

А. Н. ДЮРЯГИНА, Ю.С. СИДОРЕНКО, К. А. ОСТРОВНОЙ, Д.Н. ИСМАГАМБЕТОВА,  
А.А. КОНДРАТОВ

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМНО-ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ПАВ В УАЙТ-СПИРИТЕ

«Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева»,  
г. Петропавловск

*Методом отрыва кольца (метод Дю Нуи) установлена ограниченная область концентраций ( $c \leq 0,4$  г/дм<sup>3</sup>) поверхностной активности АС на границе раствора с воздухом, за пределами которой молекулы ПАВ самоассоциируются в объеме фазы. Развитие процессов мицеллообразования подтверждено методами капиллярной вискозиметрии и фотометрии. Выявлены различия смачивающего эффекта АС по отношению к поверхности стали и диоксида титана до и после достижения в объеме критической концентрации мицеллообразования.*

Модифицирование лакокрасочных материалов (ЛКМ) с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) отличается многофункциональностью и целенаправленной эффективностью, что связано с возможностями избирательного регулирования поверхностных свойств индивидуальных составляющих композиции (пигмент, пленкообразователь, растворитель), а также приграничных систем (подложка, воздух) [1].

Селективность действия модификаторов обеспечивается не только за счет подбора специфических по природе и, как следствие, по свойствам ПАВ, но и возможностью локализации (ограничения) их активности в рамках определенных концентрационных пределов [2]. В этой связи, для оценки роли дисперсионной среды (уайт-спирит, ТУ 2388-004-23172471-98), как движущей силы адсорбционных процессов вводимого аминопроизводного АС (ТУ 655-РК 05606434-001-2000), представлялось целесообразным исследовать такие физико-химические свойства, как вязкость, сольватирующая способность, поверхностная и смачивающая активность.

### Объекты и методы исследования

АС содержит аминокгруппы с различной степенью замещения, главным образом вторичные, а также первичные, что обеспечивает дифильность макромолекул по отношению к дисперсионной среде (таблица 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики АС

| Структурная формула                                                                         | Мг  | Аминное число, мг<br>HCl/г | Показатель<br>преломления $n_D^{20}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------------|--------------------------------------|
| R'-NH <sub>2</sub> , R'-NH-R'', где<br>R'-бутил, R''-2-этил-2-гексенил (в отношении<br>1:3) | 283 | 30                         | 1,49                                 |

Поверхностное натяжение  $\sigma$  и вязкость растворов  $\eta$  измеряли в термостатируемом режиме (Т: 293 – 313 К), варьируя количественное содержание АС в растворах ( $C_{AC}=0,195 \div 3,12$  г/дм<sup>3</sup>)

Поверхностное натяжение растворов определяли методом отрыва кольца (метод Дю Нуи) на тензиометре DST-60.

Динамическую вязкость исследуемых растворов измеряли с использованием капиллярного вискозиметра марки ВПЖ-4 ( $d = 0.73$  мм).

Оптическую плотность растворов А (КФК-3-01) и краевые углы смачивания  $\theta$  устанавливали изотермически ( $T = 293$  К).

Для измерения краевых углов смачивания использовали метод адгезированного пузырька воздуха. Методика эксперимента была разработана так, чтобы получить изображение газового пузырька (Рис.1.), подведенного под нижнюю поверхность кристалла (диоксид титана) и стальной подложки, погруженную (на незначительную глубину) в исследуемый раствор [3].



**Рис. 1.** Краевой угол на границе «раствор АС-воздух-диоксид титана»:  $C_{AC} = 0,195$  г/дм<sup>3</sup>,  $T = 293$  К.

Геометрические параметры пузырька - высоту  $h$  и диаметр основания  $d$ , фиксировали на проецируемом изображении. Значения  $\cos \theta'$  рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta' = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Краевой угол  $\theta$  между твердой поверхностью и касательной к точке соприкосновения трех фаз находили, используя выражение:

