УДК 544.7

АДСОРБЦИЯ ОКСИФЕНОЛФУРФУРОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ

[1]Полуэктова В.А., [1]Шаповалов Н.А., [2]Балятинская Л.Н.

[1]ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: val.po@bk.ru;

[2]ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Белгород, e-mail: Info@bsu.edu.ru

Адсорбция олигомеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, это позволяет целенаправленно влиять на реологические свойства высококонцентрированных суспензий, размер агрегатов частиц дисперсной фазы и пластификацию дисперсных систем. Определены параметры адсорбции оксифенолфурфурольных олигомеров на следующих адсорбентах: мел ($CaCO_3$), глинозем (γ–Al_2O_3) и кремнезем (SiO_2), которые использовали в качестве модельных систем. Предложены наиболее возможные схемы адсорбции фрагментов флороглюцинфурфурольных олигомеров на поверхности мела ($CaCO_3$). Установлено, что молекулы оксифенолфурфурольных олигомеров адсорбируются на поверхности частиц дисперсных материалов, образуя мономолекулярный слой; адсорбция на поверхности частиц обеспечивается ионным взаимодействием отрицательных оксигрупп звена флороглюцина и резорцина с положительно заряженными активными центрами поверхности дисперсной фазы и дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец олигомеров и поверхностью частиц.

Ключевые слова: адсорбция, модификаторы, оксифенолфурфурольные олигомеры, пластификация систем

ADSORPTION OF OXYPHENOLFURFURAL OLIGOMERS ON DISPERSED SUBSTANCES

[1]Poluektova V.A., [1]Shapovalov N.A., [2]Balyatinskaya L.N.

[1]Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: val.po@bk.ru;

[2]Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: Info@bsu.edu.ru

Adsorption of oligomers on solid surface determines particular qualities of boundary layer structure, it allows to influence on rheological behavior of highly-concentrated suspensions purposefully, size of dispersion phase particle aggregates. The characteristics of oxyphenolfurfural oligomers adsorption are determined on the following adsorbents: chalk ($CaCO_3$), alumina (γ–Al_2O_3), and silica (SiO_2), which were used as model systems. The authors offer most probable schemes of phloroglucinefurfural oligomer fragments adsorption on chalk surface ($CaCO_3$). It is stated that molecules of oxyphenolfurfural oligomers are adsorbed on the surface of dispersed substances particles building a unimolecular film; adsorption on the particles surface is provided by ionic interaction of negative oxy groups of phloroglucine and resorcin unit with positively charged active center of dispersion phase surface and dispersion forces of interaction between the system of oligomers aromatic rings and particle surface.

Keywords: adsorption, modifiers, oxyphenolfurfural oligomers, system plasticization

В строительной индустрии для регулирования процессов структурообразования и реологических свойств концентрированных минеральных суспензий применяют химические модификаторы, позволяющие целенаправленно влиять на свойства границы раздела фаз «твердое тело–жидкость», и, как следствие, изменять подвижность сырьевых смесей и свойства готовых изделий [4]. Синтез новых добавок и дальнейшие исследования в этой области позволят расширить коллоидно-химические представления о механизме пластифицирующего действия модификаторов.

Ранее синтезированы пластифицирующие добавки на основе оксифенолфурфурольных олигомеров, исследовано их влияние на реологические свойства цементных смесей и бетонов [8]. Как показали исследования, наибольшей пластифицирующей способностью обладают олигомеры, полученные поликонденсацией фурфурола с флороглюцином (СБ-ФФ) и фурфурола с кубовыми остатками резорцина (СБ-5). Строение элементарных звеньев модификаторов представлено на рис. 1.

Адсорбция олигомеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, это позволяет целенаправленно влиять на реологические свойства высококонцентрированных суспензий, размер агрегатов частиц дисперсной фазы и пластификацию дисперсных систем. Скорость установления адсорбции имеет большое значение для понимания механизма адсорбции. Стадией, определяющей скорость адсорбции, является диффузия олигомеров к поверхности адсорбента или в его поры.

Адсорбцию оксифенолфурфурольных олигомеров на дисперсных материалах изучали с помощью УФ-спектрометра SPECORD UV в ультрафиолетовой области при $\nu = 50 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ по убыли концентраций исследуемых олигомеров в дисперсионной среде после установления адсорбционного

равновесия. Предварительные исследования показали, что адсорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких минут.

