

УДК 661.1:541.18

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИИ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ

А.Н. Дюрягина<sup>1</sup>, Е.А. Кулёмина<sup>1</sup>

Северо-Казахстанский государственный университет им. Козыбаева, г. Петропавловск

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

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), применяются в процессе получения лакокрасочных материалов в качестве диспергаторов, стабилизаторов, пластификаторов, смачивателей выполняют роль поверхностно-активных добавок, существенно изменяющих природу межфазной границы, вследствие чего появляется возможность целенаправленного регулирования основных эксплуатационных свойств дисперсных систем (1-3)см.

Механизм действия ПАВ в процессах с быстро изменяющимися параметрами изучен не достаточно, и единой теории подбора ПАВ в связи с их многофункциональностью не существует (4). Выявление закономерностей поведения ПАВ в неравновесных технологических процессах на границах раздела фаз необходимо для более глубокого понимания механизма действия этих веществ и, как следствие, повышение эффективности применения ПАВ.

В этой связи представлялось целесообразным установить влияние качественно-количественного состава жидкой фазы на закономерности развития адсорбционных процессов на всех стадиях, с начала контакта составляющих суспензии до момента достижения равновесных (стабилизированных) структур ( $\tau$ , мин), и их эволюцию с изменением температуры ( $T=283-313$  К).

В качестве объекта исследования было выбрано органическое аминопроизводное АС (ТУ 655-РК 05606434-001-2000), структура которого состоит из чередующихся полярных и неполярных участков, что обеспечивает дифильность молекул (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики АС

Структурная формула	Мг	Аминное число, мг HCl/г	Показатель преломления $n_D^{20}$
$R^1-NH_2$ , $R^2-NH-R^3$ , где $R^1$ - бутил, $R^2$ -2-этил-2-гексенил (в отношении 1:3)	283	30	1,49

Матрицей для изучения адсорбционных процессов АС в толуоле (ГОСТ 14710-78) являлся широко применяемый в лакокрасочных композициях пигмент - алюминиевая пудра (марки ПАП – 2, ГОСТ 5494-71).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований оптимизировали содержание ПАВ в исходных растворах и расходы алюминиевой пудры. В качестве критерия оптимальности, обеспечивающего при измерениях лучшую разрешающую способность, определили ширину интервала изменений коэффициентов оптического пропускания  $\Delta T$  в зависимости от концентрации АС в растворе толуола. Приемлемый показатель по  $\Delta T$  (не менее 70%) отмечали в растворах с содержанием АС  $1 \text{ г/дм}^3$  (табл.2).

Влияние расхода алюминиевой пудры иллюстрирует зависимость, представленная на рисунке 1. По мере увеличения массы алюминиевой пудры адсорбция АС увеличивалась и достигла

насыщения при 0,4 г. В дальнейших исследованиях все опыты проводили в суспензиях с концентрацией АС на уровне 1 г/дм<sup>3</sup> и массой алюминиевой пудры – 0,4 г.

Таблица 2. Коэффициент оптического пропускания в зависимости от концентрации АС

С (ПАВ), г/дм <sup>3</sup>	Т, %		
	$\lambda$ , нм		
	400	440	490
0	100	90	92
0,25	75	76	80
0,5	56	65	76
1	30	54	69
2	10	31	53

