



УДК 544.7

Адсорбция сополимера полиаминосульфона на модифицированной саже

Кудашева Ф.Х.¹, Боголюк Г.Б.¹, Максимова Т.Н.²¹Башкирский государственный университет, Уфа²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

Поступила в редакцию 7.05.2014 г.

Получены изотермы адсорбции сополимера полиаминосульфона (N,N,-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с диоксидом серы) и неионогенного ПАВ (АФ₉-12) на саже (печном малоактивном углероде) из водных растворов в интервале температур 20-40°C. Исследована адсорбция сополимера на поверхности сажи, модифицированной НПАВ. Установлено, что модифицирование поверхности сажи приводит к повышению адсорбции сополимера. Выявлено увеличение адсорбции исследованных веществ с ростом температуры, что позволяет судить о химическом взаимодействии в системе сорбат - сорбент. По данным изотерм адсорбции рассчитаны изостерические теплоты адсорбции.

Ключевые слова: изотерма, адсорбция, НПАВ, сополимер полиаминосульфона, сажа, модифицированная сажа.

Polyamine sulfone copolymer adsorption on modified carbon black

Kudasheva F. Kh.¹, Bogolyuk G.B.¹, Maximova T.N.²¹Bashkir State University, Ufa²Ufa State Petroleum Technological University, Ufa

Polyamine sulfone copolymer (N, N,-dimethyl -N, N- diallyl ammonium chloride with sulfur dioxide) and nonionic surfactant (AF₉-12) sorption isotherms onto the carbon black (furnace low-active carbon) from aqueous solutions have been measured. Also the adsorption of the copolymer on the surface of nonionic surfactant modified carbon black has been studied. Isotherms have been measured in the temperature range 20-40°C. Surface modification of the carbon black increases the copolymer adsorption. The adsorption of the test substances increases when the temperature is being increased. By use of this relation the chemical interaction in the system sorbate - sorbent can be judged. Isosteric heats of adsorption values have been calculated from the adsorption isotherms.

Keywords: Isotherm, adsorption, nonionic surfactant, copolymer, polyamine sulfone, carbon black, modified carbon black.

Введение

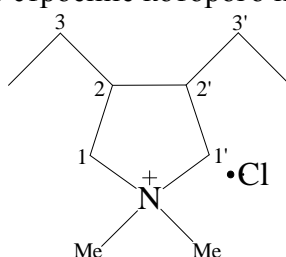
Создание экологически безопасных материалов, к числу которых относятся лакокрасочные композиции на водной основе, является актуальной задачей. Водорастворимые пленкообразующие вещества, как правило, должны

стабилизировать пигментированные дисперсные системы, к которым относятся краски, улучшать укрывистость и атмосферостойкость покрытий [1].

В данной работе изучено влияние модифицирования поверхности сажи (пигмента) неионогенным поверхностно-активным веществом АФ₉-12 на адсорбцию сополимера полиаминосulfона (ПАС) из водных растворов.

Эксперимент

В работе использовали сополимер N,N,-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид с диоксидом серы, полученный в лаборатории радикальной полимеризации ИОХ УНЦ РАН [2], химическое строение которого приведено ниже.



В качестве модификатора был выбран оксиэтилированный алкилфенол АФ₉-12 (НПАВ) производства Нижнекамского нефтехимического объединения, а в качестве сорбента – печной негранулированный малоактивный углерод П803 (ГОСТ 788586 производства «Туймазыхуглерод»), некоторые характеристики которого приведены в таблице.

Таблица. Показатели свойств печного малоактивного технического углерода П803

№ пп	Наименование показателей	Нормы по ГОСТ 7886-86	Результаты испытания
1	Удельная поверхность м ² /г	14-18	15.0
2	Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100 г	83 мл/100 г	86
3	рН водной суспензии	7.5-9.5	9.8

Изучение адсорбции индивидуальных веществ (сополимера ПАС и НПАВ) на саже проводили из водных растворов статическим методом, предварительно встряхивая растворы известной концентрации с постоянной навеской сорбента в течение 4-6 часов до достижения равновесия. Сорбент отделяли центрифугированием в течение 40 минут при скорости вращения 8000 об/мин.