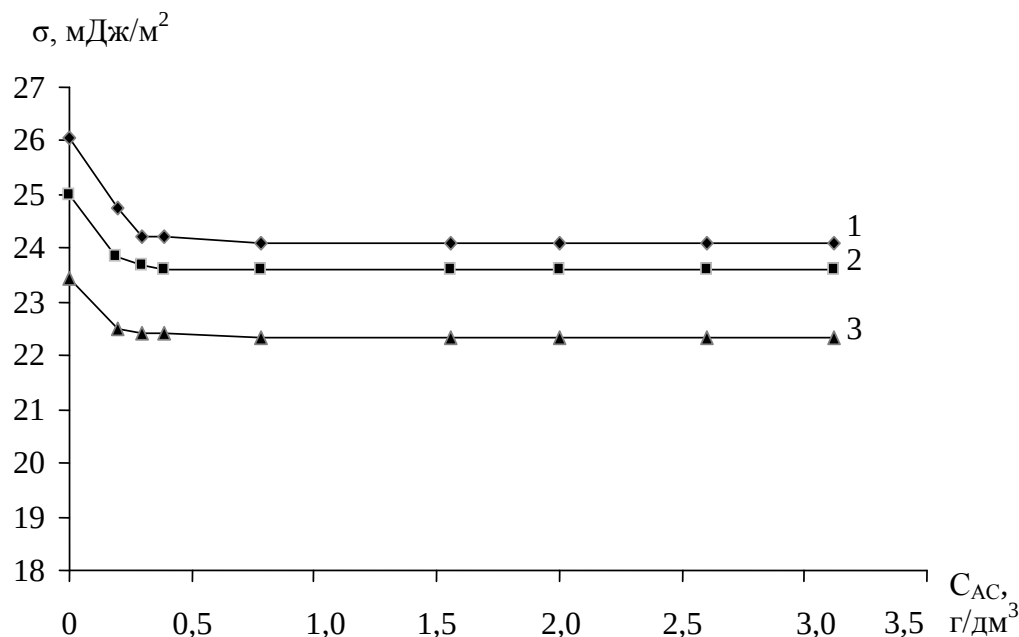
$$\theta = 180^\circ - \theta'$$

### Результаты и их обсуждение

Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. В принципе, чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Однако, степень концентрирования ПАВ на поверхности зависит не только от строения их молекул, но и от природы контактирующих фаз. Поэтому результаты исследования поверхностной активности аминоксидного АС в уайт-спирите будут представлены посистемно, в порядке увеличения полярности поверхности контакта: воздух, сталь, диоксид титана.

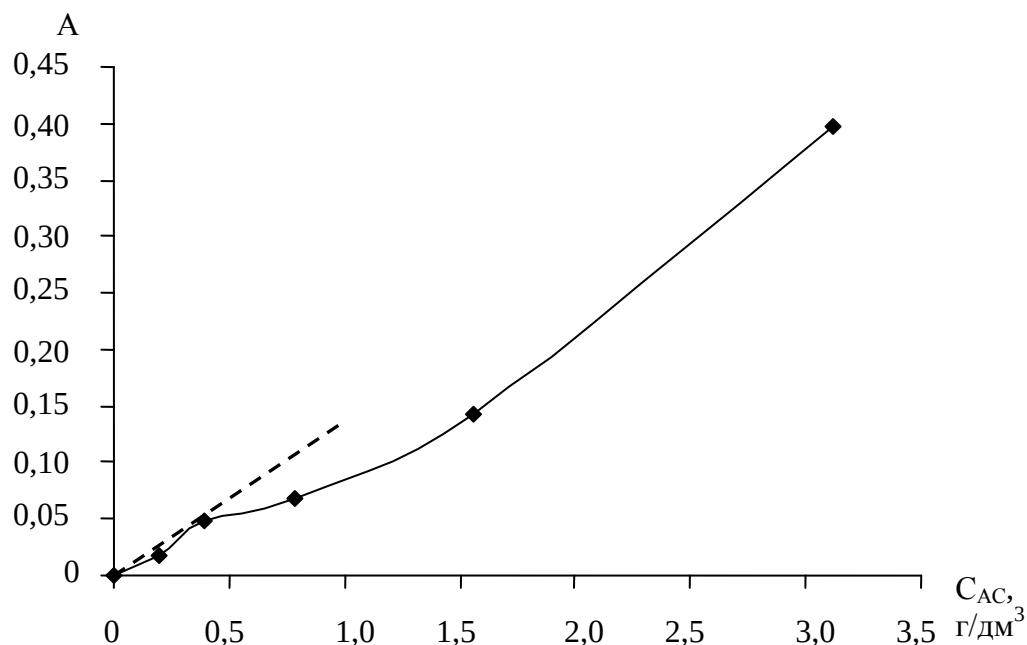
### Система «растворитель-ПАВ-воздух»

Изотермы поверхностного натяжения растворов АС на границе с воздухом отчетливо отражают динамику изменения  $\sigma$ , которая контролируется концентрацией истинно растворенного ПАВ, т.е. находящегося в молекулярной форме (Рис. 2.)



