

УДК 678.674:541.183

**АДСОРБЦИЯ ПОЛИЭФИРА И ЕГО ФРАКЦИЙ НА ДВУОКИСИ
ТИТАНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ**

E. P. Богомолова, A. A. Трапезников, B. H. Федотов

Адсорбция полимеров и олигомеров на наполнителях и пигментах играет большую роль в формировании структуры и свойств многих систем. Исследование адсорбции полимерных веществ проводилось в ряде работ, однако интервал исследованных концентраций был сравнительно ограниченным, так же как и содержание твердой фазы (наполнителя) было малым, определяющим образование легко подвижной суспензии, перемешиваемой взбалтыванием. Взгляды на характер адсорбции полимеров у разных авторов не совпадают. Одни считают, что адсорбция мономолекулярна и цепь при этом ориентируется плоско, другие — что молекулы полимеров адсорбируются в виде клубков или агрегатов и в этом случае величина адсорбции сильно повышена по сравнению с мономолекулярной при плоской ориентации.

В данной работе была исследована адсорбция полиэфира, в качестве которого была взята пентафталевая смола и ее фракции, из уайт-спирита в широких интервалах концентрации на двуокиси титана рутильной модификации. Опыты по адсорбции были проведены при высоком содержании твердой фазы (адсорбента) в условиях сильного механического воздействия на пастообразную систему. Для измерений концентрации полиэфира в растворе был применен метод монослоев, очень удобный в случае полимеров, растекающихся на поверхности воды. Он имеет ряд преимуществ перед другими методами (весовым, интерферометрическим, турбодиметрическим), так как на основании изотерм двухмерное давление — площадь ($F - a$) можно судить о соответствии вещества, остающегося в растворе после адсорбции, взятому веществу (до адсорбции). Другие методы обычно не дают таких сведений.

На изотермах $F - a$ важны два параметра: площадь, получаемая при экстраполяции наиболее крутого участка изотермы, характеризующая поперечный размер молекулы, и давление разрушения, которое определяется как силами когезии между молекулами монослоя, так и силами их адгезии к подложке. Из рис. 1 видно, что изотерма $F - a$ для полиэфира, остающегося в концентрированном растворе после адсорбции, почти не отличается от изотермы, свойственной исходному раствору смолы, в то время как монослой полиэфира, остающегося в разбавленных растворах после адсорбции, имеет пониженное двухмерное давление разрушения и повышенную экстраполированную площадь. Полученные результаты означают, во-первых, что данный полиэфир неоднороден по своему составу и, очевидно, содержит фракции, отличающиеся по количеству полярных групп и модифицирующих остатков жирных кислот, и, во-вторых, что происходит избирательная адсорбция некоторых компонентов полиэфира, особенно интенсивно выраженная в разбавленных растворах. В связи с этим исходная смола была подвергнута фракционированию.

В литературе имеется несколько работ по исследованию структуры полиэфиров [1—4]. Для выделения фракций чаще всего применяют соответствующие растворители и осадители, но этот метод является крайне трудоемким.

Метод, предложенный в [5] и использованный в данной работе, сравнительно прост, хотя он и не приводит, вероятно, точно к тем же фракциям, которые могли бы быть получены путем переосаждения из растворителей. Он заключается в выделении ряда фаз полиэфира из раствора

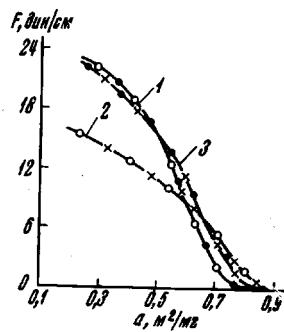


Рис. 1

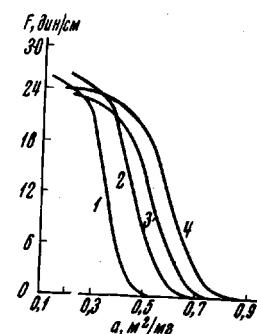


Рис. 2

Рис. 1. Кривые $F - a$ для исходной смолы (1); центрифугата пасты после адсорбции из разбавленных растворов при $c_{\text{нач}} = 3,0$ (○) и $5,04 \text{ г} / 100 \text{ мл}$ (×) (2); центрифугата пасты после адсорбции из концентрированных растворов при $c_{\text{нач}} = 13,9$ (●) и $25 \text{ г} / 100 \text{ мл}$ (×) (3)

Рис. 2. Кривые $F - a$ для фракций смолы, выделенных при различных температурах: 1 — -12° ; 2 — -20° ; 3 — -65° ; 4 — раствор при -65°

в ацетоне при ступенчатом снижении температуры от 4 до -65° . При каждой выбранной температуре устанавливается некоторое равновесие. Выпавшую в осадок нерастворимую фракцию отделяют, и процедуру повторяют при следующей температуре. Таким образом можно выделить 5—6 фракций.

