

УДК 541.182+532.135

## ПРОЦЕСИ СТРУКТУРУВАННЯ ТА РЕОЛОГІЯ ДИСПЕРСІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, МОДИФІКОВАНИХ ДОДЕЦИЛБЕНЗЕНСУЛЬФОНАТОМ НАТРІЮ

**В. Закордонський, О. Леськів**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: zakordonskiy@ukr.net*

Методом ротаційної віскозиметрії вивчено вплив аніонного додецилбензенсульфонату натрію (SDBS) на реологічну поведінку дисперсій  $\text{TiO}_2$ . Показано, що в області доміцелярних концентрацій  $1,44 \times 10^{-5}$ – $1,44 \times 10^{-3}$  моль/л добавки SDBS спричиняють посилення структурованості системи: течія дисперсій набуває аномального характеру з ознаками розриву суцільності. Підвищення концентрації SDBS до  $1,44 \times 10^{-2}$ – $2,01 \times 10^{-2}$  виявляє диспергуючу та стабілізуючу дію. За об'ємного вмісту  $\text{TiO}_2$   $\varphi = 0,159$ – $0,191$  вплив концентрації SDBS пригнічується і незалежно від його концентрації дисперсії поведуть себе як високоструктуровані системи з явно вираженою умовною межею плинності  $P_{к1}$ . Проаналізовано залежність реологічної поведінки модифікованих SDBS дисперсій  $\text{TiO}_2$  від об'ємного вмісту твердої фази  $\varphi$ . Оцінено максимальний ступінь наповнення  $\varphi_m$ , ефективний радіус агрегатів  $R_a$  та кількість  $N_a$  елементарних частинок  $\text{TiO}_2$ , які входять до складу агрегату.

*Ключові слова:* дисперсна система, додецилбензолсульфонат натрію, діоксид титану, реологічна аномалія, щільність укладки, розміри агрегатів.

Мінеральні дисперсії субмікронних розмірів мають розвинуту міжфазну поверхню, завдяки чому вирішальну роль у поведінці таких систем відіграють фізико-хімічні процеси на міжфазних межах [1–4]. Характерною особливістю таких систем є висока чутливість їхньої поведінки до домішок поверхнево-активних речовин (ПАР). Вплив домішок ПАР на агрегативну стійкість та структурно-механічні властивості дисперсних систем має складний, неоднозначний характер. Фундаментальні засади цього впливу закладено в працях П. Ребіндера [1]. Уважається, що визначальна роль у стабілізації дисперсних систем пов'язана з формуванням адсорбційно-сольватаційних шарів міцелярної природи, що приводить до гідрофілізації поверхні і різкого послаблення міжчастинкових контактів. Менш однозначною є роль електричної складової поверхневих сил у процесах структурування дисперсій. Електричні чинники стабілізації загалом відіграють другорядну роль і є визначальними лише в розведених дисперсіях і то за відсутності сильніших чинників адсорбційної природи.

Ми вичили вплив аніонного додецилбензенсульфонату натрію (SDBS) на процеси структурування та реологічну поведінку водних дисперсій нанорозмірного кремнезему – аеросилу А-175 [5]. Визначено, що в області міцелярних та надміцелярних концентрацій модифікатора простежується явно виражена стабілізуюча та диспергуюча дія добавок SDBS. Водночас в області доміцелярних концентрацій добавки SDBS спричиняють посилення агрегативних процесів та аномальний характер реологічної поведінки дисперсії.

У цьому повідомленні наведено результати дослідження впливу добавок SDBS (2,2,4,4-тетраметилоктилбензенсульфонат натрію, Aldrich) на реологічну поведінку водних дисперсій пігментного діоксиду титану рутильної модифікації (RCL-2, DuPont) з середнім електронно-мікроскопічним радіусом частинок 0,23 мкм та питомою поверхнею по BET 8,2 м<sup>2</sup>/г. Об'ємний вміст  $\varphi$  діоксиду титану в суспензії становив 0,026–0,191. Концентрацію SDBS змінювали від  $1,44 \times 10^{-5}$  до  $2,01 \times 10^{-2}$  моль/л. Реологічні вимірювання проводили на ротаційному віскозиметрі "Rheotest-2.1" (Germany) за швидкості деформації  $D_r = 1,5\text{--}1312 \text{ c}^{-1}$  і температури  $293 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Відносна похибка вимірювань не перевищує  $\pm 3 \%$ . Для отримання дисперсій з відтворюваними фізико-хімічними параметрами досліджувані системи піддавали ультразвуковій обробці протягом 30 с (диспергатор УЗДН-2, 44 кГц).