Концентрацию сополимера в равновесных растворах определяли фотометрическим методом с эозином на фотоэлектроколориметре КФК-2МП-УХЛ-4.2 при $\lambda=535$ нм с толщиной поглощающего слоя 1 см [3]. Концентрацию НПАВ определяли экстракционно-фотометрическим методом с роданидом кобальта. Определение основано на способности НПАВ образовывать с роданидом кобальта окрашенный комплекс. Комплекс экстрагировали, экстракт фотометрировали при $\lambda=620$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см [4].

Равновесную концентрацию сополимера и НПАВ находили по предварительно построенным графикам. Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{g},$$

где a - величина адсорбции, мг/г; C_0 - исходная концентрация растворов, %; C_p - равновесная концентрация растворов, %; V - объем раствора, взятый на адсорбцию, мл; g - навеска сорбента, г

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции ПАС на исходной саже в интервале температур 20-40°C. Изотермы адсорбции имеют горизонтальные участки.

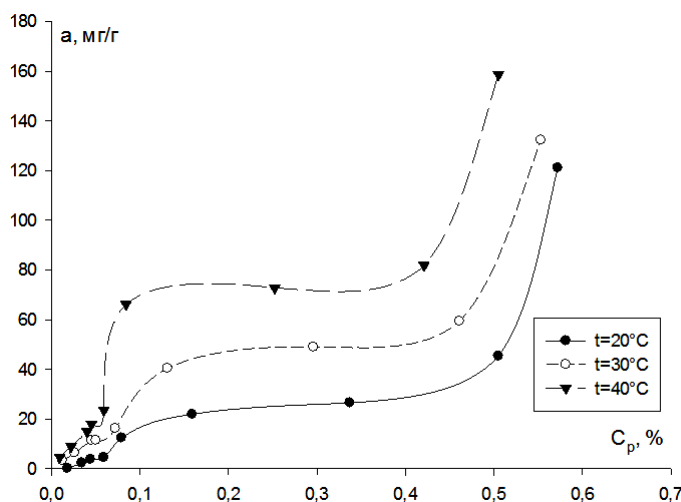


Рис. 1. Изотермы адсорбции сополимера полиаминосulfона на исходной саже при различных температурах

В области низких концентраций адсорбция ПАС растет, особенно быстро с повышением температуры. При равновесных концентрациях ПАС в растворе, приближающихся к $C_p=0.2\%$ изотермы адсорбции становятся параллельными оси абсцисс, т.е. появляются участки плато. Идет заполнение монослоя ПАС на поверхности сажи. При дальнейшем увеличении концентрации сополимера в воде и при повышении температуры увеличивается доля внутримолекулярных взаимодействий по сравнению с межмолекулярными (ПАС-вода). Молекулы сополимера сворачиваются в клубки, образуют агрегаты клубков, надмолекулярные структуры, и его адсорбция на саже резко возрастает. Наблюдается полимолекулярная адсорбция (поликонденсация) [5].

Как видно из рис. 1, с повышением температуры адсорбция сополимера на исходной саже увеличивается, что характерно для хемосорбции. Образуется связь между N^+ макромолекул ПАС и отрицательно заряженными группами сажи, водная суспензия которой имеет $pH=9.8$.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции НПАВ на саже. Вид изотерм отличается от изотерм рис. 1, на них отсутствует плато.

Адсорбция НПАВ на саже имеет смешанный характер. Идет адсорбция как мономерных молекул НПАВ, так и его мицелл, в водном растворе которых молекулы ПАВ обращены гидрофильной оксиэтилированной частью в сторону воды, а гидрофобной во внутрь мицелл [6].

Из рис.2 видно, что с повышением температуры адсорбция НПАВ на саже увеличивается. Можно предположить, что происходит хемосорбция молекул НПАВ на поверхности сорбента, что также наблюдается для ПАС на исходной саже.