В большинстве случаев адсорбция полимеров носит необратимый характер, это обусловлено относительно большим числом контактов макромолекулы с поверхностью. Однако для кремнезема в работе [3] сообщается о десорбции полимеров для того же растворителя, в котором велась адсорбция.

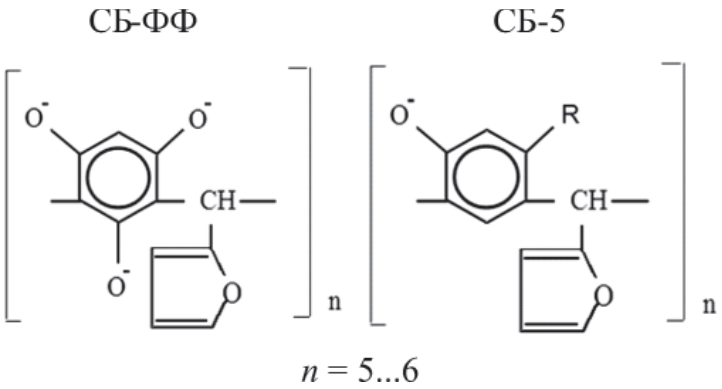

Рис. 1. Строение элементарных звеньев молекул оксифенолфурфурольных олигомеров

По многочисленным экспериментальным данным [3, 1] можно сделать вывод о том, что величина адсорбции одного и того же полимера из одних и тех же растворителей изменяется в широких пределах в зависимости от природы адсорбента, это обусловлено изменением ориентации контактирующих с поверхностью макромолекул. Величина адсорбции и структура адсорбционного полимерного слоя в значительной мере определяется характером взаимодействия макромолекул с поверхностью, т.е. типом адсорбционной связи [2].

Определить параметры адсорбции оксифенолфурфурольных олигомеров на цементе затруднительно, что связано с химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. При смешивании цемента с водой начинаются процессы гидратации, растворения и диссоциации, поэтому в качестве адсорбентов использовали мел ($CaCO_3$), глинозем (γ–Al_2O_3) и кремнезем (SiO_2) с удельной поверхностью 1750, 379 и 240 м^2/кг соответственно. Выбор данных объектов был обусловлен достаточной однозначностью химического и дисперсного состава, отсутствием заметных гидратационных процессов, а также тем, что они входят в состав промышленных дисперсий.

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.

Влияния оксифенолфурфурольных модификаторов на поверхностное натяжение на границе «твердое тело – раствор» при образовании адсорбционного слоя олигомерных молекул на поверхности гидрофильных частиц мела оценивали косвенно, по изменению работы смачивания $W_{см} = \sigma_{т\text{-}г} - \sigma_{т\text{-}ж} = \sigma_{ж\text{-}г}\cdot\cos\theta$. Были измерены поверхностное натяжение на границе «раствор модификатора – воздух» ($\sigma_{т\text{-}г}$) и краевые углы смачивания (θ) на отполированной поверхности мрамора ($CaCO_3$), имеющего близкий к мелу химический состав и используемый в данном случае в качестве модельной системы (таблица).

Работу смачивания определяли как произведение значений краевого угла смачивания и поверхностного натяжения на границе «раствор – воздух». Поскольку поверхностное натяжение на границе «твердое тело – газ» ($\sigma_{т\text{-}г}$) оставалось постоянным, увеличение работы смачивания $W_{см}$ (рис. 2) свидетельствует о снижении поверхностного натяжения на границе «твердое тело – раствор» ($\sigma_{т\text{-}ж}$) при введении оксифенолфурфурольных олигомеров.

Модификаторы при концентрациях в дисперсионной среде, при которых наблюдается наиболее интенсивное снижение реологических параметров и повышение агрегативной устойчивости [7], в значительно большей степени снижают поверхностное натяжение на границе «твердое тело – раствор», чем на границе «раствор – воздух». Снижение значения $\sigma_{т\text{-}ж}$ свидетельствует о гидрофилизации поверхности $CaCO_3$. Наиболее интенсивно $\sigma_{т\text{-}ж}$ уменьша-

ется при введении СБ-ФФ, это объясняется тем, что увеличение числа оксигрупп в мономерах дает олигомер, в большей степени гидрофилизирующий поверхность.