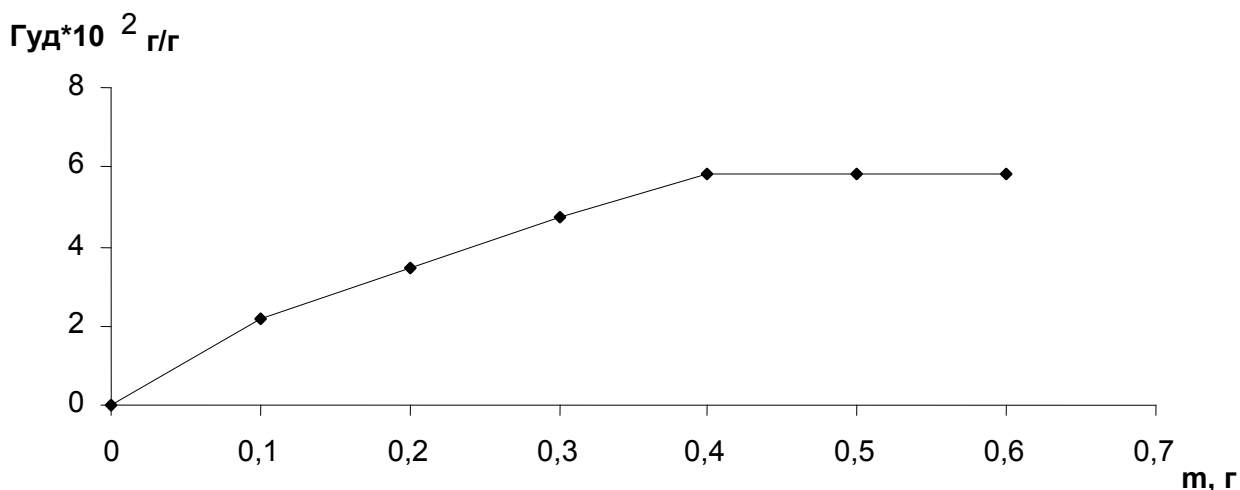


Рисунок 1. Зависимость удельной адсорбции ПАВ от массы адсорбента

С момента смешивания (который принимали за начало опытов) включали секундомер и через определенные промежутки времени фотометрически (КФК-3-01) регистрировали значения коэффициента оптического пропускания (Т, %).

Все опыты проводили в термостатируемом режиме при постоянном перемешивании и фиксированных количествах алюминиевой пудры и ПАВ. 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 ПАВ (5), с использованием калибровочной зависимости  $T, \% = f(C_{\text{ПАВ}})$ .

Как свидетельствуют полученные данные (табл.3), в результате адсорбции на поверхности пигмента (Т=293 К) концентрация АС в растворе уменьшается и при достижении адсорбционного равновесия становится постоянной и равной  $C=0,062$  г/дм<sup>3</sup>. Адсорбционное равновесие фиксировали по истечении 100 мин.

Таблица 3. Показатели удельной адсорбции АС в зависимости от времени экспозиции суспензий

$\tau$ , мин	Т, %	С дозир, г/дм <sup>3</sup>	С, г/дм <sup>3</sup>
10	41	1	0,776874
20	53	1	0,549959
30	62	1	0,411326

40	68	1	0,329677
50	73	1	0,266963
60	76	1	0,231365
70	80	1	0,186027
80	84	1	0,142901
90	88	1	0,101782
100	92	1	0,062491
110	92	1	0,062491

Отметим, что восходящий участок на кинетических зависимостях отвечает области формирования во времени адсорбционного слоя и включает последовательные макростадии:

1. Диффузию АС из объема дисперсионной среды к поверхности твердофазной алюминиевой пудры и образованию этого слоя.

2. Адсорбцию ПАВ.