Экспериментальная часть

Фракционированию подвергали полиэфир (смола ПФЛ-64, жирность 60% *), модифицированный льняным маслом. По предварительным исследованиям смола практически не содержала свободного фталевого ангидрида. Следы воды удаляли под вакуумом. Кислотное число было $8,8 \text{ мг КОН} / 1 \text{ г смолы}$, число омыления — 318. Средний молекулярный вес, определенный криоскопически, ~ 1800 .

Фазовое разделение проводили при 4 , -12 , -20 , -30 , -65° . Применяли 10%-ные весы растворов в ацетоне; охлаждение проводили смесью спирта с твердой углекислотой. Для достижения равновесия в двухфазной системе ее выдерживали после охлаждения при заданной температуре 2—4 часа. Выделившуюся (нерастворимую), более вязкую (нижнюю) фазу быстро сливали сифоном. После восстановления соотношения между оставшимися в растворе полиэфиром и ацетоном, равного $1 : 10$, путем выпаривания избытка ацетона под вакуумом, всю описанную процедуру повторяли при следующей выбранной температуре. Затем из каждой фракции под вакуумом удаляли ацетон. Вязкость фракций, осажденных при более низких температурах, последовательно убывала. Фракция, выделенная при -12° , очень вязкая; фракция, растворимая при -65° , имеет вязкость порядка 10 пуз. Все фракции во избежание окисления хранили без доступа воздуха, так как окислительная полимеризация может быстро привести к желатинизации смолы, особенно для фракции, выделенной при -12° . В табл. 1 приведено процентное соотношение фракций.

Кислотные числа фракций II—V практически совпадают с таковыми исходной смолы. Последняя (VI) фракция имеет кислотное число 25.

Исходная смола и фракции были исследованы по методу монослоев [6]. На рис. 2 показаны полученные изотермы $F - a$. Фракции характеризуются закономерно смещающимися изотермами и для крайних фракций экстраполированные площади отличаются примерно в два раза. При давлениях разрушения монослоя изотермы сбли-

* В [6] смоле ПФЛ-64 приписана ошибочно жирность 70%, вместо 60%.

жаются, но различия между ними все же остаются. Фракции, выпадающие при более высоких температурах, имеют наименьшие предельные площади и наибольшие давления разрушения. Вероятно, молекулы смолы этих фракций имеют наиболее компактную структуру и обладают достаточно высокой когезией. Поскольку они являются наименее растворимыми, можно предполагать, что они имеют наибольший молекулярный вес.

Полученные фракции были применены для приготовления паст в очищенном (пепретированном) уайт-спирите (фракция при $80^\circ / 32 \text{ мл}$) при объемном содержании твер-

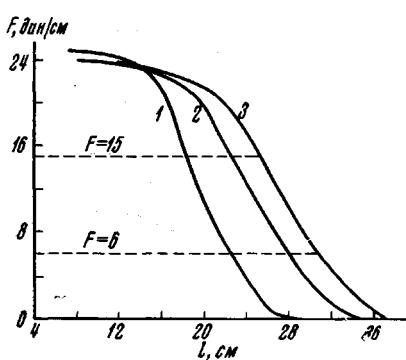


Рис. 3

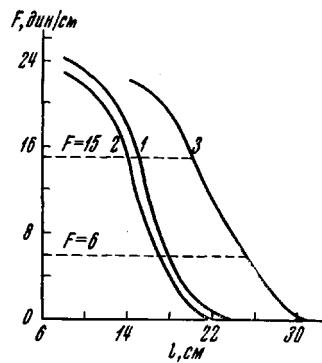


Рис. 4

Рис. 3. Калибровочные кривые $F - l$ для разных фракций смолы:

1 — фракция II; $c = 0,24 \text{ г}/100 \text{ мл}$; число капель $n = 7$; 2 — фракция III; $c = 0,41 \text{ г}/100 \text{ мл}$; $n = 4$; 3 — фракция V; $c = 0,54 \text{ г}/100 \text{ мл}$; $n = 3$

Рис. 4. Кривые $F - l$ для центрифугатов паст с фракциями смолы II (1); III (2); V (3)

дой фазы (TiO_2) 27,5%. Двукись титана была рутильной модификации производства Сумского завода с поверхностью, обработанной неорганическими солями. Пасты, полученные перетиранием в планетарной краскортерке, центрифугировали и отбирали пробу из раствора для определения концентрации смолы по методу монослоев, как описано в [7], и для сравнения по весовому методу. По изменению концентрации вычисляли адсорбцию.

