

Дюрягина А.Н., Кулёмина Е. А.

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

Исследование процессов адсорбции полиэтиленполиамина в олифе оксоль

Определены равновесные характеристики адсорбции на поверхности пигмента в зависимости от концентрационных факторов и температуры дисперсионной среды. Изучены кинетические закономерности поверхностной активности гетерогенных модельных систем. Осуществлена оценка механизмов процесса адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, хемосорбция, полиэтиленполиамин, поверхностно-активные вещества, олифа.

Одним из основных методов целенаправленного регулирования свойств полимерных композиционных материалов и покрытий является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ). 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 ниже приведённых 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).

Таблица 1

Физико – химические характеристики полиэтиленполиамина

Структурная формула	$\bar{M}$	Аминное число, мг НСI/г	Показатель преломления, n_D^{20}
$H_2N-C_2H_4-NH-...-C_2H_4-NH_2$	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 (Т. К: 293, 313, 333К), варьируя в растворах количественное содержание ПАВ (СПЭПА=0,125-2 г/дм³) и олифы (С_{олифы}=93-512 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 плёнообразующего на алюминиевой пудре.

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

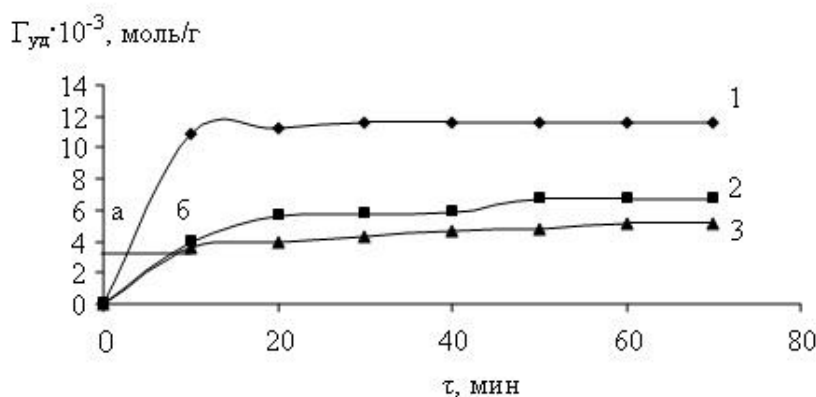


Рис. 1. Зависимость удельной адсорбции олифы от времени
1- $T=293\text{K}$, 2- $T=313\text{K}$, 3- $T=333\text{K}$

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 плёнообразующего 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 аб 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 $E_a = \text{tg} \beta \cdot R$:

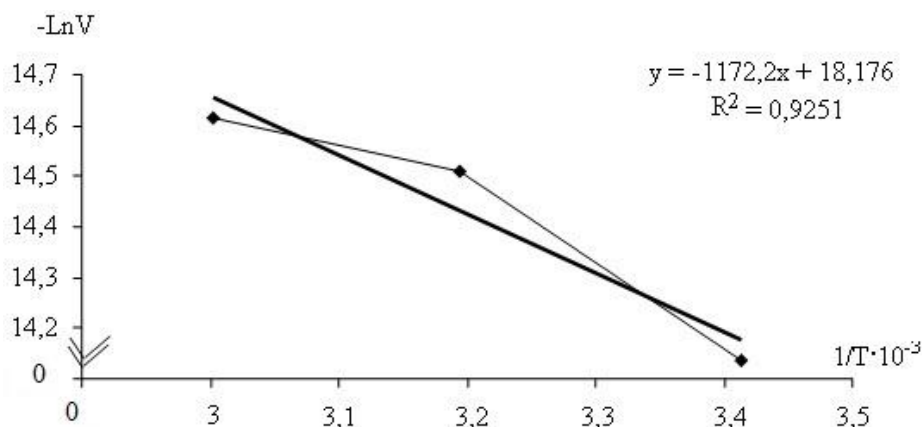


Рис. 2. Функция $-\ln V (1/T)$

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 (рис. 4).