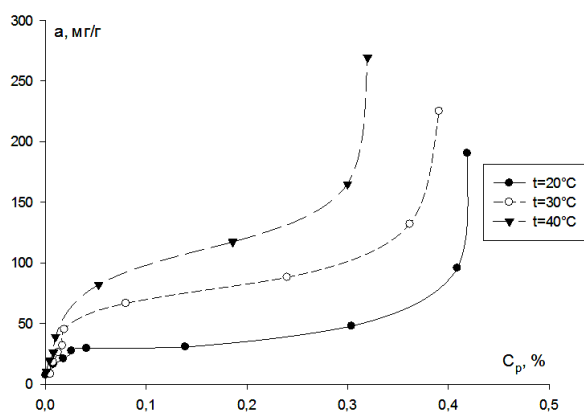


Рис. 2. Изотермы адсорбции АФ₉-12 (НПАВ) на саже при различных температурах

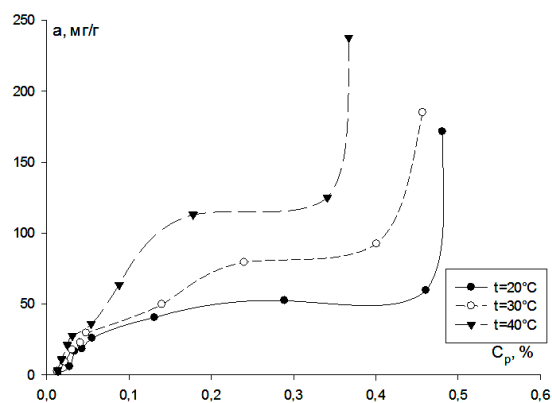


Рис. 3. Изотермы адсорбции сополимера полиаминосульфона на модифицированной саже при различных температурах

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции сополимера ПАС на саже, модифицированной НПАВ. Для модифицирования сажи использовали 0.02 %-ый раствор НПАВ, так как результаты предварительных исследований показали, что эта концентрация наиболее эффективна для модифицирования поверхности сажи.

Адсорбция ПАС на модифицированной саже растет с повышением температуры, как и адсорбция ПАС на исходной саже, что также свидетельствует о химическом взаимодействии в системе сорбент-сорбат. Однако адсорбция ПАС на модифицированной саже значительно выше, чем на исходной (рис. 4).

Для подтверждения химического взаимодействия ПАС поверхностью исходной и модифицированной сажи из изотерм адсорбции были рассчитаны изостерические теплоты сорбции.

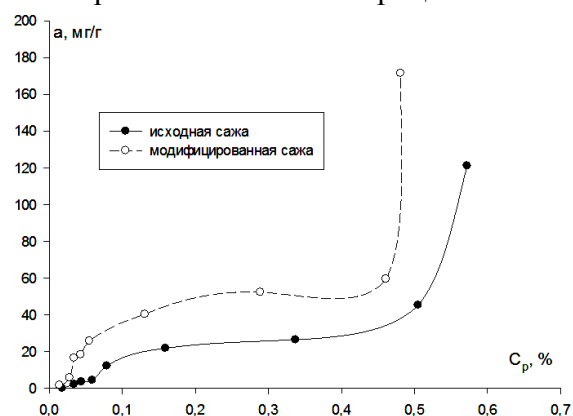


Рис. 4. Изотермы адсорбции сополимера полиаминосульфона на исходной и модифицированной саже при 20°C

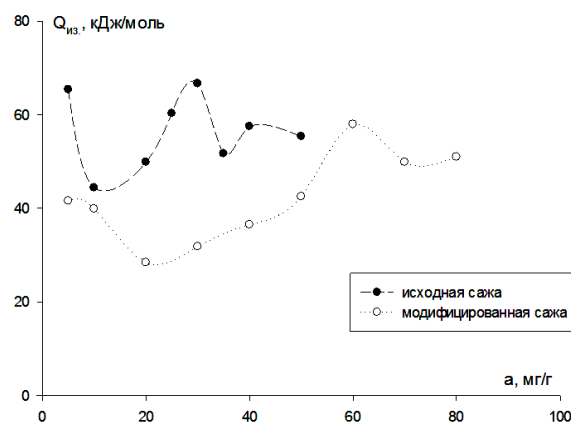


Рис. 5. Зависимость изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции

Зависимость теплоты адсорбции от величины адсорбции, представленная на рис. 5, показывает различный вид кривых сорбции ПАС на модифицированной и исходной саже.

Максимуму на кривой для модифицированной сажи отвечает большее значение величины адсорбции. Сдвиг максимума на кривой зависимости теплоты

адсорбции от величины адсорбции на модифицированной поверхности, по сравнению с кривой на исходной саже, свидетельствует об увеличении числа активных центров на поверхности сорбента. Этими центрами могут быть кислородные атомы адсорбированных на саже оксиэтилированных групп АФ₉-12, имеющих некоторый отрицательный заряд.