На рис. 3 приведены калибровочные кривые $F - l$ для некоторых фракций*; на рис. 4 — кривые в таких же координатах для центрифугатов паст, приготовленных при применении этих функций, по которым рассчитывали конечную концентрацию растворов ($c_{\text{кон}}$) после адсорбции.

Таблица 1

Температура выделения фракций и их содержание в исходной смоле

Фракция	Температура, $^\circ\text{C}$	Соотношение фракций, вес. %	Фракция	Температура, $^\circ\text{C}$	Соотношение фракций, вес. %
I *	+4	—	IV	-30	14
II	-12	28	V	-65	20
III	-20	10	VI	Растворимая при -65	28

* Не была получена, так как, вероятно, данная смола не содержит этой фракции.

Для сравнения данных по адсорбции, кроме метода монослоев, мы применили также весовой метод, который находит довольно широкое применение при изучении адсорбции смол на пигментах [8—10]. Как показано в [9], этот метод (как и интерферометрический) в интервале концентраций смолы выше 10% дает неточные данные. В связи с этим приведен-

* Согласно [7] из кривых 1—3 при разных числах капель раствора и при разных F вычисляются соответствующие константы B , используемые далее для расчета концентраций растворов после адсорбции. Расчет $B_{\text{ср}}$ проводился по нескольким подобным кривым для каждой фракции.

ные ниже результаты (табл. 2) представляют особый интерес, так как они разъясняют возможные причины неточности весового метода и показывают, что при надлежащих условиях результаты могут быть правильными, но при этом метод оказывается крайне трудоемким и неудобным.

При применении весового метода отбирали объем раствора 2—2,5 мл и затем при 80—130° удаляли уайт-спирит. Оказалось, что при наиболее

Таблица 2

Конечные концентрации растворов и величины адсорбции, найденные по двум методам

Адсорбат	$c_{\text{нач}}$, г/100 мл	$c_{\text{кон}}$, г/100 мл		Δc , г/100 мл		A , мг/г	
		метод					
		монослой	весовой	монослой	весовой	монослой	весовой
Исходная смола	8,21	5,15	5,00	3,06	3,21	18,5	19,5
Фракция II	8,03	4,80	4,53	3,23	3,50	19,5	18,5
	20,8	16,50	16,10	4,30	4,70	26,0	28,1
Фракция III	8,08	5,05	5,06	3,03	3,02	18,4	18,4
	20,60	18,0	17,30	2,60	3,30	16,0	19,8
	27,80	23,50	24,20	4,30	3,60	23,3	22,0
Фракция V	7,90	5,60	5,80	2,30	2,10	13,8	12,7
	28,50	24,60	24,90	3,90	3,60	22,3	21,6

Таблица 3

Изменение веса в процессе сушки для фракции III
($c_{\text{нач}} = 27,8$ г/100 мл)

Температура сушки, °С	Время, сутки	Изменение веса	$c_{\text{кон}}$, г/100 мл	Δc , г/100 мл	A , мг/г
80	1	12,2748	26	1,8	10,8
	2	12,2722			
	3	12,2715			
	4—7	12,2719			
110	8	12,2712			
	9	12,2710			
	10—14	12,2696			
	15—19	12,2685			
130	20	12,2684	25,8	2,0	12,0
	21—25	12,2672			
	26—30	12,2662			
	31—35	12,2661			
	35—55	12,2635			
	55—65	12,2633			

* Эта величина A близка к величине 23,3 мг/г, полученной по методу монослойев.

высоких концентрациях раствора (при $c_{\text{нач}} = 10$ г / 100 мл) удаление растворителя идет очень медленно, и постоянство веса достигается в течение 1,5 месяцев. В случае неполного удаления уайт-спирита значения конечных концентраций растворов получаются повышенными, а адсорбция — пониженной, что видно из табл. 3 на примере фракции III.