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

$$\Gamma_{\infty}=1/\operatorname{tg} \alpha. \quad (1)$$

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

$$K=1/A \cdot \Gamma_{\infty} \quad (2)$$

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

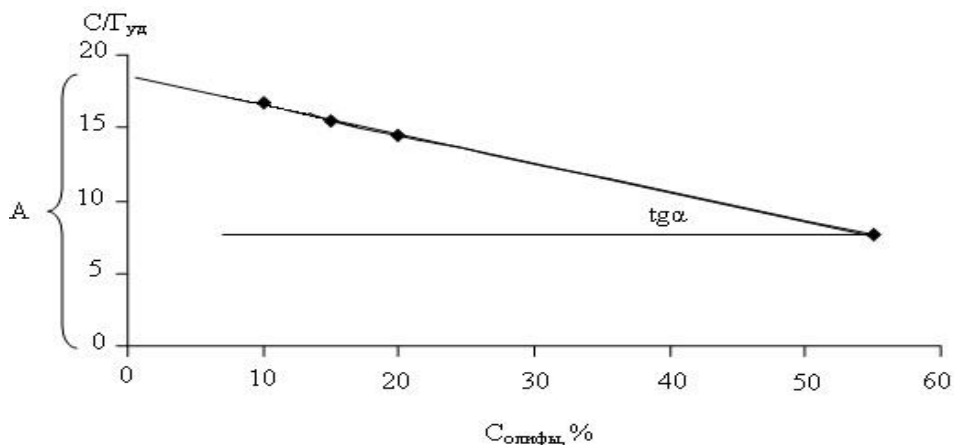


Рис. 3. Функция $C/\Gamma_{\text{уд}}=f(C_{\text{олифы}})$

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

$$-\ln K=f(1/T)$$

$$\Delta H=-\operatorname{tg} \alpha \cdot R, \text{ где} \quad (3)$$

$\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона касательной прямой к оси абсцисс;

$R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

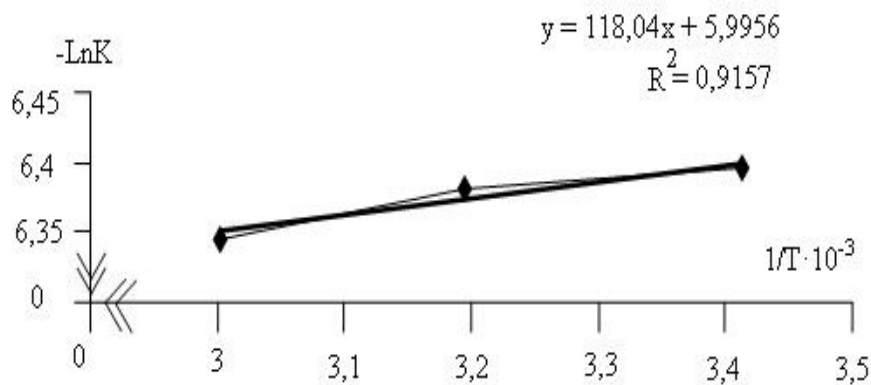


Рис. 4. Функция $-\ln K(1/T)$

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).

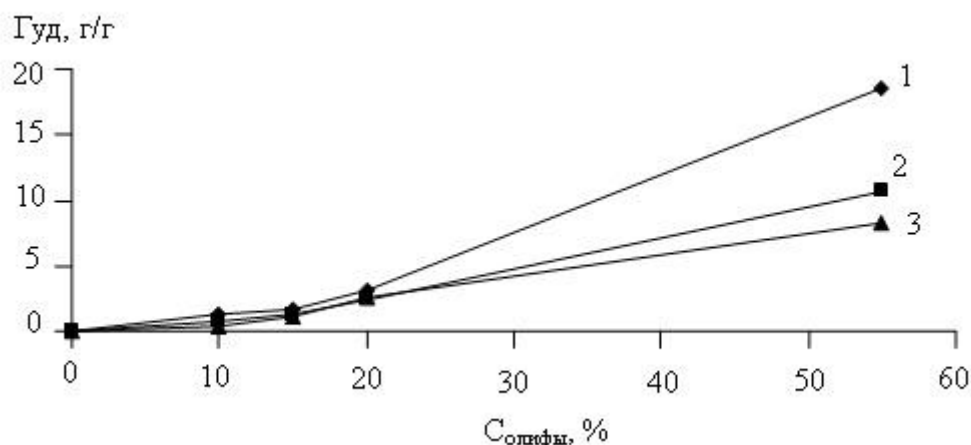


Рис. 5. Зависимость удельной адсорбции олифы оксоль от концентрации:
1- $T = 293\text{K}$, 2- $T = 313\text{K}$, 3- $T = 333\text{K}$

В области малых концентраций плёнкообразующего (10-20%) наблюдали плавный прирост значений Гуд ($\Delta \Gamma = 1,8$ 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 полиэтиленполиамины в олифе оксоль максимум поверхностной активности наблюдали при $C_{\text{ПАВ}} = 0,25$ г/дм³. Вследствие этого при изучении кинетики адсорбции полиэтиленполиамины в системе смешанного состава использовали фиксированное содержание ПЭПА (0,25 г/дм³).