При изучении адсорбции сополимера на модифицированной саже в исследуемых растворах сополимер НПАВ не был обнаружен, т.е. полимер не вытесняет НПАВ с поверхности сорбента.

Заключение

Исследована адсорбция сополимера полиаминосульфона и неионогенного ПАВ (АФ₉-12) на саже из водных растворов в интервале температур 20-40°С. Выявлено, что с ростом температуры адсорбция сополимера и НПАВ увеличивается, что позволяет судить о химическом типе взаимодействия в системе сорбат - сорбент.

Показано, что сополимер сорбируется на саже значительно слабее, чем НПАВ. Модифицирование поверхности сажи неионогенным ПАВ существенно увеличивает адсорбцию сополимера за счет увеличения числа активных центров модифицированного сорбента. Рассчитаны изостерические теплоты адсорбции сополимера на исходной и модифицированной саже.

Установлено, что НПАВ (АФ₉-12) можно использовать в качестве модификатора поверхности сажи с целью улучшения покрывающих свойств сополимера в лакокрасочных композициях на водной основе.

Список литературы

1. Максимова Т.Н., Кудашева Ф.Х., Боголюк Г.Б. и др. Адсорбция неионогенного ПАВ и полиаминосульфона на кварцевом песке из водных растворов // Баш. хим. ж. 1997. Т.4. Вып. 3. С. 77-80.
2. Воробьева А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А. и др. Сополимеризация N,N-диметилдиаллиламмоний галогенидов с двуокисью серы // Высокомолекул. соед. Сер. А. -1996. Т.38, №10. С. 1663-1667.
3. Клячко Ю.А., Шнайдер М.А., Коршунова М.Л. и др. Аналитическое определение остаточных количеств поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний галогенидов при использовании их как флокулянтов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, 1984. Т.29. №1. С. 111-113.
4. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Л. Химия, 1988. С. 131.
5. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. Думка, 1984, 343 с.
6. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под. Ред. К. Миттел. М. Мир, 1980, 597 с.

References

1. Maksimova T.N., Kudasheva F.H., Bogoljuk G.B. et al.. Adsorbicija neionogenogo PAV i poliaminosul'fona na kvarcevom peske iz vodnyh rastvorov, Bash. him. zh., 1997, V. 4. No 3. pp. 77-80.
2. Vorob'eva A.I., Vasil'eva E.V., Gajsina H.A. et al. Sopolimerizacija N,N-dimetildiallilammonij galogenidov s dvuokis'ju sery, Vysokomolekul. soed. Ser. A., 1996, V. 38, No 10. pp. 1663-1667.

3. Kljachko Ju.A., Shnajder M.A., Korshunova M.L. et al. Analiticheskoe opredelenie ostatochnyh kolichestv poli-N,N-dimetil-N,N-diillilammonij galoge-nidov pri ispol'zovanii ih kak flokuljantov, Zhurnal Vsesojuznogo himicheskogo obshhestva im. D.I. Mendeleeva, 1984, V. 29, No 1, pp. 111-113.

Кудашева Флорида Хусаиновна – д.х.н., проф. Башкирский государственный университет, Уфа

Боголюк Галина Борисовна – доцент, химический факультет, Башкирский государственный университет, тел.: 8(347) 276-24-68, Уфа

Максимова Тамара Николаевна –к.х.н., доцент кафедры геологии и разведки нефтегазовых месторождений (НГМ), Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

4. Abramzon A.A., Zajchenko L.P., Fajngol'd S.I. Poverhnostno-aktivnye veshhestva. L. Himija, 1988. S. 131.

5. Lipatov Ju.S. Kolloidnaja himija polimerov. Kiev: Nauk. Dumka, 1984, 343 p.

6. Micelooobrazovanie, soljubilizacija i mikrojemul'sii, K. Mittel., M, Mir, 1980, 597 p.

Kudasheva Florida K. – Professor, Bashkir State University, Ufa, E-mail: KudashevaFH@mail.ru

Bogolyuk Galina B. – Associate professor of chemistry Bashkir State University, Ufa

Maksimova Tamara N. – PhD, Associate professor of chemistry Ufa State Petroleum Technological University, Ufa