Як показано в [6], водні дисперсії  $\text{TiO}_2$  характеризуються високим ступенем агрегованості і вміст твердої фази є чинником, який визначає характер реологічної поведінки системи. Наведені нижче результати свідчать, що загальні закономірності впливу об'ємного вмісту твердої фази на реологічну поведінку зберігаються і для дисперсій  $\text{TiO}_2$ , модифікованих добавками SDBS. На рис. 1 показано типові реологічні криві дисперсій  $\text{TiO}_2$  з різним об'ємним вмістом твердої фази  $\varphi$  у вигляді залежності швидкості деформації  $D_r$  ( $\text{c}^{-1}$ ) від напруги зсуву  $\tau_r$  (0,1 Па). Концентрація SDBS становила  $1,44 \times 10^{-5}$  моль/л.

Як випливає з наведених даних, підвищення вмісту  $\text{TiO}_2$  приводить до зміни реологічної поведінки дисперсії з переходом від систем з практично квазиньютонівським характером течії при  $\varphi = 0,026$  (див. рис. 1, крива 1) до слабкоструктурованих систем з ознаками псевдопластичної течії ( $\varphi = 0,045\text{--}0,086$ , див. рис. 1, криві 2, 3). За подальшого підвищення вмісту дисперсної фази ( $\varphi = 0,124\text{--}0,191$ , див. рис. 1, криві 4–6) реологічна поведінка дисперсії кардинально змінюється. Експериментальні результати у цьому випадку свідчать про існування деякої критичної напруги зсуву – так званої умовної статичної межі плинності  $P_{kl}$  [7], значення якої зростає від  $\sim 5,0$  Па для дисперсій з  $\varphi = 0,124$  до 13,5 та 33,5 Па для дисперсій з  $\varphi = 0,159$  та 0,191, відповідно. Можна зробити висновок, що за заданого вмісту  $\text{TiO}_2$  в системі формується міцна коагуляційна структура, деформація (течія) якої можлива за умови, що прикладена ззовні напруга зсуву зіставима з міцністю цієї структури.

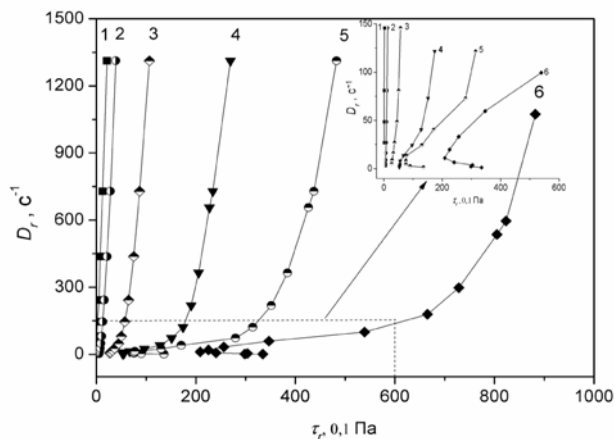
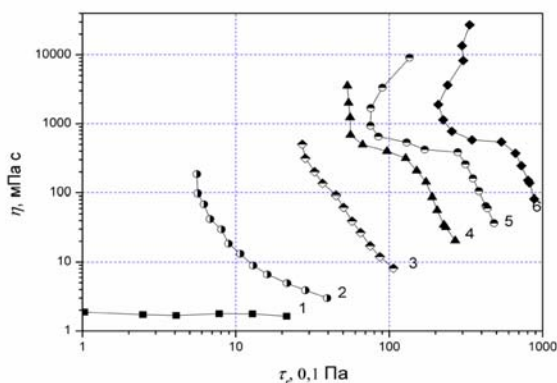


Рис. 1. Залежність швидкості деформації  $D_r$  від напруги зсуву  $\tau_r$  дисперсій  $\text{TiO}_2$  з різним об'ємним вмістом твердої фази  $\varphi$ :

1 – 0,026; 2 – 0,045; 3 – 0,086; 4 – 0,124; 5 – 0,159; 6 – 0,191.  $C_{\text{SDBS}} = 1,44 \times 10^{-5}$  М.