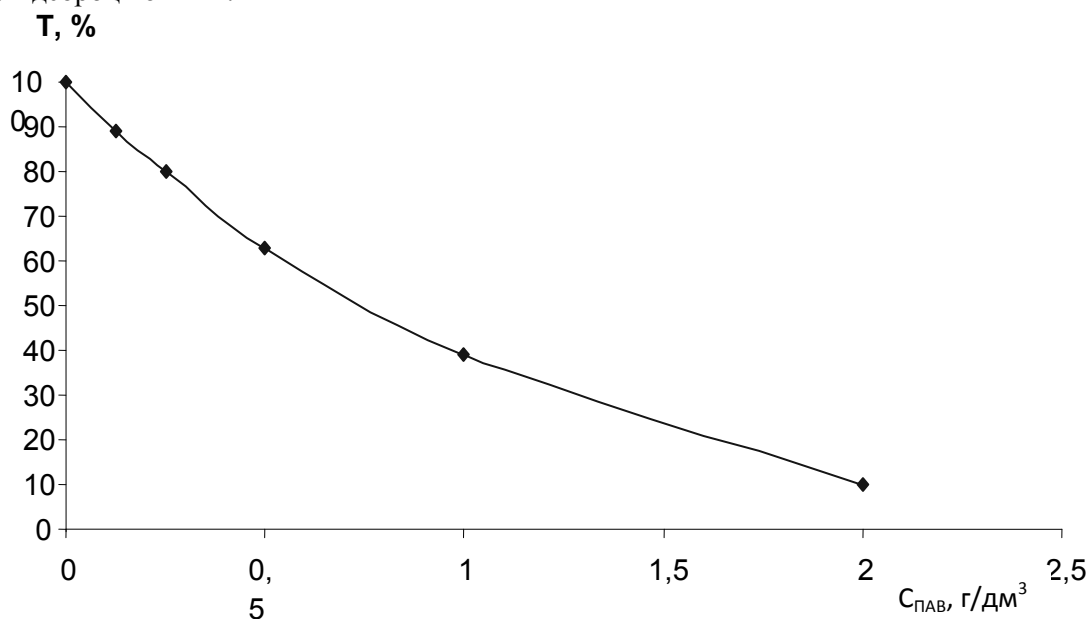


Рисунок 2. Калибровочная зависимость  $T, \% = f(C_{\text{ПАВ}})$

По современным представлениям (Дис), вторая стадия включает безактивационное связывание молекул ПАВ с поверхностью в предсорбционное состояние. В этом состоянии слабой связи полярные группы АС диффундируют по поверхности до встречи с активным центром и протекание хемосорбционного взаимодействия. В отличие от физической адсорбции, протекающей с небольшим тепловыделением и практически безактивационно, хемосорбцию-образование поверхностных соединений - характеризует энергия активации ( $E_a$ )

Аналогичные опыты были проведены при температурах 283 и 313 К. Кинетические зависимости адсорбции ПАВ при различных температурах представлены на рисунке 3.

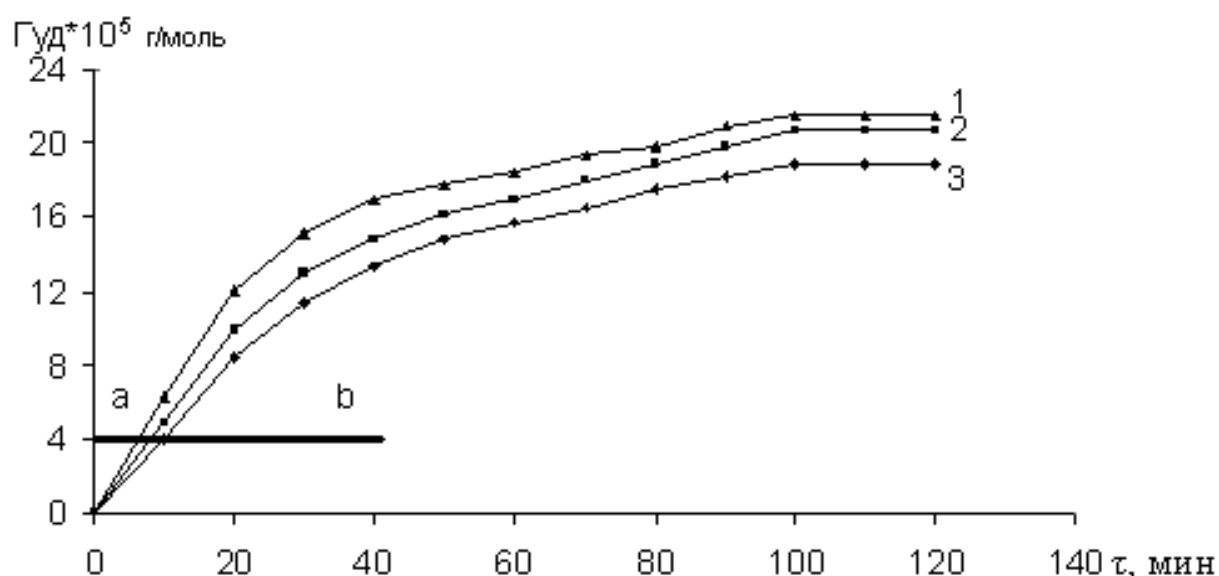


Рисунок 3. Зависимость удельной адсорбции от времени  
1 - T= 313К, 2- T= 293К, 3- T= 283К

Стабилизацию адсорбционных процессов отражают плато (рис.3), которым соответствуют максимальные и постоянные значения  $\Gamma_{уд}$ .

Для оценки механизма адсорбции АС была рассчитаны энергетические характеристики адсорбции. С этой целью, на начальных (линейных) участках установленных зависимостей проводили горизонтальную линию при одном и том значении удельной адсорбции ( $\Gamma_{уд}=4 \cdot 10^{-5}$  моль/г), пересекающую полученные изотермы (линия ab на рисунке 3). И в точках пересечения определили скорости адсорбции при соответствующих температурах (T, К: 283, 293 и 313).