Исследовали процессы адсорбции модификаторов на поверхности дисперсной фазы. Изотермы адсорбции оксифенолфурфурольных олигомеров на меле, кремнеземе и глиноземе имеют типичный характер мономолекулярной адсорбции и при увеличении концентрации выходят на плато (рис. 3).

Влияние оксифенолфурфурольных олигомеров на краевой угол смачивания СаСОз и поверхностное натяжение на границе «раствор – воздух»

Виды олигомеров	Измеряемый параметр	Концентрация суперпластификаторов, кг/м^3					
		0	0,0625	0,125	0,25	0,5	1
СБ-ФФ	Угол, град	54,5	50,5	49,7	48,3	47,8	46,0
	cos θ	0,5807	0,6361	0,6468	0,6652	0,6717	0,6947
	$\sigma_{ж\text{-}г}\cdot10^3$, Дж/м^2	71,9	71,85	71,8	71,75	71,73	71,7
СБ-5	Угол, град	54,5	52,5	50,5	49	48,5	47,5
	cos θ	0,5807	0,6088	0,6157	0,6428	0,6626	0,6756
	$\sigma_{ж\text{-}г}\cdot10^3$, Дж/м^2	71,9	71,7	71,6	71,3	71,2	70,5

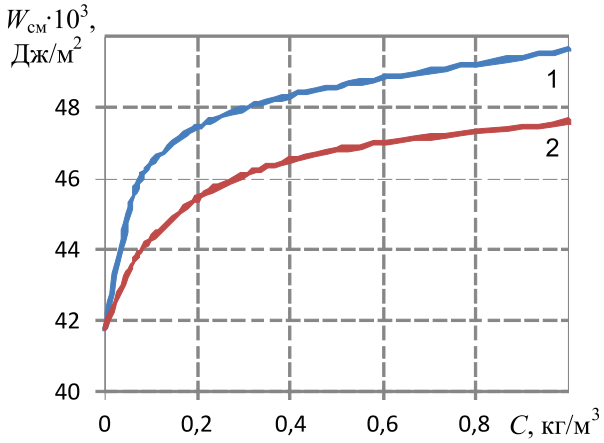

Рис. 2. Влияние концентрации оксифенолфурфурольных олигомеров на работу смачивания $CaCO_3$ (мрамор): 1 – СБ-ФФ; 2 – СБ-5

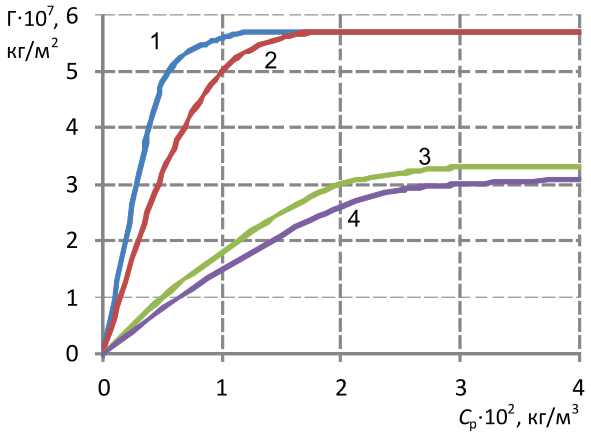

Рис. 3. Изотермы адсорбции: 1 – СБ-ФФ на меле; 2 – СБ-5 на меле; 3 – СБ-ФФ на γ-Al_2O_3; 4 – СБ-5 на γ-Al_2O_3

Насыщение монослоя олигомерами СБ-ФФ на меле наступает при меньших концентрациях модификатора в растворе близких $1\cdot10^{-2}$ кг/м^3 по сравнению с олигомерами СБ-5, что обусловлено бóльшим числом оксигрупп в элементарном звене олигомера.

Для молекул СБ-ФФ посадочная площадка на меле составляет 2,87 нм^2, в пересчете на элементарное звено молекулы значение $S_0 \approx 0{,}57$ нм^2. Толщина адсорбционного слоя $\delta \approx 0{,}60$ нм. Учитывая, что полученные олигомеры являются анионактивными веществами, было сделано предположение о возможности их адсорбции на положительно заряженных адсорбционных центрах поверхности. 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 резорцина и флороглюцина молекул СБ-5 и СБ-ФФ.

