

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (52)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2015 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2015

А. Н. ДЮРЯГИНА, Д. Н. ИСМАГАМБЕТОВА, К. А. ОСТРОВНОЙ

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,
Петропавловск, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация. Методом наибольшего давления пузырьков воздуха на приборе Ребиндера установлена ограниченная область концентраций поверхностной активности аминопроводных на границе раствора с воздухом, за пределами которой молекулы ПАВ самоассоциируются в объеме фазы. Развитие процессов мицеллообразования подтверждено методами капиллярной вискозиметрии и фотометрии. Доказано, что по мере увеличения молекулярно-массового состава органических аминопроводных усиливаются их поверхностно-активные свойства на межфазной границе раствора с воздухом.

Ключевые слова: аминопроводные, изотермы поверхностного натяжения, поверхностно-активный эффект, уайт-спирит, динамическая вязкость, оптическая плотность.

Характер влияния поверхностно-активных веществ на свойства поверхностей раздела: жидкость – газ обусловлен их способностью, адсорбируясь на поверхности раздела, понижать поверхностную энергию [1, 2]. Покрывая поверхность жидкостей тончайшими мономолекулярными слоями, ПАВ позволяют при введении их в систему в весьма малых количествах резко изменять условия взаимодействия фаз и ход физико-химических процессов. Благодаря этому, ПАВ широко применяются для управления различными технологическими процессами и улучшения качества самых разнообразных материалов, характеризующихся наличием высокоразвитой поверхности раздела фаз. К таковым относятся наполненные полимеры, лакокрасочные материалы [3]. При этом формирование высококачественных лакокрасочных материалов с использованием незначительных количеств аддитивов (на уровне 1–4 %) обеспечивается в первую очередь за счет целенаправленного изменения физико-химических свойств дисперсионной среды.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись:

- Органические азотсодержащие аддитивы: ТЕЛАЗ, полиэтилен-полиамин (ПЭПА) марки А, АС-1. Структура данных ПАВ состоит из чередующихся полярных и неполярных участков, что обеспечивает дифильность макромолекул (таблица 1);

- растворитель уайт-спирит (ГОСТ 3134-78) - смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, получаемая прямой перегонкой

нефти (плотность – 0,790 г/см³ (при 20° С), массовая доля ароматических углеводородов - не более 16%, содержание механических примесей и воды – отсутствует).

Таблица 1 – Характеристики применяемых поверхностно-активных веществ

Адди- тив	Химическая формула	М	Аминное число, мг НСl/г	ТУ	Краткое описание
АС-1	R/-NH ₂ и R/- NH-R//, где R/ - н-бутил, R// - 2-этил-2- гексенил (в со- отношении 1:3)	250	30	655РК05606434-001-2000	Смесь первичных и вторичных аминов
ТЕЛАЗ	(-CH ₂ – CH(NH ₂)) _n	2121	32	2461-060-27991970-02	Продукт конденсации растительных масел диаминами

Растворы с заданной концентрацией ПАВ готовили последовательным разбавлением исходного раствора ($C = 3,12$ г/дм³) растворителем. Исходный раствор был получен путем растворения навески ПАВ в указанном растворителе. Поверхностно-активный эффект исследуемых аминопроизводных на границе «жидкость-газ» определяли методом наибольшего давления пузырька воздуха на приборе Ребиндера. Динамическую вязкость приготовленных растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра марки ВПЖ-4 ($d = 0,73$ мм). Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на фотометре фотоэлектрическом марки КФК-3-01-«ЗОМЗ».

Результаты и их обсуждение

Поверхностно-активный эффект исследуемых аминопроизводных на межфазной границе «жидкость-воздух» в растворах ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} : 0 \div 3,12$ г/дм³) определяли при различных температурных режимах (293-313 К).

Изотермы поверхностного натяжения растворов АС на границе с воздухом отчетливо отражают динамику изменения σ , которая контролируется концентрацией истинно растворенного ПАВ, т.е. находящегося в молекулярной форме (рисунок 1).

При $T = 293$ К можно выделить две области концентраций, позволяющих разграничить аминопроизводные по поверхностной активности в зависимости от молекулярно-массового состава. В области малых концентраций (нисходящий участок изотермы) при увеличении концентрации (от 0 до 0,4 г/дм³) низкомолекулярного АС поверхностное натяжение уменьшилось на 2,8 мДж/м² и составило 24,33 мДж/м². Дальнейшее концентри-

рование аминокпроизводного (свыше $0,4 \text{ г/дм}^3$) способствовало формированию ассоциатов и, как следствие, сопровождалось неизменностью значений σ (платообразный участок изотермы). Для высокомолекулярных аминокпроизводных ТЕЛАЗ и ПЭПА отмечали более значительное понижение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma = 2,95\text{--}3,45 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$), при этом точка ККМ смещалась в область меньших концентраций ($C_{\text{ПАВ}} = 0,2 \text{ г/дм}^3$).

