

Полужктова В.А., канд. техн. наук, доц.,
Кожанова Е.П., студент,
Кудина А.Е., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

АДСОРБЦИЯ ФЛОРОГЛЮЦИНФУРФУРОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ*

val.po@bk.ru

Адсорбция олигомеров на поверхности частиц твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, это позволяет целенаправленно влиять на размер частиц дисперсной фазы, агрегативную устойчивость и пластификацию дисперсных систем. В работе определены некоторые параметры адсорбции флороглюцинфурфурольных олигомеров на следующих адсорбентах: мел, цемент и поливинилацетат. Установлено, что олигомерные молекулы адсорбируются на поверхности частиц полимерминеральных дисперсных материалов, образуя мономолекулярный слой; при адсорбции на частицах различных дисперсных материалов изменяется ориентация молекул по отношению к поверхности. Доказано, что адсорбционно-сольватный фактор играет существенную роль в повышении агрегативной устойчивости полимерминеральных дисперсий и пластификации дисперсных систем флороглюцинфурфурольным модификатором. Установлено, что адсорбция на поверхности частиц обеспечивается ионным взаимодействием отрицательных оксигрупп звена флороглюцина с положительно заряженными активными центрами поверхности дисперсной фазы и дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец олигомеров и поверхностью частиц.

Ключевые слова: адсорбция, флороглюцинфурфурольные олигомеры, полимерминеральные дисперсии, пластификация систем, адсорбционно-сольватный фактор.

Введение. Дисперсии минеральных или органических веществ в жидких средах являются основой для изготовления широкого ассортимента строительных растворов (цементных, бетонных, керамических, полимерных и т.п.), а также материалов и изделий на их основе. При стремительном развитии аддитивных технологий в строительстве метод трёхмерной печати полимерцементным раствором может оказаться намного выгоднее и эффективнее для возведения конструкций, чем традиционные способы строительства [1, 2]. В связи с этим получение и исследование полимерминеральных дисперсных систем относится к одной из важнейших задач современной науки и технике, в решении которой фундаментальное значение приобретает коллоидная химия.

Создание материалов для новых технологий непосредственно связано с использованием гетерогенных полимерминеральных систем с высоко развитыми поверхностями раздела фаз. Получить подобные системы возможно только путем целенаправленного модифицирования границы раздела фаз и регулирования процессов структурообразования в строительных дисперсиях. Для этого применяют химические добавки – модификаторы. Используемые модификаторы чаще всего представляют собой олигомерные и (или)

полимерные органические молекулы [3]. Адсорбция макромолекул на твердых поверхностях приводит к ряду изменений в свойствах строительных растворов и готовых изделий. Ранее в БГТУ им. В.Г. Шухова был синтезирован и изучен модификатор на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров (СБ-ФФ) для минеральных дисперсий [4, 5]. Строение элементарного звена олигомерной молекулы модификатора представлено на рис. 1.

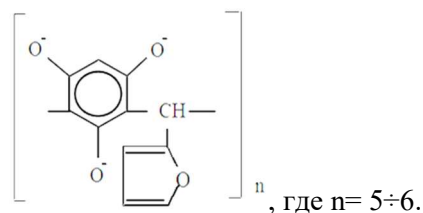


Рис. 1. Строение элементарного звена олигомерных молекул флороглюцинфурфурольного модификатора

Адсорбция олигомеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, это позволяет целенаправленно влиять на размер агрегатов частиц дисперсной фазы и пластификацию дисперсных систем. Скорость установления адсорбции имеет большое значение для понимания механизма адсорбции. Стадией, определяющей скорость адсорбции, яв-

ляется диффузия олигомеров к поверхности адсорбента или в его поры.

В большинстве случаев адсорбция полимеров носит необратимый характер, это обусловлено относительно большим числом контактов макромолекулы с поверхностью. Однако для кремнезема в работе [6] сообщается о десорбции полимеров для того же растворителя, в котором велась адсорбция.