Из данных табл. 3 видно, что кажущееся постоянство веса, достигнутое в процессе сушки при 80°, может привести к мнению о полном удалении растворителя уже через 3—7 суток. Принятые в этом случае данные об адсорбции были бы сильно заниженными. Дальнейшая очень длитель-

ная сушка при более высоких температурах показывает, что величина вычисляемой адсорбции непрерывно повышается. По сравнению с этим методом метод монослоев позволяет гораздо быстрее получить достаточно надежные значения $c_{\text{коп}}$ (табл. 2), практически совпадающие с наибольшими величинами по весовому методу.

На рис. 5 приведены изотермы адсорбции для исходной смолы ПФЛ-64 и для ее фракций, относящиеся к широкому интервалу равновесных концентраций. Видно, что адсорбция, измеренная как по методу монослоев, так и по весовому методу (вычисленная по значениям концентраций, относящимся к большим временам сушки) во всех случаях растет с ростом концентрации раствора. Интересно, что на изотермах имеется достаточно длинная область до $c_{\text{равн}} \approx 100 \text{ г/л}$, в которой адсорбция постоянна и, согласно [7], мономолекулярна. При дальнейшем повышении концентрации раствора адсорбция несколько повышается, причем повышение начинается тем позже, чем более растворима фракция смолы, т. е. чем ниже температура выделения фракции из раствора. Вместе с тем уменьшается и абсолютная величина адсорбции не только при высоких концентрациях раствора.

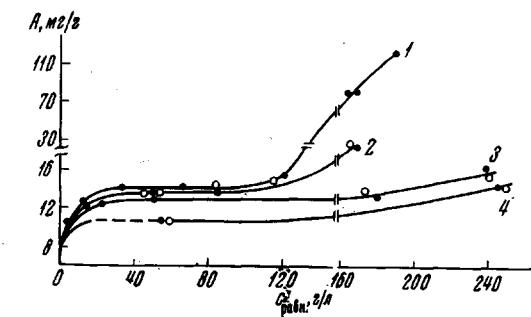


Рис. 5. Изотермы адсорбции для: 1 — исходной смолы; 2 — фракции II; 3 — фракции III; 4 — фракции V. Тёмные точки — метод монослоев; светлые — весовой метод

ра, но и в первой области мономолекулярной адсорбции. Это показывает, что при переходе к более растворимым фракциям средняя толщина монослоя уменьшается, т. е. в этих случаях молекулы являются более «тонкими» в развернутом состоянии, возможно, содержащими меньше модифицирующих остатков жирной кислоты или имеющими иное, менее компактное строение.

Из вида изотермы $F-a$ для фракции II (рис. 2) следует, что эта фракция содержит наиболее компактные молекулы. Из сравнения адсорбции исходной смолы и фракции II можно заключить, что адсорбция исходной смолы на TiO_2 близка к адсорбции фракции II и что среди различных фракций в растворе исходной смолы преимущественно адсорбируются фракции с наиболее компактно построенными молекулами. Эту избирательность адсорбции более компактных молекул фракций смол можно объяснить их наименьшей растворимостью в уайт-спирите и способностью к более сильной экранировке поверхности двуокиси титана, приводящей к более сильному снижению свободной поверхностной энергии частиц пигмента. Можно отметить, что, согласно рис. 2, двухмерное давление выживания монослоя с поверхности воды у фракций II и III, IV выше и соответственно их адгезия к подложке также выше, чем у двух других, более растворимых фракций. Избирательность адсорбции более компактных фракций согласуется и с данными рис. 1, согласно которому после преимущественного извлечения «компактной» фракции из низкоконцентрированного раствора изотерма оставшейся в растворе части смолы соответствует более пологой изотерме низкотемпературной фракции смолы, т. е. более сильно развернутым молекулам. Адсорбция из концентрированного раствора, хотя и приводит к обеднению раствора высокотемпературной фракцией, содержащей компактные молекулы, но в столь незначительной степени, что это почти не отражается на положении изотермы (в растворе имеется большой избыток этой фракции). Этот результат показывает также, что адсорбция из растворов наиболее высоких концентраций всегда может приводить к отбору наиболее «компактных» фракций, возможно,

образующих наиболее толстые слои, которые количественно соответствуют наибольшей адсорбции. В связи с этим рассмотрение возможного строения адсорбционных слоев при наиболее высоких концентрациях раствора представляет большой интерес не только с точки зрения выяснения механизма адсорбции, но и механизма стабилизации паст и их реологических свойств.