Відповідно до реологічної класифікації дисперсних систем Ребіндера [7], дисперсії  $\text{TiO}_2$  з вмістом твердої фази  $\varphi = 0,124\text{--}0,191$  можна віднести до структурованих твердоподібних дисперсних систем. Зазначимо, що реологічні криві модифікованих дисперсій з  $\varphi \geq 0,159$  за невисоких швидкостей деформації ( $D_r < 10 \text{ c}^{-1}$ ) набувають аномального характеру у вигляді ділянки так званого зворотного ходу (див. рис.1, криві 5, 6). Це явище характерне для структурованих систем і відоме як прояв реологічної аномалії, механізм і причини виникнення якої детально проаналізовані в працях Ур'єва [8, 9]. Реологічна аномалія є наслідком порушення гідродинамічної цілісності системи і виникнення в об'ємі дисперсії мікрообластей (неоднорідностей) з різним вмістом твердої фази – так званого локального розриву суцільності. Це призводить до лавиноподібного руйнування структури і супроводжується розпадом структури на окремі шари й агрегати частинок, які за подальшого збільшення швидкості деформації можуть розпадатися на агрегати нижчих порядків аж до індивідуальних частинок. З огляду на це значення напруги зсуву, необхідне для забезпечення режиму течії із заданою швидкістю в зоні реологічної аномалії, стає менше від того, яке було досягнуто для течії незруйнованої структури. Виникнення локального розриву суцільності супроводжується різким зниженням ефективної в'язкості дисперсії у вузькому інтервалі напруг зсуву.

На рис. 2 показано залежність ефективної в'язкості  $\eta$  (мПа·с) модифікованих SDBS ( $C_{\text{SDBS}} = 1,44 \times 10^{-5}$  моль/л) дисперсій з різним об'ємним вмістом  $\text{TiO}_2$ . Отримані результати засвідчують, що вміст  $\text{TiO}_2$  помітно впливає на характер залежності  $\eta \propto \tau_r$ . За мінімального об'ємного вмісту  $\text{TiO}_2$  ( $\varphi = 0,026$ ) дисперсії належать до слабоструктурованих систем з квазіньютонівським характером течії, в'язкість яких практично не залежить від напруги зсуву (швидкості деформації) і незначно відрізняється від в'язкості дисперсійного середовища (див. рис. 2, крива 1).

Рис. 2. Залежність ефективної в'язкості дисперсій TiO<sub>2</sub> від напруги зсуву.Об'ємний вміст твердої фази  $\varphi$ :1 – 0,026; 2 – 0,045; 3 – 0,086; 4 – 0,124; 5 – 0,159; 6 – 0,191.  $C_{\text{SDBS}} = 1,44 \times 10^{-5}$  М.

Для дисперсій з  $\varphi = 0,045\text{--}0,086$  зі зростанням напруги зсуву простежується загалом плавне зменшення ефективної в'язкості системи (див. рис. 2, криві 2, 3) і в усьому дослідженому інтервалі напруг зсуву значення похідної  $\frac{d\eta}{d\tau} < 0$ . Водночас зі

збільшенням вмісту дисперсної фази ( $\varphi \geq 0,124$ ) залежність  $\eta \propto \tau_r$  має складний характер (див. рис. 2, криві 4–6). Похідна  $\frac{d\eta}{d\tau}$  для початкових ділянок реологічних

кривих цих дисперсій має додатне значення  $\left(\frac{d\eta}{d\tau} > 0\right)$ , що є математичною ознакою

області реологічної аномалії [8]. Крім того, на реологічних кривих  $\eta \propto \tau_r$  цих дисперсій чітко простежується перехідна квазігоризонтальна ділянка, що вказує на зміну структури дисперсної системи та механізму її течії після виникнення зони розриву.