По многочисленным данным [6,7] известно, что величина адсорбции одного и того же полимера или олигомера из одних и тех же растворителей изменяется в широких пределах в зависимости от природы адсорбента, это обусловлено изменением ориентации макромолекул, контактирующих с поверхностью. Величина адсорбции и структура адсорбционного слоя в значительной мере определяется характером взаимодействия макромолекул с поверхностью, т.е. типом адсорбционной связи [8,9].

Целью данной работы было изучение процесса адсорбции олигомерных молекул флороглюцинфурфуrolьного модификатора (СБ-ФФ) на минеральных и полимерных частицах дисперсных систем, применяемых в строительной индустрии.

Методика и материалы. Адсорбцию флороглюцинфурфуrolьных олигомеров на частицах полимерных и минеральных дисперсий изучали с помощью УФ-спектрометра SPECORD UV в ультрафиолетовой области при $\nu = 50 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ по убыли концентраций исследуемых олигомеров в дисперсионной среде после установления адсорбционного равновесия.

В качестве адсорбентов в работе были использованы: полимер – поливинилацетат в виде поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) производства компании «Лакра» со средним размером частиц 6,79 мкм; мел МТД-2 с удельной поверхностью 8336 см²/г и средним размером частиц 3,3 мкм, цемент Оскольский ПЦ 500 Д0 с удельной поверхностью 2856 см²/г и средним размером частиц 6,8 мкм. Диаметр частиц дисперсий был измерен на лазерном анализаторе размеров частиц ANALYSETTE 22 Nano Tec plus.

Влияния флороглюцинфурфуrolьных олигомеров на поверхностное натяжение на границе «твердое тело-жидкость» оценивали косвенно, по изменению работы смачивания

$$W_{\text{см}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}} = \sigma_{\text{ж-г}} \cdot \cos\theta.$$

Были измерены поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ» ($\sigma_{\text{ж-г}}$) и краевые углы смачивания (θ) на отполированной поверхности мрамора (CaCO₃), имеющего близкий к мелу хи-

мический состав и используемый в данном случае в качестве модельной системы.

Расчет посадочной площадки, занимаемой одной молекулой олигомера, проводили по формуле:

$$S_0 = \frac{M}{\Gamma_{\infty} \cdot Na},$$

где M – молекулярная масса олигомеров, Γ_{∞} – максимальная адсорбция, кг/м², Na – число Авогадро;

Расчет толщины адсорбционного слоя проводили по формуле:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty}}{\rho},$$

где Γ_{∞} – максимальная адсорбция, кг/м², ρ – плотность адсорбата, кг/м³.

3D модели, вычисленных конформаций флороглюцинфурфуrolьного олигомера, получали с помощью программы SymApps компании BioRad Laboratories.

Основная часть. Предварительные исследования по установлению адсорбционного равновесия в полимерных и минеральных дисперсиях с модификатором спустя 20 минут, 1 час, 3 часа и 1 сутки показали, что статистически значимых изменений в ультрафиолетовом спектре дисперсионной среды после отделения центрифугированием дисперсной фазы не наблюдается. Следовательно, адсорбционное равновесие устанавливается в течение первых 20 минут.

В ходе исследований были получены изотермы адсорбции олигомерных молекул флороглюцинфурфуrolьного модификатора на поливинилацетате, меле и цементе (рис. 2).

Определить параметры адсорбции на цементе было затруднительно, что связано с химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. При смешивании цемента с водой начинаются процессы гидратации, растворения и диссоциации. Однако проанализировав многочисленные экспериментальные данные и, используя линейную полиномиальную интерполяцию функции, были получены изотермы адсорбции молекул флороглюцинфурфуrolьного модификатора и на частицах дисперсной фазы цементной суспензии.

Из рис. 2 видно, что изотермы адсорбции флороглюцинфурфуrolьных олигомеров на поверхности минеральных и полимерных частиц имеют типичный характер мономолекулярной адсорбции. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении

концентрации олигомеров кривая выходит на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения.