**Рис. 2.** Изотермы поверхностного натяжения растворов АС в уайт-спирите на границе раздела с воздухом при  $T, K$ : 1 – 293, 2- 303, 3- 313

При  $T=293\text{ K}$  можно выделить две области концентраций, позволяющих разграничить АС по поверхностной активности. В области малых концентраций (нисходящий участок изотермы) при увеличении  $C_{AC}$  от 0 до  $0,4\text{ г/дм}^3$  поверхностное натяжение уменьшилось на  $1,86\text{ мДж/м}^2$  и составило  $24,22\text{ мДж/м}^2$ . Дальнейшее концентрирование аминокпроизводного (свыше  $0,4\text{ г/дм}^3$ ) способствовало формированию ассоциатов и, как следствие, сопровождалось неизменностью значений  $\sigma$  (платообразный участок изотермы).



**Рис. 3.** Зависимость оптической плотности растворов ( $\lambda = 520\text{ nm}$ ) от концентрации АС

На перестройку системы от истинных растворов ПАВ к системе, в которой молекулы ПАВ всё в большей степени оказываются в самоассоциированном состоянии (в виде обратных мицелл) также указывает отклонение от прямолинейной зависимости оптической плотности  $A$  (Рис. 3.) и удельной вязкости в точке ККМ (Рис. 4. кривая 1).

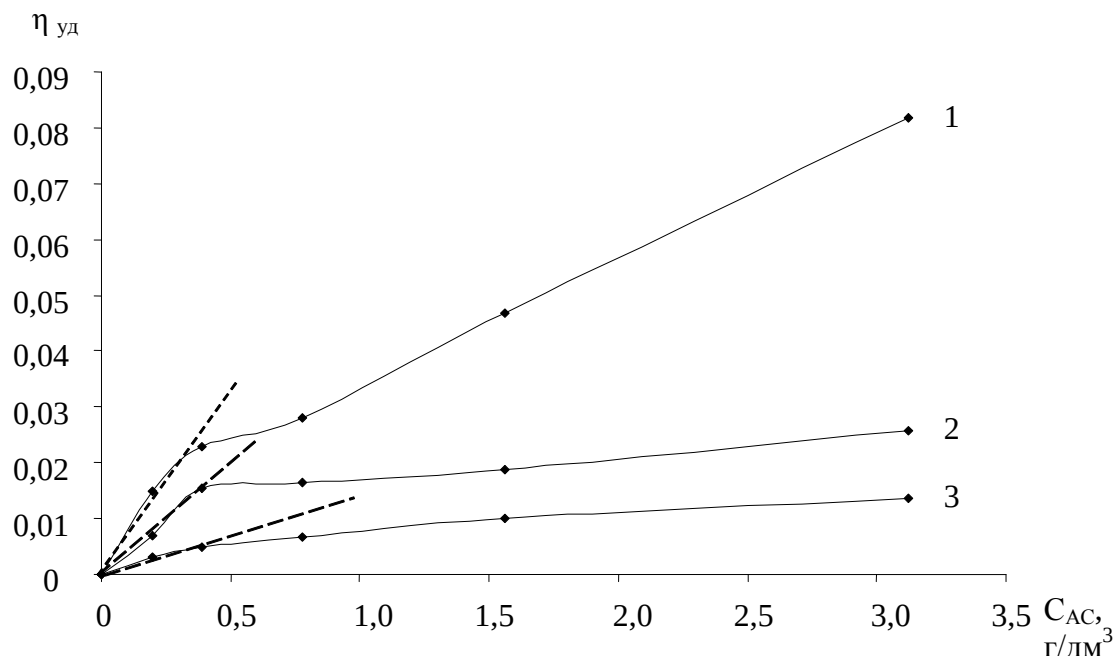


Рис. 4. Изотермы удельной вязкости растворов АС в уайт-спирите при Т, К: 1 – 293, 2- 303, 3- 313

По мере увеличения температуры растворов (Рис. 2, 4, кривые 2 и 3) отмечали незначительное смещение точки ККМ в область меньших концентраций и одновременно увеличение поверхностной активности АС ( $G$ ). Полученные результаты объясняются уменьшением растворяющей способности уайт-спирита с повышением температуры.