Як засвідчують отримані нами результати, реологічна поведінка дисперсій значною мірою залежить від концентрації SDBS. Загалом, вплив добавок SDBS має неоднозначний характер і залежить від концентрації SDBS та вмісту твердої фази. За концентрацій модифікатора, сумірних з критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ) додецилбензенсульфонату натрію (ККМ<sub>SDBS</sub> становить  $1,32 \times 10^{-3}$  моль/л), добавки SDBS, незалежно від вмісту TiO<sub>2</sub>, спричиняють явно виражену розріджуючу (диспергуючу) дію та зниження в'язкості дисперсної системи на декілька порядків. У цьому разі суттєво поліпшується реологічна стійкість дисперсій, а концентраційний інтервал вмісту твердої фази, за якого модифіковані SDBS дисперсії TiO<sub>2</sub> поводяться як слабкоструктуровані системи, розширюється до  $\varphi = 0,086\text{--}0,124$ . В області доміцелярних концентрацій добавки SDBS спричиняють, порівняно з немодифікованими (без добавок SDBS) дисперсіями TiO<sub>2</sub>, помітне посилення ступеня структурованості системи.

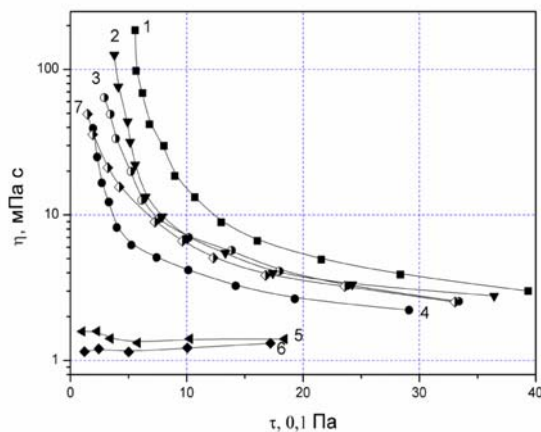


Рис. 3. Залежність ефективної в'язкості модифікованих SDBS дисперсій  $\text{TiO}_2$  ( $\varphi = 0,045$ ) від напруги зсуву. Концентрація SDBS, моль/л: 1 –  $1,44 \times 10^{-5}$ ; 2 –  $1,44 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $1,44 \times 10^{-3}$ ; 4 –  $2,87 \times 10^{-3}$ ; 5 –  $1,44 \times 10^{-2}$ ; 6 –  $2,01 \times 10^{-2}$ ; 7 –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Більш наглядно вплив концентрації SDBS на реологічну поведінку дисперсій  $\text{TiO}_2$  залежно від об'ємного вмісту твердої фази показано на рис. 3–5.

За малих вмістів твердої фази ( $\varphi = 0,045$ ) добавка SDBS в інтервалі концентрацій SDBS  $1,44 \times 10^{-5}$ – $1,44 \times 10^{-3}$  моль/л (див. рис. 3, криві 1–3) зумовлює посилення ступеня структурованості дисперсії. Реологічна крива у цьому випадку зміщується, порівняно з дисперсіями без SDBS (див. рис. 3, крива 7), в область більших напруг зсуву. Варто зазначити, що тенденція до посилення ступеня структурованості системи в області доміцелярних концентрацій SDBS має загальний характер і проявляється практично для всіх досліджених дисперсій  $\text{TiO}_2$ . Так, у випадку дисперсій з об'ємним вмістом  $\text{TiO}_2$   $\varphi = 0,124$  реологічна крива за концентрацій SDBS  $1,44 \times 10^{-5}$ – $1,44 \times 10^{-4}$  моль/л набуває вигляду, характерного для течії з розривом суцільності (див. рис. 4, криві 1–2).

