

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ПАВ НА ТВЕРДОФАЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЯХ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Одним из существенных факторов, определяющих физико-механические, защитные и декоративные характеристики лакокрасочных покрытий, является степень дисперсности входящих в их состав пигментов. Несмотря на возможности современного диспергирующего оборудования, обеспечивающего высокую дисперсность пигментов, из-за самопроизвольного развития процессов агрегирования, особенно при хранении ЛКМ, качество их ухудшается.

Эффективным способом предотвращения агрегирования пигментов является введение в состав ЛКМ поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые способны целенаправленно изменять поверхностные свойства на межфазных границах раздела «пигмент–ПАВ», «пигмент-дисперсионная среда», «ПАВ-дисперсионная среда» [1].

В целом дезагрегирующий эффект зависит от природы используемых пленкообразователей, пигментов и ПАВ и их количественных содержаний в лакокрасочной системе.

Для сопоставительной оценки дезагрегирующего эффекта катионактивного ПАВ АС [2, 3] в среде различных пленкообразующих, а именно в

натуральной полимеризованной олифе (ТУ 655-РК 00212920-0020-96) и в растворах битума (растворитель уайт-спирит), исследовали его адсорбцию на порошках алюминиевой пудры ($S = 17,2 \text{ м}^2/\text{г}$, ГОСТ 5494) и свинцового сурика ($S = 7,5 \text{ м}^2/\text{г}$, ГОСТ 19151).

В суспензиях при фиксированном содержании пигментов (алюминиевая пудра – 0,2 г, свинцовый сурик – 1,0 г), варьировали содержания ПАВ ($1,2 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль). Развитие процессов адсорбции устанавливали при различных температурах ($T = 283$ – 323 К). Продолжительность опытов ограничивали 40 минутами, что оказалось достаточным для достижения адсорбционного равновесия. По завершении опытов суспензии разделяли центрифугированием (в термостатируемом режиме) и в жидкой фазе измеряли поверхностное натяжение (по прибору Ребиндера и капиллярным методом). Количество адсорбированного ПАВ (Γ , моль/ м^2) определяли по заранее полученным градуировочным зависимостям $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$.

1. Система на основе олифы. Установленные закономерности адсорбции ПАВ АС на алюминиевой пудре (Γ_1 , моль/ м^2) и свинцовом

сурике (Γ_2 , моль/м²) удовлетворительно согласуются с выражениями:

$$\Gamma_1 = 0,21 \cdot C_{\text{ПАВ}}, \quad (1)$$

$$\Gamma_2 = 9,35 \cdot C_{\text{ПАВ}}. \quad (2)$$

Адсорбционная емкость у алюминиевой пудры оказалась в 2,2–2,3 раза больше, чем у свинцового сурика. В этом же пленкообразующем адсорбция ПАВ на алюминиевой пудре линейно возрастает по мере увеличения температуры, в то же время на свинцовом сурике характеризуется экстремумом, с максимумом при $T = 297 \pm 2$ К, что согласуется с ниже представленными зависимостями:

$$\Gamma_1 = 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2,04 \cdot 10^{-5}, \quad (3)$$

$$\Gamma_2 = 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 1,13 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,68 \cdot 10^{-2}. \quad (4)$$

Определены энергетические характеристики адсорбции (ΔZ), которые являются результирующим показателем ряда других процессов, сопутствующих адсорбционному закреплению ПАВ, а именно:

1. Собственно адсорбционного взаимодействия АС с пигментами.

2. Деструктурирования дисперсионной среды, сопровождающегося высвобождением ПАВ, входящих в состав композиций, и участием их в адсорбционных процессах; последнее характерно для битумсодержащих композиций.

3. Разрушение межмолекулярных ассоциатов, образуемых при взаимодействии аминсодержащего ПАВ с компонентами дисперсионной среды, в частности с жирными кислотами, входящими в состав олифы.

4. Десорбция ПАВ с межфазных поверхностей «жидкость-воздух», «жидкость-пигмент».

Если первый процесс, независимо от природы сил адсорбционного закрепления молекул ПАВ на пигментах является экзотермическим, то все остальные, требуют на их реализацию затрат энергии извне.

В системе на основе олифы значение ΔZ составило +4,35 кДж/моль, что очевидно обусловлено затратами энергии на разрушение молекулярных ассоциатов аминсодержащего ПАВ с кислотами в составе пленкообразователя. Увеличение температуры в композициях на основе свинцового сурика благоприятствует концентрированию ПАВ на поверхности пигмента, что связано с хемосорбционным закреплением молекул АС ($\Delta H = -30,6$ кДж/моль).

2. Система на основе битума. Закономерности адсорбции ПАВ в битумных композициях отражают обобщенные зависимости:

$$\Gamma_1 = [0,28 - 2,91 \cdot 10^{-3} \cdot (C_{\text{БИТ}} - 20)] \cdot C_{\text{ПАВ}}, \quad (5)$$

$$\Gamma_2 = [0,13 - 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot (C_{\text{БИТ}} - 20)] \cdot C_{\text{ПАВ}}. \quad (6)$$

В битумных составах, также как и в олифе, на температурных зависимостях адсорбции АС на свинцовом сурике, отмечали наличие экстремума:

$$\Gamma_2 = 7,39 \cdot 10^{-7} \cdot T + 0,07. \quad (7)$$

Результирующий тепловой эффект при этом составил $\Delta H = -18$ кДж/моль, что дополнительно подтверждает предпочтительность хемосорбционного закрепления аминсодержащего ПАВ на сурике и в этом пленкообразующем.

Сравнивая показатели адсорбции ПАВ в композициях, содержащих различные пленкообразователи и пигменты, можно дополнительно заключить:

– в сопоставительных режимах адсорбции степень концентрирования ПАВ АС на пигментах в битумных композициях выше; так при незначительных температурах (до 295К) в битумных композициях показатели адсорбции АС, соответственно на свинцовом сурике и алюминиевой пудре в 1,3–1,4 раза больше, чем в олифе;

При нормальных условиях (295 К, 101325 Па) в обоих пленкообразующих адсорбционная емкость алюминиевой пудры в 2,2–2,3 раза больше, чем у свинцового сурика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. Петропавловск, 2005. 184 с.
2. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Корытина О. Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов. Предпатент РК №14466. 2004.
3. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Корытина О. Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов (варианты). Предпатент РК №14467. 200.

Резюме

Аминқұрамды БАЗ АС-тің оның әртүрлі жұқа қабық тұзушілер ортасында алюминий опасы мен қорғасын жосасы ұнтақтарында адсорбциясын зерттеу негізінде дезагрегациялық эффектсіне салыстырмалы түрде бағалау жүргізілді.

Summary

In the work was made comparative appreciation of disaggregating effect of amines-containing SAS AS on the bases of researching of its adsorption in powders of aluminium powder and argentic paint in the surrounding of various film building substances.

УДК 661.1:541.18

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева Поступила 28.05.07г.