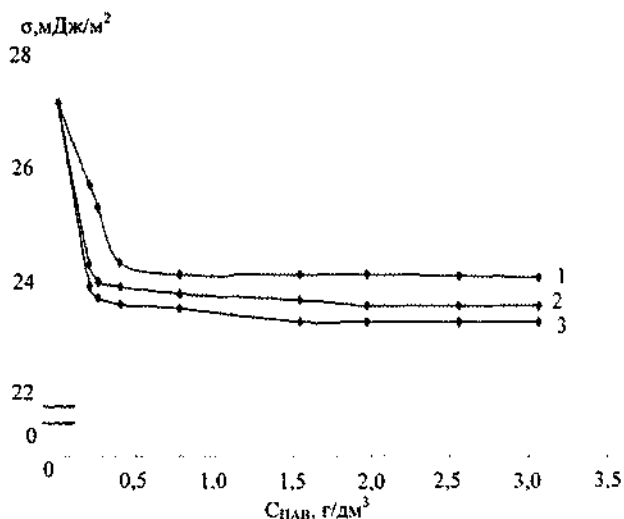


Рисунок 1 – Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ в уйит-спирите на границе раздела с воздухом ($T = 293 \text{ K}$): 1 – АС; 2 – ПЭПА; 3 – ТЕЛАЗ

На перестройку системы от истинных растворов ПАВ к системе, в которой молекулы ПАВ агрегируются в виде обратных мицелл, также указывает отклонение от прямолинейной зависимости удельной вязкости (рисунок 2) и оптической плотности в точке ККМ для каждой разновидности ПАВ (рисунок 3).

Следует отметить, что точка ККМ в случае высокомолекулярных аминов сдвигается в область меньших концентраций ($C_{\text{ПАВ}} = 0,2 \text{ г/дм}^3$) по сравнению с АС ($C_{\text{ККМ}} = 0,4 \text{ г/дм}^3$) (рисунок 2, кривая 1 и кривые 2, 3).

Влияние температуры на $\sigma_{\text{жг}}$ для аминокпроизводных различного молекулярного и массового состава не однозначно. При повышении температуры до $T = 303\text{--}313 \text{ K}$ наблюдается резкое ухудшение поверхностной активности АС (рисунок 4); в сравнении с $\sigma_{\text{жг}}$ растворов при $T = 293 \text{ K}$ убыль значений поверхностного натяжения ($\Delta\sigma_{\text{жг}}$) относительно растворителя уменьшилась в $1,8\text{--}2,4$ раза и составила $1,6 \text{ мДж/м}^2$.

Для растворов ПЭПА и ТЕЛАЗ, напротив, депрессия поверхностного натяжения оставалась на том же уровне ($\Delta\sigma_{\text{жг}} = 2,8\text{--}3,4 \text{ мДж/м}^2$ для ТЕЛАЗ и $\Delta\sigma_{\text{жг}} = 2,4\text{--}2,95 \text{ мДж/м}^2$ для ПЭПА). Последнее может быть обусловлено усилением процессов сольватации – связывания растворителем АС.

Рисунок 2 –
Изотермы удельной
вязкости растворов ПАВ
в уайт-спирите
($T = 293\text{ K}$):
1 – АС;
2 – ПЭПА;
3 – ТЕЛАЗ

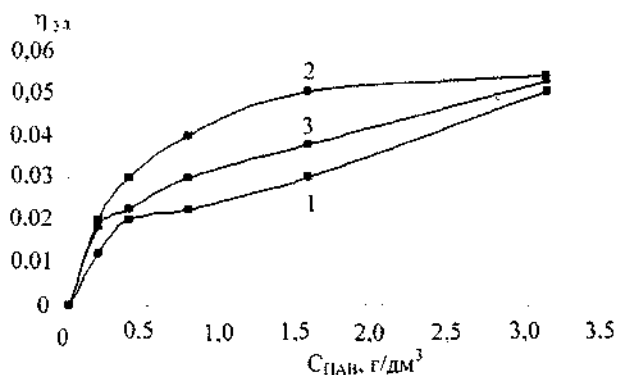


Рисунок 3 –
Зависимость оптической
плотности растворов
от концентрации ПАВ
($\lambda = 520\text{ нм}$, $l = 30\text{ мм}$):
1 – АС;
2 – ПЭПА;
3 – ТЕЛАЗ