При этом необходимо пояснить, что поливинилацетат выбран в качестве адсорбента, в связи с тем, что поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) при создании полимерцементных материалов хорошо совмещается с цементным раствором. Коллоидную устойчивость при этом

обеспечивает адсорбированный на поверхности дисперсных частиц поливинилацетата защитный слой из молекул поливинилового спирта, препятствующий самопроизвольной коагуляции. Ацетатные группы гидрофобны и поэтому находятся внутри глобулы. Гидроксильные группы, напротив, гидрофильны и поэтому взаимодействуют с водной средой (рис. 3).

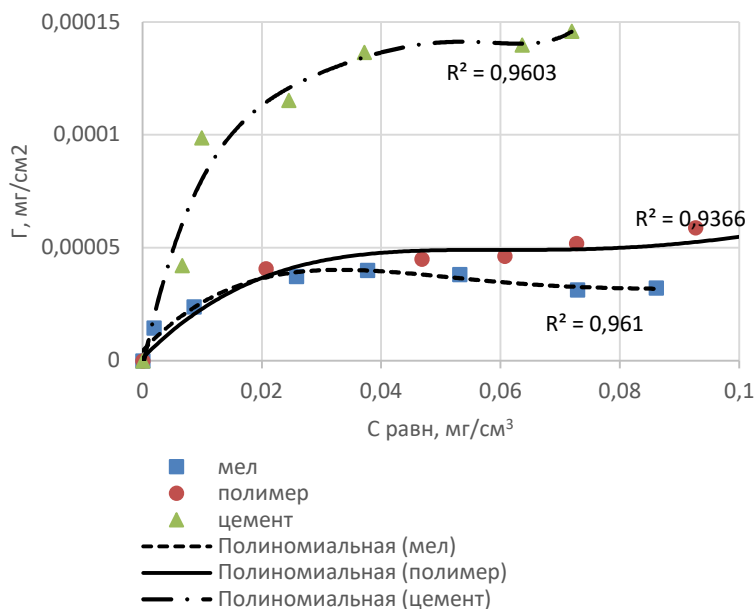


Рис. 2. Изотермы адсорбции олигомерных молекул флороглюцифурфурольного модификатора на минеральных и полимерных частицах

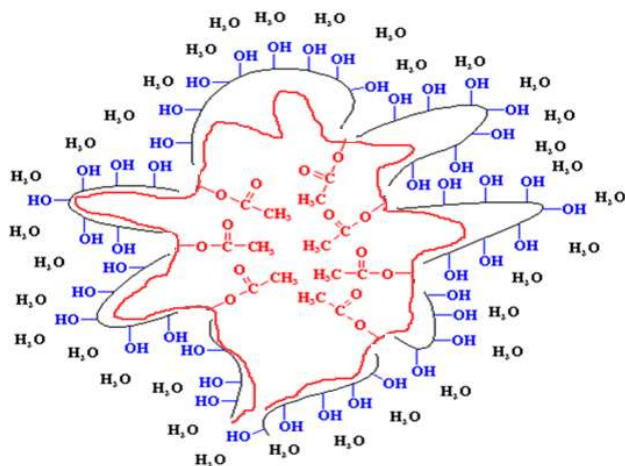


Рис. 3. Принцип действия поливинилового спирта в ПВАД

Таким образом, при адсорбции флороглюцифурфурольного модификатора на поверхности поливинилацетата, вероятней всего происходит совместная адсорбция изучаемых олигомеров с макромолекулами поливинилового спирта.

Адсорбция на меле необратима, при многократной смене растворителя сорбируется практически 80–90 % адсорбата. В отличие от адсорбции на меле, адсорбционное насыщение на поли-

мере наступает при значительно больших равновесных концентрациях добавок, а емкость адсорбционного моно слоя на полимере имеет меньшее значение, чем на меле, что свидетельствует о меньшей энергии связи «адсорбат – адсорбент». Первое связано со значительно большей удельной поверхностью мела, а второе, объясняется тем, что при значении pH=7, которое имеет полимерная дисперсия при введении олигомеров, поверхность полимера имеет менее отрицательный заряд, чем поверхность карбоната кальция. На поверхности карбоната кальция, вследствие гидролиза поверхностных соединений, могут находиться ионы HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , гидроксильные группы OH^- и молекулы H_2O . На этих центрах может проходить как физическая, так и химическая адсорбция. Эквипотенциальная точка мела соответствует pH от 5 до 6, поэтому в нейтральных и щелочных системах на поверхности мела больше отрицательных, чем положительных зарядов. Характер изотерм свидетельствует, скорее о физическом характере адсорбции.