Підвищення концентрації SDBS до  $2,01 \times 10^{-2}$  моль/л – область надміцелярних концентрацій – приводить до різкого зниження ступеня структурованості дисперсій. Значення ефективної в'язкості дисперсії в цьому разі зменшується майже на два–три порядки і в усьому дослідженому інтервалі напруг зсуву незначно відрізняється від в'язкості дисперсійного середовища (див. рис. 3, криві 5, 6; рис. 4, крива 6).

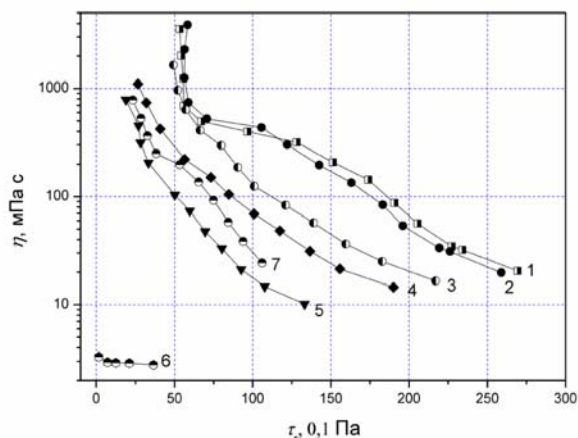


Рис. 4. Залежність ефективної в'язкості модифікованих SDBS дисперсій  $\text{TiO}_2$  ( $\phi = 0,124$ ) від напруги зсуву. Концентрація SDBS, моль/л: 1 –  $1,44 \times 10^{-5}$ ; 2 –  $1,44 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $1,44 \times 10^{-3}$ ; 4 –  $2,87 \times 10^{-3}$ ; 5 –  $1,44 \times 10^{-2}$ ; 6 –  $2,01 \times 10^{-2}$ ; 7 –  $\text{H}_2\text{O}$ .

За підвищення вмісту  $\text{TiO}_2$  до граничних значень  $\phi = 0,159$ – $0,191$  вплив концентрації модифікатора пригнічується (див. рис. 5). Визначальний вплив на реологію дисперсій чинить вміст твердої фази, а підвищення концентрації SDBS спричиняє лише деяке зміщення початку течії в область більших напруг зсуву, хоча загальний характер реологічних кривих практично не змінюється. Дисперсії  $\text{TiO}_2$  у цьому випадку, незалежно від концентрації модифікатора, поведуться як високоструктуровані системи, течія яких супроводжується явно вираженими ознаками реологічної аномалії.

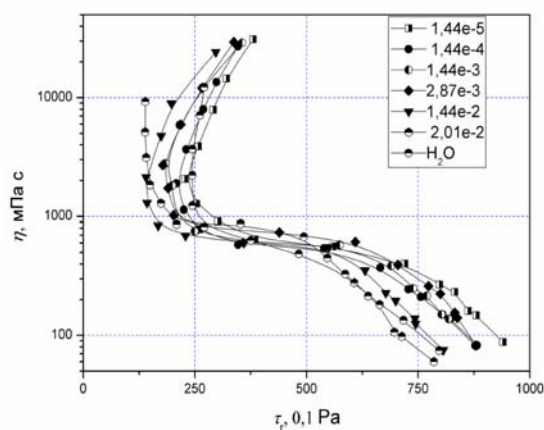


Рис. 5. Залежність ефективної в'язкості дисперсій  $\text{TiO}_2$  ( $\phi = 0,191$ ) з різною концентрацією SDBS (моль/л) від напруги зсуву.

Складний характер реологічної поведінки модифікованих SDBS дисперсій  $\text{TiO}_2$  залежно від концентрації модифікатора та об'ємного вмісту твердої фази дає підстави розглядати дисперсії  $\text{TiO}_2$  як просторово структуровані системи зі структурою коагуляційного типу [2]. Для оцінки ступеня структурованості та реологічної стійкості дисперсії в умовах дії ззовні прикладеного механічного навантаження (напруги зсуву) запропоновано низку структурно-реологічних та механічних характеристик [7]. Найчастіше для цього використовують поняття найбільшої в'язкості практично незруйнованої структури  $\eta_0$  та значення ньютонівської в'язкості гранично зруйнованої структури  $\eta_\infty$ . Оскільки за умови динамічного зовнішнього впливу досягнення граничних станів практично незруйнованої та гранично зруйнованої структури реалізувати важко, то для оцінки  $\eta_0$  та  $\eta_\infty$  приймають зазвичай значення максимальної  $\eta_{max}$  та мінімальної  $\eta_{min}$  ефективної в'язкості дисперсій, які досягаються за деякої мінімальної та, відповідно, максимальної швидкостей деформації (напруги зсуву).