Полученные нами значения температурного коэффициента ( $\gamma=1,98$ ) укладываются в рамки эмпирического правила Вант-Гоффа. Для определения энергии активации были построены зависимости в аррениусовских координатах (рис.4а):

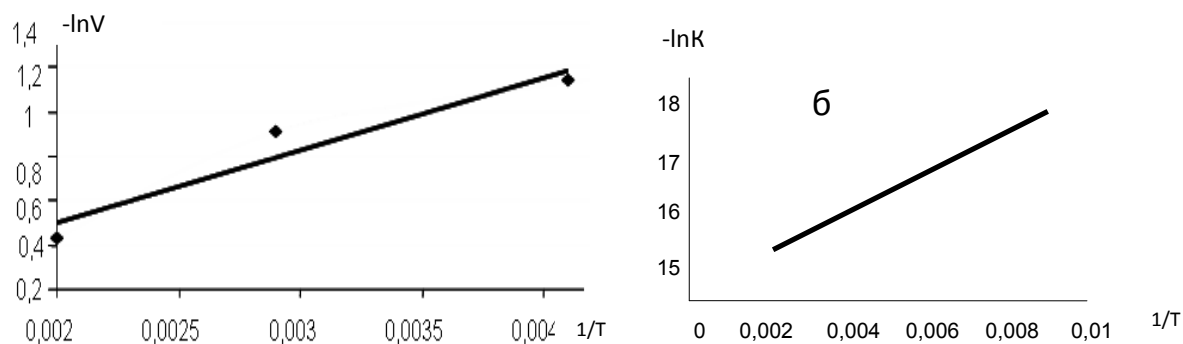


Рисунок 4 - Влияние температуры на скорость (а) и равновесную константу адсорбции (б).

Рассчитанное значение энергии активации в исследуемом интервале температур составила  $10,686 \text{ кДж/моль}$ , что свидетельствует о хемосорбционном характере концентрирования адсорбата на твердой поверхности (7). Специфическая адсорбция ПАВ возможна с образованием донорно-акцепторных связей между атомом металла (акцептор) на поверхности пигмента и атомом азота (в аминогруппах АС), потенциально способного быть донором.

На основе температурных зависимостей равновесной константы адсорбции K рассчитывали энергетические параметры – изменение энтальпии и энергии Гиббса.

Методология расчёта  $\Delta H$  сводилось к построению зависимости:

$$\ln\left(\frac{\Gamma_p}{\Gamma_\infty}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

$$\Delta H = -\operatorname{tg} \alpha \cdot R, \text{ где} \quad (2)$$

$\operatorname{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона касательной прямой к оси абсцисс;  
 $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  – универсальная газовая постоянная  
 Энергию Гиббса вычисляли по уравнению:

$$\Delta G = RT \ln K \quad (3)$$

Для процесса адсорбции амисодержащего ПАВ на алюминиевой пудре значение  $\Delta H$  составило -7,56 КДж/моль (рис 4б).

Повышении температуры композиции на 10-20 К сокращает расходы энергии на реализацию процессов в 2,3 раза; при  $T, K = 283, 293$  и  $313$  изменение энергии Гиббса составляет: 0,37, 0,16 и 0,07 кДж/моль соответственно.

Выводы:

1. Значение равновесной адсорбции ПАВ на алюминиевой пудре составило  $20,7 \cdot 10^{-5}$  моль/г (293 К).
2. Лимитирующей стадией процесса адсорбции является не массоперенос адсорбата к адсорбенту, а химический акт взаимодействия. Энергии активации адсорбции АС составили свыше 10 кДж/моль.
3. Процесс хемосорбционного закрепления является экзотермическим. Рассчитанные значения энтальпии АС составили -7,56 кДж/моль.
4. Повышение температуры композиций на 10-20К сокращает расходы энергии на реализацию адсорбционных процессов в 2,3 раза.

### Литература

1. Верхованцев В. Добавки в рецептурах лакокрасочных материалов.// Лакокрасочные материалы и их применение.-2001.№7-8. -С.76.
2. Верхованцев В. Добавки в рецептурах лакокрасочных материалов.// Лакокрасочные материалы и их применение.-2001.№6. -С.25.
3. Плёнкообразователи, растворители и добавки, используемые при производстве лакокрасочных материалов.// World Paint File 1999-2000. DMC Business Media Ltd, 1998. – р.48, 49, 62-64, 71-74.
4. Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно – активных веществ в лакокрасочной промышленности. М.: Химия. 1979. 176 с.
5. Малахова А.Я. Практикум по физической и коллоидной химии. Минск:, «Высшая школа», 1974 г.336 с.
6. Дмитриева И.Б. Адсорбция азот- и кислородсодержащих органических биологически активных веществ из водных растворов на поверхностях оксидов переходных металлов: Дис.доктора химических наук по специальности коллоидная химия.-Санкт-Петербург, 2009.-103 с.
7. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.:Химия. 2006. 420 с.