Проведенные исследования позволили сделать расчеты некоторых параметров адсорбции, учитывая молекулярную массу флороглюцифурфурольных олигомеров 950 и плотность

1210 кг/м³ [10]. Расчет посадочной площадки, занимает одна молекула СБ-ФФ на цементе:

$$S_0 = \frac{950 \cdot 10^{-3}}{0,14 \cdot 10^{-5} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,127 \text{ нм}^2.$$

Расчет посадочной площадки, занимает одна молекула СБ-ФФ на меле:

$$S_0 = \frac{950 \cdot 10^{-3}}{0,04 \cdot 10^{-5} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 3,944 \text{ нм}^2.$$

Расчет посадочной площадки, занимает одна молекула СБ-ФФ на поливинилацетате:

$$S_0 = \frac{950 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 10^{-5} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 3,155 \text{ нм}^2.$$

Расчет толщины адсорбционного слоя молекул модификатора на цементе:

$$\delta = \frac{0,14 \cdot 10^{-5}}{1210} = 1,157 \text{ нм}.$$

Расчет толщины адсорбционного слоя на меле:

$$\delta = \frac{0,04 \cdot 10^{-5}}{1210} = 0,3306 \text{ нм}.$$

Расчет толщины адсорбционного слоя на поливинилацетате:

$$\delta = \frac{0,05 \cdot 10^{-5}}{1210} = 0,4132 \text{ нм}.$$

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что олигомерные молекулы адсорбируются на частицах различных дисперсных материалов, изменяя ориентацию по отношению к поверхности.

Влияние флороглюцинфурфуrolьного модификатора на поверхностное натяжение на границе «твердое тело – раствор» при образовании адсорбционного слоя оценивали на примере меловой дисперсии косвенно, по изменению работы смачивания. Были измерены поверхностное натяжение на границе «раствор модификатора – воздух» ($\sigma_{ж-г}$) и краевые углы смачивания (θ) на отполированной поверхности мрамора (табл.1).

Таблица 1

Влияние флороглюцинфурфуrolьных олигомеров на краевой угол смачивания CaCO_3 и поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ»

Измеряемый параметр	Концентрация суперпластификаторов, мг/см ³					
	0	0,0625	0,125	0,25	0,5	1
Угол, град	54,5	50,5	49,7	48,3	47,8	46,0
$\cos \theta$	0,5807	0,6361	0,6468	0,6652	0,6717	0,6947
$\sigma_{ж-г} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,9	71,85	71,8	71,75	71,73	71,7
$W_{см} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	41,7	45,5	46,7	47,7	48,6	49,8

Работу смачивания определяли как произведение значений краевого угла смачивания и поверхностного натяжения на границе «жидкость – газ». Поскольку поверхностное натяжение на границе «твердое тело – газ» ($\sigma_{т-г}$) оставалось постоянным, увеличение работы смачивания $W_{см}$ (рис. 2) свидетельствует о снижении поверхностного натяжения на границе «твердое тело – жидкость» ($\sigma_{т-ж}$) при введении флороглюцинфурфуrolьных олигомеров. При этом замечено, что исследуемые олигомеры в значительно бóльшей степени снижают поверхностное натяжение на границе «твердое тело – раствор», чем на границе «раствор – воздух». Снижение значения $\sigma_{т-ж}$ свидетельствует о гидрофилизации поверхности CaCO_3 . Следовательно, молекулы адсорбируются таким образом, что часть анионоактивных групп взаимодействуют с поверхностью мела, а другая часть гидрофильных анионоактивных групп ориентирована в раствор. В соответствии с литературными данными было оценено расстояние между положительно заряженными центрами, образованными атомами кальция на поверхности мела, которое составило 0,4 нм. Это

близко к расстояниям между анионными группами колец флороглюцина в молекуле СБ-ФФ.