У нашому випадку для оцінки граничних значень  $\eta_{min}$  та  $\eta_{max}$  прийнято значення ефективної в'язкості дисперсій, які відповідають максимальній ( $D_t = 1312 \text{ c}^{-1}$ ) та мінімальній ( $D_t = 1,5 \text{ c}^{-1}$ ) швидкості деформації, відповідно. Залежність знайдених значень  $\eta_{max}$  та  $\eta_{min}$  модифікованих дисперсій  $\text{TiO}_2$  від вмісту твердої фази показана на рис. 6.

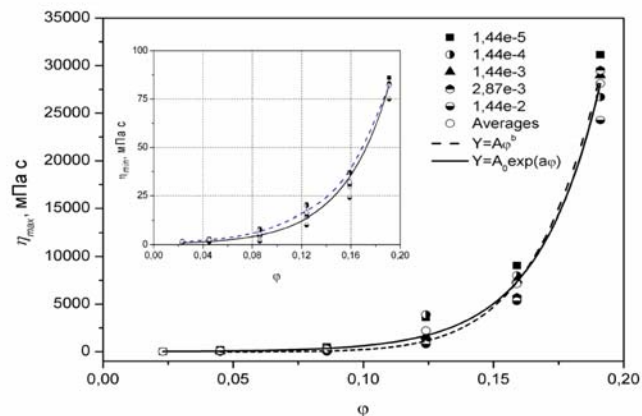


Рис. 6. Залежність  $\eta_{max}$  та  $\eta_{min}$  (вставка) від об'ємного вмісту твердої фази дисперсій  $\text{TiO}_2$  з різною концентрацією SDBS, (моль/л).

Характер отриманих кривих свідчить про сильно виражену залежність ефективної в'язкості дисперсії від концентрації дисперсної фази та існування деякого критичного ступеня наповнення  $\phi \approx 0,14-0,15$ , у разі досягнення якого простежується різке збільшення ефективної в'язкості досліджених  $\text{TiO}_2$ -дисперсій. У цьому випадку масиви експериментальних значень  $\eta_{max}$  та  $\eta_{min}$  добре описуються експонентами виду  $\eta = A \exp(a\phi)$ , про що свідчать апроксимаційні криві, отримані на підставі цього рівняння (суцільні лінії). Для порівняння на рис. 6 нанесені апроксимаційні криві, отримані за допомогою показникового рівняння виду  $\eta = A\phi^b$  (штрихові лінії). Як бачимо, обидва рівняння адекватно (коефіцієнт парної кореляції  $r_{xy} = 0,98-0,99$ ) описують експериментальні результати.

Важливою характеристикою дисперсної системи є значення максимальної об'ємної концентрації частинок дисперсної фази  $\varphi_m$ , яка відповідає формуванню суцільної просторової дисперсної структури коагуляційного типу і за якої реологічна поведінка дисперсії набуває аномального характеру. У разі модельної суспензії монодисперсних неваємодіючих частинок сферичної форми значення  $\varphi_m$  можна отримати *a priori* на підставі чисто геометричних уявлень. Залежно від способу упаковки частинок (координатного числа ґратки)  $\varphi_m = 0,52\text{--}0,74$  [10, 11]. У випадку реальних дисперсних систем формування суцільної просторової структури залежатиме не тільки від об'ємного вмісту твердої фази і природи дисперсійного середовища, а й значною мірою від дисперсності, форми (анізотричності) частинок, їхньої структурно-енергетичної та ліофобно-ліофільної мозаїчності й інших чинників. Тому граничний ступінь наповнення реальних систем оцінюють, зазвичай, на підставі аналізу кривої течії дисперсії в рамках певної реологічної моделі [12–14]. Незважаючи на певну обмеженість отриманих у цьому разі результатів, вони становлять теоретичний і практичний інтерес з погляду порівняльного аналізу та формулювання загальних підходів до аналізу реологічної поведінки дисперсних систем.