В исследованном диапазоне концентраций олигомеров наблюдается гидрофилизация поверхности, что подтверждается уменьшением поверхностного натяжения на границе твердое тело – жидкость и краевого угла смачивания. Этому должно отвечать такое расположение молекул, при котором происходит взаимодействие части анионактивных групп с поверхностью мела, а часть гидрофильных анионактивных групп ориентирована в раствор. В этом случае должен существовать непрерывный переход между фазами с различной поляризацией в направлении ее снижения. Такой схеме адсорбции соответствует большое число возможных конфигураций. С учетом экспериментальных значений посадочных площадок, длин связей и валентных углов предложены наиболее возможные схемы адсорбции олигомеров (рис. 4).

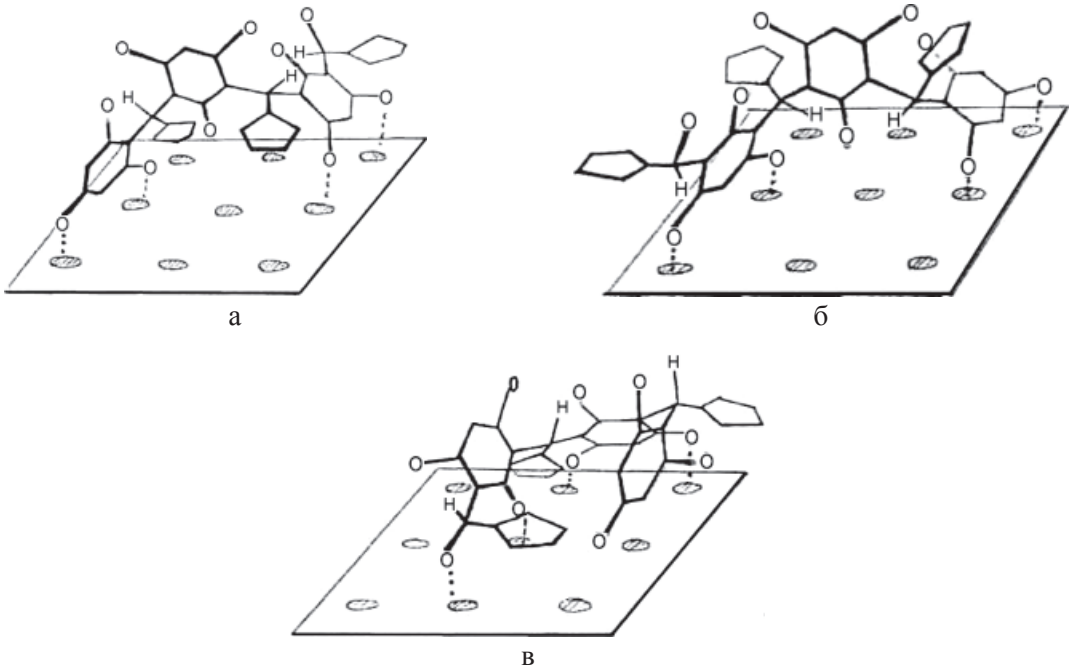

Рис. 4. Схемы адсорбции фрагментов молекул СБ-ФФ на поверхности мела ($CaCO_3$)

Изотермы адсорбции СБ-ФФ и СБ-5 на γ-Al_2O_3 представлены на предыдущем рис. 3. Из рисунка видно, что адсорбция имеет мономолекулярный характер, как и на меле. Однако адсорбция на γ-Al_2O_3 отличается от таковой на $CaCO_3$. Насыщение поверхности адсорбента молекулами добавок происходит при бóльших равновесных концентрациях в растворе, что свидетельствует о меньшей энергии связи «адсорбат – адсорбент». Характер изотерм свидетельствует скорее о физическом характере адсорбции. Многократная отмывка суспензии растворителем с таким же значением pH приводит практически к десорбции более 90 % адсорбированного вещества.