Таблица 2. Показатели поверхностной активности и сольватирующей способности АС

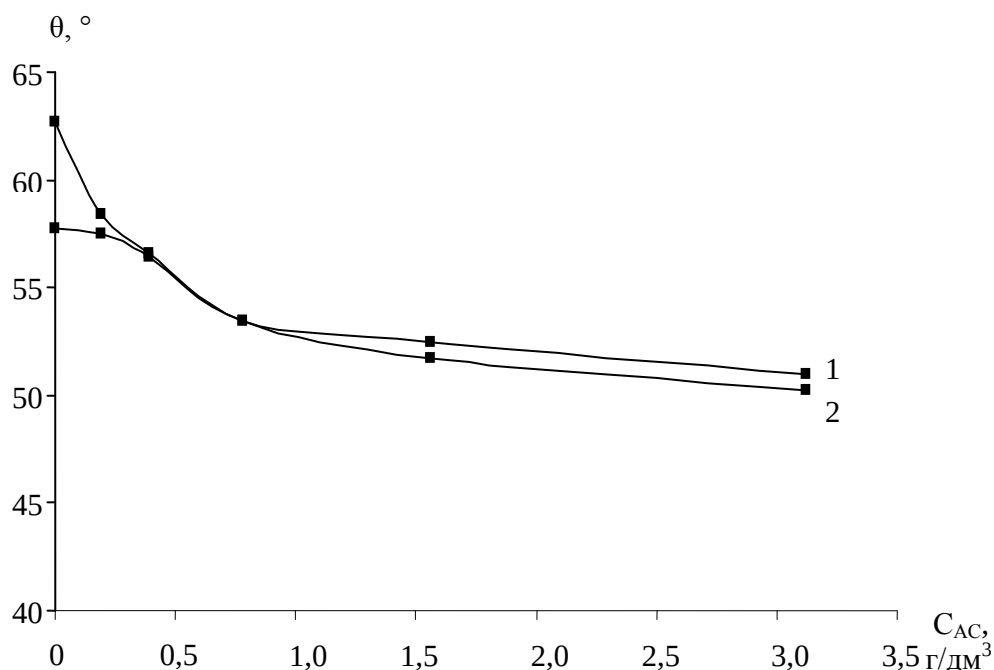
| Т, К | $G = \left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0},$<br>мДж*м/моль | $\frac{\Delta\eta_{уд}}{\Delta c}$ |
|------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 293  | 10,055                                                                  | 0,024                              |
| 303  | 17,184                                                                  | 0,007                              |
| 313  | 27,699                                                                  | 0,004                              |

Данные, представленные в таблице 2, наглядно демонстрируют связь между увеличением поверхностной активности и уменьшением приращения вязкости растворов. Так, при увеличении температуры до 313 К поверхностная активность составила 27,699 мДж\*м/моль, что в 2,75 раза больше, чем при 293 К. Показатель приращения вязкости растворов уменьшился в 6 раз.

Таким образом, эффективность действия АС контролируется балансом межмолекулярных сил взаимодействия молекул ПАВ друг с другом и с растворителем.

#### Системы «раствор ПАВ-сталь-воздух» и «раствор ПАВ-диоксид титана-воздух»

Закономерность изменения краевых углов смачивания на трехфазной границе раздела фаз представлена на рисунке 5. Прежде всего отметим, что максимальный смачивающий эффект растворов АС (минимумы  $\theta$ ) для обеих систем приходится на их концентрацию 0,78 г/дм<sup>3</sup>.



