирующей стадии (от кинетической к диффузионной) адсорбционного закрепления высокомолекулярных аминов.

Список литературы

1. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. — Петропавловск, 2005. — 184 с.
2. Мальшев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — Алма-Ата, 1981. — 161 с.
3. Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. — М.: ООО «Новое знание», 2005. — 799 с.
4. Дюрягина А.Н., Тюканько В.Ю., Островной К.А. Применение аминов для дезагрегации алюминиевой пудры в кремний-органических лакокрасочных материалах // Современные проблемы науки о полимерах: Материалы четвертой междунар. конф. — СПб., 2008. — С. 63–65.