### АМИНДІ БЕТТІК-БЕЛСЕНДІ ЗАТТЫҢ АЛЮМИНИЙ ҰНТАҒЫНЫҢ БЕТІНДЕ АДСОРБЦИЯЛАНУ ҮРДІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А.Н. Дюрягина, Е.А. Кулёмина

Дисперстік жүйенің температурасы мен концентрациялық факторларға тәуелділікте пигменттің беткі қабатындағы адсорбцияның тепе-теңдік сипаттамалары анықталды.

Бинарлық, үштік гомогендік және гетерогендік модельдік жүйелердің беттік белсенділігінің кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Адсорбция үрдісінің механизмдеріне баға берілді.

RESEARCH OF PROCESSES OF ADSORPTION AMINO COMPOUND OF SURFACE-ACTIVE  
SUBSTANCE ON THE SURFACE OF ALUMINIUM POWDER

A.N. Djurjagina, E.A. Kulyomina

*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 binary, threefold homogeneous and heterogeneous modeling systems are studied. The estimation of mechanisms of process of adsorption is carried out.*

УДК 541,18; 579,2

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ГИДРОХЛОРИДА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА С  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА РОСТ БАКТЕРИЙ  
*Pseudomonadaceae* и *Enterobacteriaceae*

О.А. Есимова\*, С.Ш. Кумаргалиева\*, Г.Д. Исенова\*\*, К. Кокуров\*\*,  
К.Б. Мусабеков\*, Г. Бурумбаева

\*Казахский национальный университет им. аль-Фараби

\*\* ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений»

*Исследована бактерицидная активность композиций гидрохлорида полигекса-метилenguанидина с анионным (додецилсульфат натрия), катионным (бромид цетилпиридиния) и неионогенным (Твин-80) поверхностно-активными веществами по отношению к бактериям семейств Pseudomonadaceae (виды родов Pseudomonas) и Enterobacteriaceae (виды рода Erwinia).*

Исследования различных свойств композиций, ассоциатов и комплексов на основе поверхностно-активных веществ и полимеров, обладающих бактерицидными, вирулицидными, фунгицидными свойствами, с одной стороны, вызывают непреходящий теоретический интерес ученых-исследователей, с другой стороны, обладают несомненной практической привлекательностью [1-5]. Кроме того, экологическая обстановка некоторых регионов Казахстана требует разработки биоцидных препаратов, т.к. бактериозы лесных пород, инфекционные болезни деревьев и кустарников, вызываемые бактериями наносят огромный ущерб лесным насаждениям [6,7]. Большинство возбудителей бактериальных болезней лесных пород относится к семействам Pseudomonadaceae (виды родов Pseudomonas), Enterobacteriaceae (виды рода Erwinia). В связи с этим, изучено влияние композиций гидрохлорида полигексаметиленгуанидина (метацида) и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на рост бактерий из семейства Pseudomonadaceae и Enterobacteriaceae в лабораторных условиях.

**Объекты и методы исследования**

Для составления композиций, обладающих биологической активностью по отношению к бактериям Pseudomonadaceae и Enterobacteriaceae выбран полимер гидрохлорид полигексаметиленгуанидина (метацид), используемый в составах различных дезинфицирующих средств [8,9] и поверхностно-активные вещества: анионное - додецилсульфат натрия (ДДСNa), катионное - цетилпиридиния бромид (ЦПБ) и неионогенное - оксиэтилированный моноолеат ангидросорбита (Твин-80). Композиции получали смешиванием водных растворов отдельных компонентов в различных соотношениях, при этом исходные концентрации составили для метацида - 0,01 осново-моль/л, для ДДСNa - 0,01 моль/л, для ЦПБ - 0,01 моль/л, для Твин-80 - 1%. Контролем служил вариант без обработки.

Оценка бактерицидной активности комплексных соединений полимера метацид и ПАВ проводили в лаборатории токсикологии пестицидов ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений». Для проведения работ по культивированию бактерий приготовлены колбы на 250 мл, чашки Петри. Посуда тщательно промывалась и термостатировалась при 150-200<sup>0</sup> С. После для стерилизации посуду ставили в автоклав. Средой для посева культуры выбрана питательная среда картофельный агар. Агарную среду разливали в чашки Петри, через сутки на среде проводили посев бактерий и