**Рис.5.** Изотермы краевых углов смачивания ( $T=293$  К):  
1 - диоксид титана, 2 – сталь

Однако, при этом смачивающая активность АС на стальной поверхности ( $\Delta\theta = 4,28^\circ$ ) практически в 2,2 раза ниже, чем на диоксиде титана ( $\Delta\theta = 9,24^\circ$ ). Различие между значениями  $\theta$  в области концентраций ( $C \leq 0,4$  г/дм<sup>3</sup>) отражает роль природы твердой поверхности. Более высокий краевой угол смачивания растворителем ( $C_{ПAB} = 0$ ) поверхности диоксида титана ( $\theta = 62,71^\circ$ ) по сравнению со сталью ( $\theta = 57,75^\circ$ ) указывает, что диоксид титана, как более полярный адсорбент имеет меньшее сродство к неполярному уайт-спириту и, как следствие, хуже смачивается растворителем. В результате конкуренция за твердую поверхность между вводимым ПАВ и растворителем уменьшается и соответственно увеличивается интенсивность адсорбции АС. За пределами концентрационного участка ( $C \geq 0,4$  г/дм<sup>3</sup>), который соответствовал, как указывалось выше (Рис. 2.), ККМ значения  $\theta$  практически равны для обеих систем. Наблюдаемое нивелирование влияния полярности адсорбента на процессы смачивания возможно в результате миграции из объема фазы на твердую поверхность полидисперсных, характеризующихся низкой кооперативностью мицелл.

Таким образом, по результатам исследований можно заключить:

1. Закономерности изменения поверхностного натяжения на межфазной границе раствор-воздух определяются сольватацией АС в растворе и контролируются концентрацией истинно растворенного ПАВ.
2. До достижения критической концентрации мицеллообразования в объеме фазы ( $< 0,4$  г/дм<sup>3</sup>) величина смачивающего эффекта АС по отношению к поверхности диоксида титана в 2,2 раза больше, чем к стали, что согласуется с правилом уравнивания полярностей Ребиндера.

3. При более высоких концентрациях ( $\geq 0,4$  г/дм<sup>3</sup>) АС проявляет одинаковое олеофилизующее действие, независимо от разности полярностей контактирующих фаз (твердая поверхность – растворитель).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно – активных веществ в лакокрасочной промышленности. - М.: Химия, 1979. - 176 с.
2. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. – Петропавловск, 2005. - 184 с.
3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. - М.: Химия, 1976. - 232 с.

*A.N. Dyuryagina, Y.S. Sidorenko, K.A. Ostrovnoy, D.N. Ismagambetova, A.A. Kondratov*

### FEATURES OF CHANGE OF VOLUMETRIC-SUPERFICIAL PROPERTIES OF SOLUTION OF AMINOCONTAINING SAS IN UAIT-SPIRIT

The ring method (Dyu Nui method) establishes the limited area of concentration ( $c \leq 0,4$  г/дм<sup>3</sup>) of superficial activity of AC on border of a solution with air, outside which molecule of SAS associated in volume of a phase. Development of micell's formation processes is confirmed by capillary viscosimetry and fotometry methods. Distinctions of moistening effect of AC in relation to a surface of steel and titan dioxide before achievement in volume of critical concentration of micell's formation are revealed.

*А.Н. Дюрягина, Ю.С. Сидоренко, К.А. Островной, Д.Н. Исмагамбетова,  
А.А. Кондратов*

### АМИНДІ ББЗ – ДЫҢ УАЙТ – СПИРИТТЕГІ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ КӨЛЕМДІК – БЕТТІК ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ӨЗГЕРУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Сақинаны үздік алу әдісімен (Дю Нуи әдісі) ерітіндінің ауамен шекарасында АС-тың беттік белсенділік концентрацияларының, одан тыс ББЗ молекулалары фаза көлемінде өздігінен ассоциацияланатын, шекті аймағы ( $c \leq 0,4$  г/дм<sup>3</sup>) тағайындалды. Мицеллотүзілу үрдістерінің дамуы капиллярлық вискозиметрия және фотометрия әдістерімен дәлелденді. Болаттың және титан диоксидінің бетіне қатысты шекті концентрацияның көлемінде мицеллотүзуге дейінгі және кейінгі АС суландыру эффектісінің айырмашылықтары айқындалды.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дюрягина Антонина Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-707-206-17-66, [adyuryagina@inbox.ru](mailto:adyuryagina@inbox.ru)

Островной Кирилл Александрович – магистрант кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-705-831-59-85, [kostrovnoy@mail.ru](mailto:kostrovnoy@mail.ru)

Сидоренко Юлия Сергеевна - магистрант кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-707-152-23-22, [yuliya\\_sidorenko90@mail.ru](mailto:yuliya_sidorenko90@mail.ru)

Исмагамбетова Дарина Нурлановна – студент кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-702-724-14-14, [darina.ismambetova@mail.ru](mailto:darina.ismambetova@mail.ru)

Кондратов Анатолий Андреевич - студент кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-775-289-52-63, [hummei@mail.ru](mailto:hummei@mail.ru)