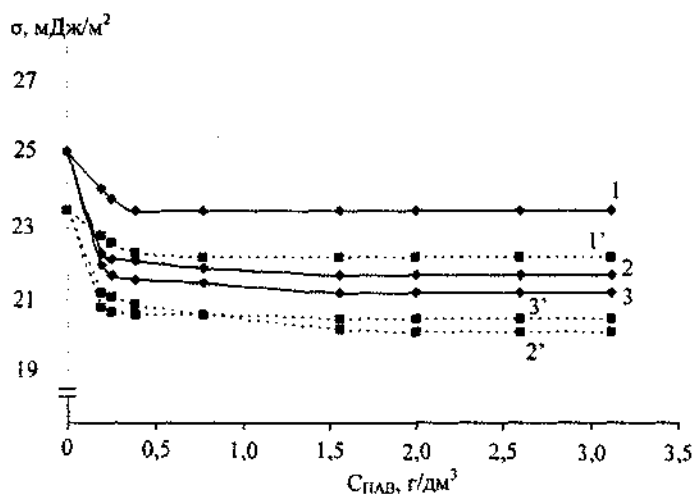
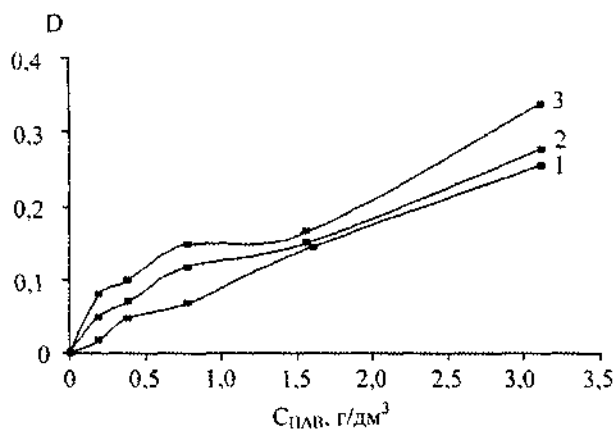


Рисунок 4 – Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ в уайт-спирите на границе раздела с воздухом (сплошная линия – 303 K , пунктирная линия – 313 K):
1,1' – АС; 2,2' – ПЭПА; 3,3' – ТЕЛАЗ

Ухудшение поверхностной активности в первом случае (таблица 2) и относительная неизменность во втором исключают высвобождение аминов и, как следствие, разрушение межмолекулярных структур при повышенных температурах, что логично было бы предположить, учитывая закономерное увеличение теплового движения ассоциатов ПАВ с ростом температуры. Так, при увеличении температуры до 313 К поверхностная активность низкомолекулярного амина АС составила 8,56 Дж·м/моль, что в 3,1 раза меньше, чем при 293 К, тогда как для более высокомолекулярных ПЭПА и ТЕЛАЗ поверхностная активность снизилась только на 5,84-6,72 Дж·м/моль.

Таблица 2 – Показатели поверхностной активности ПАВ

Т, К	$G = \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$, Дж·м/моль		
	АС	ТЕЛАЗ	ПЭПА
293	26,80	34,47	34,90
303	13,743	32,88	34,30
313	8,56	28,63	28,18

Сравнение поверхностной активности на границе раствор-воздух показывает, что значения $g = -\lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dc}$ высокомолекулярных аминопроизводных практически одинаковы ($g = 28,18-28,63$ Дж·м/моль) и превышают в 3,3 раза этот показатель для низкомолекулярного АС (Т = 313 К).