Расчет площади поверхности адсорбента (γ-Al_2O_3), приходящейся на одну молекулу СБ-ФФ, показал, что она составляет ≈ 5 нм^2, что больше, чем на поверхности мела (2,87 нм^2). Это можно объяснить тем, что анионы добавок отталкиваются и располагаются в адсорбционном слое на некотором удалении друг от друга.

Характер адсорбции добавок на кремнеземе сходен с таковым на глиноземе, адсорбция обратима, при многократной смене растворителя десорбируется практически весь адсорбат. Однако в отличие от адсорбции на глиноземе адсорбционное насыщение наступает при значительно бóльших равновесных концентрациях добавок, а ем-

кость адсорбционного монослоя на кремнеземе имеет значение на порядок меньшее, чем для глинозема. Плато на изотерме адсорбции выражено менее четко. Особенности адсорбции полученных добавок на поверхности кремнезема объясняются тем, что при значении pH (8,5), которое имеет суспензия при введении добавок, поверхность кремнезема имеет отрицательный заряд. Это препятствует адсорбции анионных добавок на поверхности и образованию связи за счет дисперсионных сил. Кроме того, поверхность кремнезема весьма гидрофильна, что проявляется в преимущественной адсорбции молекул воды.

Большое значение процесса адсорбции, а в частности, количества адсорбирующейся добавки для изучения ее пластифицирующего действия, подтверждается анализом взаимосвязи реологических, седиментационных характеристик, электрокинетического потенциала и адсорбции моно- и полиминеральных систем [5]. Сравнивая результаты исследований, можно сказать, что наибольшая пластифицирующая способность оксифенолфурфурольных олигомеров наблюдается при максимальном заполнении адсорбционного слоя, при этом наблюдается переход суспензии от тиксотропного к ньютоновскому характеру течения по данным реологии [6].

Таким образом, молекулы оксифенолфурфурольных олигомеров адсорбируются на поверхности частиц дисперсных материалов, образуя мономолекулярный слой; адсорбция на поверхности частиц обеспечивается ионным взаимодействием отрицательных оксигрупп звена флороглюцина и рецорцина с положительно заряженными активными центрами поверхности дисперсной фазы и дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец СБ-ФФ и СБ-5 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 возникновении развитых гидратных слоев, предотвращающих коагуляцию. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что адсорбционно-сольватный фактор играет существенную роль в повышении агрегативной устойчивости минеральных суспензий и пластификации дисперсных систем оксифенолфурфурольными добавками.

Список литературы

1. Власова Н.Н. Адсорбция биогенных аминов на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, № 3. – С. 421–423.

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

3. Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров. – Киев : Наукова думка, 1972. – 196 с.

4. Рамачандран В.С. Добавки в бетон: справ. пособие. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

5. 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.

6. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А. Механизм пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфурольными олигомерами // Строительные материалы. – 2009. – № 2. – С. 17–19.

7. 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.

8. 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.

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

References

1. Vlasova N.N. *Colloid journal*, 2006. V. 68, no. 3, pp. 421–423.

2. Kosuhin M.M., Shapovalov N.A. *Concrete and reinforced concrete*, 2006, no. 3, pp. 25–27.

3. Lipatov Y.S. *Adsorbtsiya polimerov* [Polymers adsorption]. Kiev, Naukova Dumka, 1972. 196 p.

4. Ramachandran V.S. *Dobavki v beton: sprav. posobie* [Additives to concrete: reference book]. Moscow, Stroyizdat, 1988. 575 p.

5. Slusar A.A., Zdorenko N.M., Gorobets A.V. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov*, 2008, no. 4, pp. 89–90.

6. Slusar A.A., Poluektova V.A. *Construction materials,* 2009, no. 2, pp. 17–19.

7. Slusar A.A., Slusar O.A., Efimov K.A. *News of higher educational institutions. Construction*, 2006, no. 6, pp. 39–42.

8. Slusar A.A., Shapovalov N.A., Poluektova V.A. *Construction materials*, 2008, no. 7, pp. 42–43.

9. Fridrikhsberg D.A. *Kurs kolloidnoy himii: uchebn. dlya vuzov* [Course of colloid chemistry: coursebook for higher education institutions]. St. Petersburg, Chemistry. 1995. 400 p.

Рецензенты:

Евтушенко Е.И., д.т.н., профессор, проректор по научной работе ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 12.12.2012.