В этом случае должен существовать непрерывный переход между фазами с различной поляризацией в направлении ее снижения. Такой схеме адсорбции соответствует большое число возможных конфигураций.

Полученные значения адсорбционных параметров и соотнесение с расчетной величиной линейной длины молекул исследуемых олигомеров, свидетельствуют о качестве молекул, свойственного полимерам – гибкости макромолекул. Вращение отдельных атомных группировок вокруг направлений валентных связей в молекулах даже небольшой длины приводит к появлению большого количества особого типа стереоизомеров, так называемых поворотных изомеров (ротамеров). Происходящее под влиянием теплового движения вращение отдельных частей молекулы реализуется без существенного изменения валентных углов и межатомных расстояний. Вариации их значений находятся в пределах 2–3 %.

На рис. 4 представлена 3D модель вычислен-

ной конформации молекулы флороглюцинфурфурольного олигомера с помощью программы SymApps.

Большое значение процесс адсорбции, а в частности, количество адсорбирующегося модификатора имеет для изучения его пластифицирующего действия, что подтверждается анализом взаимосвязи реологических, седиментационных характеристик, электрокинетического потенци-

ала и адсорбции моно- и полиминеральных систем [11–15].

При максимальном заполнении адсорбционного слоя наблюдалась наибольшая пластифицирующая способность олигомеров как для минеральных систем, при этом происходил переход от тиксотропного к ньютоновскому характеру течения по данным реологии [16], так и для полимерной дисперсии.

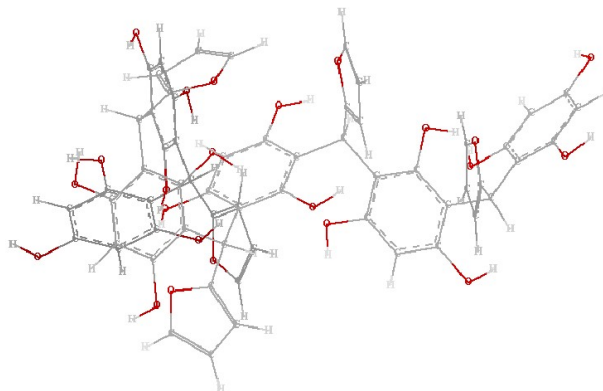


Рис. 4. Вычисленная 3-D структура молекул флороглюцинфурфурольных олигомеров

Таким образом, молекулы флороглюцинфурфурольных олигомеров адсорбируются на поверхности частиц полимерминеральных дисперсных материалов, образуя мономолекулярный слой; адсорбция на поверхности частиц обеспечивается ионным взаимодействием отрицательных оксигрупп звена флороглюцина с положительно заряженными активными центрами поверхности дисперсной фазы и дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец СБ-ФФ и поверхностью частиц. Как известно [9], агрегативная устойчивость дисперсных систем обеспечивается действием ряда факторов: электрокинетическим, адсорбционно-сольватным, энтропийным, структурно-механическим, гидродинамическим. Адсорбционно-сольватный фактор агрегативной устойчивости состоит в уменьшении поверхностного натяжения на границе «твердое тело – жидкость» в результате адсорбции олигомеров на поверхности частиц дисперсной фазы и возникновения развитых гидратных слоев, предотвращающих коагуляцию. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что адсорбционно-сольватный фактор играет существенную роль в повышении агрегативной устойчивости полимерминеральных дисперсий и пластификации дисперсных систем флороглюцинфурфурольным модификатором.