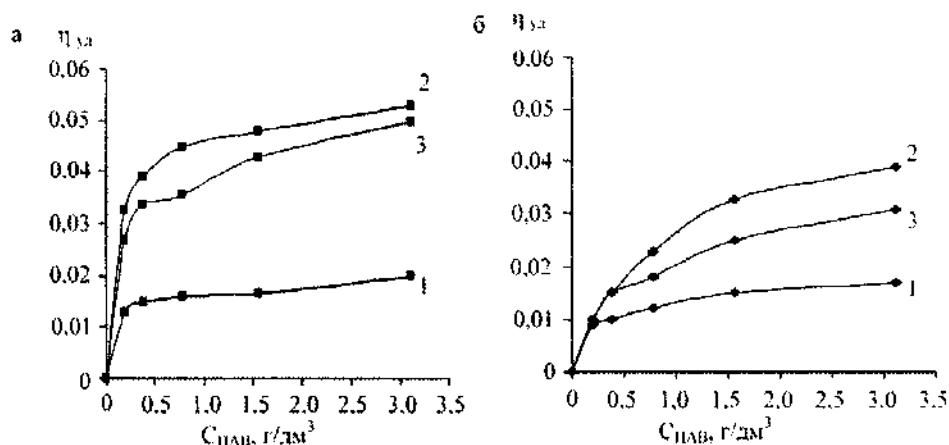


Рисунок 5 – Изотермы удельной вязкости растворов ПАВ в уайт-спирите (Т, К: а – 303, б – 313);

1 – АС; 2 – ПЭПА; 3 – ТЕЛАЗ

В растворах всех исследуемых аминопроизводных, содержащих аминогруппы с различной степенью замещения, концентрационные зависимости удельной вязкости при повышенных температурах отчетливо отражают сохранение тенденции к процессам ассоциации (рисунок 5). Образование ассоциированных структур, судя по существенному отклонению от линейной зависимости $\eta_{уд.} = f(C)$, отмечали в растворах всех разновидностей аддитивов.

Выводы. По результатам физико-химического комплекса исследований объемно-поверхностных свойств растворов аминопроизводных в уайт-спирите можно заключить:

1. Все три разновидности органических аминопроизводных в уайт-спирите являются поверхностно-активными веществами в ограниченной области концентраций.

2. Наибольшей поверхностной активностью на границе растворитель-воздух характеризуются высокомолекулярные аддитивы ПЭПА и ТЕЛАЗ.

3. В области повышенных концентраций ($C > 0,2$ г/дм³ для АС и $C > 0,4$ г/дм³ для ПЭПА и ТЕЛАЗ) органические аминопроизводные проявляют склонность к процессам агрегации в исследованной области температур.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. – М.: Химия, 1976. – 176 с.

[2] Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. – Петропавловск: СКГУ, 2006. – 186 с.

[3] Волков В.А. Коллоидная химия: Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: МГТУ им. А. И. Косыгина, 2001. – 638 с.

REFERENCES

[1] Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Primenenie poverhnostno-aktivnyh veshеств v lakokrashchnoy promyshlennosti*. M.: Khimiya, 1976. 176 s.

[2] Bolatbayev K.N., Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. *Modificirovanie kompozitov poverhnostno-aktivnymi veshествami*. Petropavlovsk: SKGU, 2006. 186 s.

[3] Volkov V.A. *Kolloidnaya khimiya: Poverhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy*. M.: MGTU im. A. Y. Kosygina, 2001. 638 s.

Резюме

А. Н. Дюрягина, Д. Н. Исмагамбетова, К. А. Островной

**ЕРІТІНДІЛЕНІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ
ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Ребиндер аспабында ауа көпіршіктерін ең жоғары қысымдау әдісімен аминтуындыларының беттік белсенділік көрсету концентрацияларының, одан тысқары аймақта ББЗ молекулалары фазаның ішкі көлемінде өздігінен бірігетін, шектеулі аймағы анықталды. Мицелло-түзілу үрдістерінің дамуы капиллярлық вискозиметрия және фотометрия әдістерімен бекітілді. Органикалық аминтуындыларының молекулалық-массалық құрамы өскен сайын олардың ерітіндінің ауамен фазааралық шекарасында беттік-белсенділік қасиеттерінің күшейетіні дәлелденді.

Тірек сөздер: аминотуындылар, беттік керілу изотермасы, беттік – белсенділер, уайт – спирт, динамикалық тұтқырлық, оптикалық белсенділік.

Summary

A. N. Dyuryagina, D. N. Ismagambetova, K. A. Ostrovnoy

**STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES
OF SOLUTIONS OF AMINO DERIVATIVES**

Method largest bubbles of gas pressure on the unit area bounded set Rebinder concentrations surface active amine derivatives of the solution at the interface with the air outside of surfactant molecules which self-assemble in the bulk phase. The development process of micelle formation was confirmed by capillary viscometer and photometry. Proved that increasing the molecular weight of organic amine derivatives increases their surface-active properties at the interface of the solution with air.

Keywords: aminoderivatives, isotherm surfacetension, a surfactant effect, uait-spirit, dynamic viscosity, optical density.