Адсорбцию полиэтиленполиамина в данной системе определяли по уравнению:

$$G_{ПЭПА} = G_{олифы} - G_{олифы+ПЭПА}, \text{ где} \quad (4)$$

$G_{олифы}$ - адсорбция олифы в отсутствие ПЭПА;

$G_{олифы+ПЭПА}$ – адсорбция олифы в присутствии ПЭПА.

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

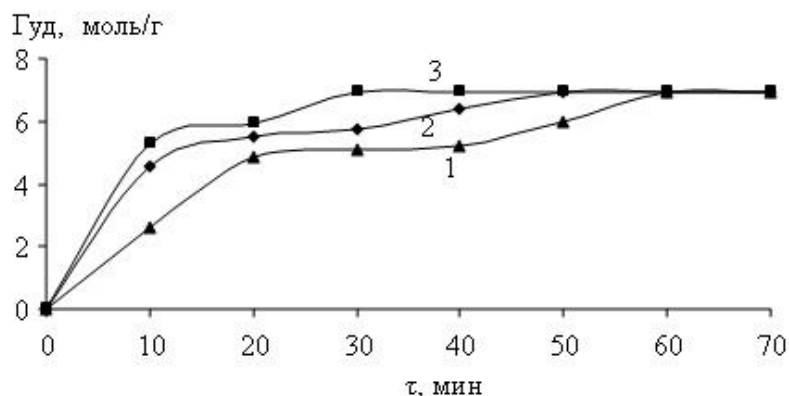


Рис. 6. Зависимость удельной адсорбции от времени экспозиции суспензии
1- T= 293К, 2- T= 313К, 3- T= 333К

Резкое увеличение величин $G_{уд}$ вначале процесса свидетельствует о сорбции большого количества ПАВ в первые 10 минут контакта составляющих суспензии. Следующая во 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 плёнообразующего 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).

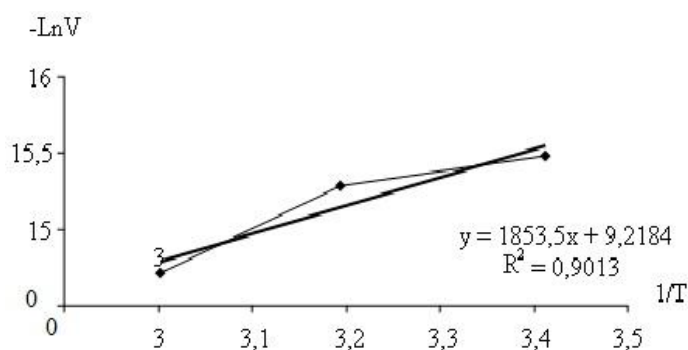


Рис. 7. Функция $-\ln V (1/T)$

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 (таблица 2).

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

Таблица 2

Время достижения адсорбционного равновесия в модельных системах, мин

Система	Т, 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

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 полиэтиленполиамин 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. Verholantsev V. Additives in the composition of paint and varnish materials// Paint and coating materials and their application. - 2001. - № 7-8. - P. 76-80.
2. Dyuryagina A.N, Kulyomina E.A. Research of processes of adsorption amino compound of surface-active substance on the surface of aluminium powder// Journal of the Kazakh national University. Chemical series. – 2012. -№ 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. –№ 2 (37). – P. 23-29.
4. Romanovsky B. V. Fundamentals of chemical kinetics. M.: Chemistry. 2006. 420 p.

Дюрягина А.Н., Кулёмнина Е.А.

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. Адсорбция үрдісінің механизмдеріне баға берілді.

Dyuryagina A.N, Kulyomina E.A.

Study of adsorption polyethylenepolyamine in oksol drying oil

Equilibrium characteristics of adsorption on a surface of a pigment depending on concentration factors and temperature of the dispersive environment are defined. Kinetic laws of superficial activity of heterogeneous modeling systems are studied. The estimation of mechanisms of process of adsorption is carried out.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Dyuryagina A.N. — Candidate of Chemical Sciences, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.

Kulyomina E.A. - Master of Chemistry, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.