**Статья подготовлена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 104891891 CN МПК7 С 04 В 28/04, С 04 В 14/02, С 04 В 28/08. 3D printing cement-based material and preparation method thereof / заявл. 06.05.15\$ опублик. 09.15.15. URL: <https://www.google.com/patents/CN104891891A?cl=en>.
2. Ватин Н.И., Чумадова Л.И., Гончаров И.С., Зыкова В.В., Карпеня А.Н., Ким А.А., Финашенков Е.А. 3D-печать в строительстве // Строительство уникальных зданий и сооружений. ISSN 2304-6295. 2017. №1 (52). С. 27–46.
3. Ramachandran V.S. Concrete Admixtures Handbook 2nd Edition Properties, Science and Technology, 1996, pp. 1183.
4. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Ефимов К.А. Пластификатор на основе флороглюцина как разжижающая добавка для полиминеральных суспензий // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2006. № 6. С. 39–42.
5. Полуэктова В.А. Шаповалов Н.А., Бялятинская Л.Н. Адсорбция оксифенолфурфурольных олигомеров на дисперсных материалах // Фундаментальные исследования. 2012. № 11(6). С. 1470–1474.
6. Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров. Киев : Наукова думка, 1972, 196 с.
7. Власова Н.Н. Адсорбция биогенных аминов на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68, № 3. С. 421–423.

8. Косухин М.М., Шаповалов Н. А. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов // Бетон и железобетон. 2006. №3. С. 25–27.

9. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии : учеб. для вузов. 3-е изд., исправл. СПб. : Химия, 1995. 400 с.

10. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kosukhin M.M., Slusar A.A. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphe-nol Oligomers // Advances in Natural and Applied Sciences. 2014. Т. 8. № 5. С. 373–379.

11. Слюсарь А.А., Здоренко Н.М., Горобец А.В. О влиянии комплексной разжижающей добавки на коллоидно-химические свойства суспензий каолина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2008. № 4. С. 89–90.

12. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. Влияние олигомерных электролитов на аг-

регативную устойчивость и реологические свойства водных минеральных суспензий // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 384–390.

13. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Complex diluting additives for kaoline suspensions // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1473–1477.

14. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Influence of complex additives on electrosuperficial properties of kaolin suspensions // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1478–1482.

15. Shapovalov N.A., Slyusar O.A., Skuryatina E.Y. Additive for kaolin suspensions on the basis of production wastes // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 5. С. 12341–12352.

16. Слюсарь А.А., Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфурольных олигомеров // Строительные материалы. 2008. №7. С.42–43.

Информация об авторах

Полуэктова Валентина Анатольевна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

E-mail: val.po@bk.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

Кожанова Елизавета Петровна, студент 3 курса кафедры теоретической и прикладной химии.

E-mail: elizzinchenko@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

Кудина Анастасия Евгеньевна, студент 4 курса кафедры теоретической и прикладной химии.

E-mail: nutakudina2012@ya.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

Поступила в августе 2017 г.

© Полуэктова В.А., Кожанова Е.П., Кудина А.Е., 2017

Poluektova V.A., Kozhanova E.P., Kudina A.E. PHLOROFURFUROL OLIGOMERS ADSORPTION ON POLYMERMINERAL DISPERSIONS SURFACE

The oligomers adsorption on the surface of solid body particles determines the peculiarities of the boundary layer that allow to influence the size of the dispersion phase particles, aggregative stability and dispersion systems plastification. The work presents some of the adsorption parameters of phlorofurfurol oligomers on the following adsorbents: chalk, cement and polyvinyl acetate. It has been stated that oligomer molecules are adsorbed on the surface of polymermineral dispersion materials, forming a monomolecular layer; the molecular orientation towards the surface is changed during the adsorption on the particles of different dispersion materials. It has been proved that the adsorption-solvate factor is of great importance for stability improving of the polymermineral dispersions and plastification of dispersion systems by the phlorofurfurol modifier. It has been determined that the adsorption on the particles surface is provided by ion interaction between the negative oxy groups of the phloroglucinol unit and the positively charged active centers of the dispersion phase surface and dispersion forces of the interaction between the system of the oligomer aromatic rings and the particles surface.

Keywords: adsorption, phlorofurfurol oligomers, polymermineral dispersions, system plastification, adsorption-solvate factor

Information about the authors

Poluektova Valentina Anatolyevna, Ph.D., Assistant professor.

E-mail: val.po@bk.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Kozhanova Elizaveta Petrovna, student.

E-mail: elizzinchenko@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Kudina Anastasiya Evgenevna, student.

E-mail: nutakudina2012@ya.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in August 2017

© Poluektova V.A., Kozhanova E.P., Kudina A.E., 2017