По-видимому, повышение адсорбции при наиболее высоких концентрациях раствора можно объяснить несколькими причинами: во-первых, только что рассмотренным механизмом избирательной адсорбции наиболее компактно и наиболее «толсто» адсорбирующихся фракций; во-вторых, закреплением некоторых молекул на поверхности TiO_2 концами или только некоторой средней частью молекулы, с торчащей в глубь раствора остальной частью молекулы, что согласовывалось бы с механизмом, рассмотренным в [11]. В этом случае слой будет, по-существу, также мономолекулярным, но с вертикально, а не с плоскоориентированными на поверхности молекулами полимера, при этом торчащие части молекулы должны как-то закручиваться и не быть строго выпрямленными. В-третьих, повышение адсорбции может быть связано с налипанием агрегатов молекул смол, образующихся при высоких концентрациях смолы в растворе [12, 13], что видно из рис. 5 по повышению адсорбции в пять раз, по сравнению с расчетной мономолекулярной. В-четвертых, можно допустить, что при высоких концентрациях смолы диспергирование частиц TiO_2 идет сильнее, т. е. идет дополнительная пептизация частиц TiO_2 , в результате чего суммарная поверхность адсорбента несколько повышается. В этом случае суммарное поглощение адсорбтива также повысились бы, хотя адсорбционный слой мог оставаться мономолекулярным, однако увеличение адсорбции вряд ли могло бы быть очень сильным.

Выводы о строении молекул различных фракций, сделанные на основании исследований монослоев, согласуются с представлениями в [5] о том, что высокотемпературные фракции построены из компактных перекрестно связанных молекул, а низкотемпературные — из более открытых, линейных молекул.

Выводы

1. Исследована адсорбция полизэфира (пентафталевой смолы) и его фракций в уайт-спирите (в интервале исходных концентраций полизэфира 8—28 г / 100 мл) на рутиле, проводившаяся в условиях диспергирования паст при высоком содержании пигmenta. Сопоставлены результаты адсорбции, полученные методом монослоев и весовым методом.

2. Установлено, что в интервале малых концентраций растворов (как исходного полизэфира, так и его фракций) адсорбция мономолекулярна и соответствует плоской ориентации молекул полизэфира; в интервале высоких концентраций адсорбция возрастает до пятикратной (для высших фракций), что объясняено или налипанием агрегатов, или прикреплением молекул к поверхности только частью, с ориентацией остальной части в растворе.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. I. P. Helme, G. Bosshard, J. Rouzier, J. Appl. Chem., 15, 103, 1965.
2. R. Wilson, A. H. Robson, Offic. Digest, 27, 111, 1955.
3. A. R. H. Tawn, J. Oil and Colour Chemists Assoc., 39, 223, 1956.
4. R. A. Brett, J. Oil and Colour Chemists Assoc., 41, 428, 1958.
5. A. I. Seavell, J. Oil and Colour Chemists Assoc., 42, 319, 1959.
6. Е. П. Щипанова, А. А. Трапезников, В. А. Огарев, Коллоидн. ж., 29, 872, 1967.
7. Е. П. Богомолова, Диссертация, 1969.
8. V. T. Crowth, M. A. Malati, Disc. Faraday Soc., 42, 301, 1966.

-
9. H. Schütte, Plaste und Kautsuk, 11, 248, 1964.
 10. J. E. Iucc, A. A. Robertson, J. Polymer Sci., 51, 317, 1961.
 11. W. Heller, T. L. Pigh, J. Polymer Sci., 47, 203, 1960.
 12. E. G. Bobalek, C. C. Lee, E. R. Moro, Offic. Digest, 447, 416, 1962.
 13. A. A. Трапезников, Г. Г. Петражик, Коллодин. ж., 27, 453, 1965.
-

ABSORPTION OF THE POLYESTER AND ITS FRACTIONS ON TiO_2 IN WIDE RANGE OF CONCENTRATIONS

E. P. Bogomolova, A. A. Trapeznikov, V. N. Fedotov

Summary

Phase separation of the resin PPh has been carried out at low temperatures from acetone solution. At condition of dispergation of the paste at high volume content of the pigment (27,5%) sorption of the resin has been studied from white-spirit solution up to high resin concentrations (8–28 g/100 ml). Adsorption have been measured using monolayer and weight techniques. The advantages of the former have been shown. Adsorption is increased in the region of high concentrations of the initial resin or its fractions.