Для оцінки  $\varphi_m$  досліджених дисперсій  $\text{TiO}_2$  ми використали підхід, запропонований Моне (М. Моонеу) [11], у якому в'язкість дисперсій аналізують з урахуванням просторово-утрудненого переміщення частинок дисперсної фази. Цей підхід по суті ґрунтується на ідеї вільного об'єму і дає змогу ввести параметр, який відображає вплив ефектів взаємного механічного зачеплення (self-crowding effect) на в'язкість дисперсії. Рівняння Моне зазвичай записують у вигляді:

$$\eta_r = \exp\left(\frac{K\varphi}{1-k\varphi}\right) \text{ або } \ln \eta_r = \frac{K\varphi}{1-k\varphi}, \quad (1)$$

де  $\eta_r$  – відносна в'язкість дисперсної системи, яка визначається як відношення ефективної в'язкості дисперсії  $\eta$  до в'язкості дисперсійного середовища  $\eta_0$ :  $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ ;

$K$  – константа, значення якої залежить від форми частинок і у випадку монодисперсних сферичних частинок  $K = 2,5$ ;  $k$  – константа, яка враховує вплив на в'язкість дисперсії ефектів просторового зачеплення в разі взаємного переміщення частинок дисперсної фази.

Константа  $k$  є важливим структурно-реологічним параметром, який визначає особливості реологічної поведінки дисперсії. З суто геометричних уявлень значення  $k$  можна оцінити для деяких граничних умов. Зокрема, якщо прийняти, що в разі максимальної щільності упаковки  $\varphi \rightarrow \varphi_m$  частинки дисперсної фази втрачають здатність до взаємного переміщення і в'язкість дисперсії  $\eta_r \rightarrow \infty$ , то, згідно з рівнянням (1),  $k \equiv 1/\varphi_m$ .

Перевагою рівняння Моне є його експоненціальний характер, який відображає добре відомий експериментальний факт, що залежність в'язкості мінеральних дисперсій у разі збільшення вмісту твердої фази зростає за законом, близьким до експоненти, про що свідчать, до речі, отримані нами результати, показані на рис. 6. Рівняння Моне (1) можна записати у дещо іншій формі [12]:



$$\ln \eta_r = \frac{[\eta]\varphi}{1 - k\varphi}, \quad (2)$$

де  $[\eta]$  – так звана характеристична в'язкість суспензії (граничне число в'язкості), значення якої задається рівнянням:

$$[\eta] = \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi} \right)_{\varphi \rightarrow 0}. \quad (3)$$

Беручи до уваги, що для водних дисперсій відносна в'язкість дисперсії  $\eta_r \equiv \eta$  (значення  $\eta$  виражене в мПа·с), рівняння (2) з урахуванням співвідношення  $k = 1/\varphi_m$  після простих перетворень можна записати у вигляді

$$\frac{1}{\ln \eta} = \frac{1}{[\eta]\varphi} - \frac{1}{\varphi_m[\eta]}. \quad (4)$$

Рівняння (4) передбачає лінійну залежність у координатах  $\frac{1}{\ln \eta} \propto \frac{1}{\varphi}$ , що дає

змогу на підставі експериментальних даних оцінити структурно-реологічні параметри дисперсної системи  $[\eta]$  і  $\varphi_m$ . Експериментальні результати у вигляді залежності максимальної  $\eta_{max}$  ( $D_r = 1,5 \text{ с}^{-1}$ ) та мінімальної  $\eta_{min}$  ( $D_r = 1312 \text{ с}^{-1}$ ) в'язкості досліджених систем у координатах рівняння (4) показані на рис. 7. Як бачимо, у дослідженому діапазоні вмісту твердої фази залежності  $\eta_{max}$  та  $\eta_{min}$  від  $\varphi$  у координатах рівняння Моне (4) адекватно описуються лінійними залежностями. Розраховані на підставі отриманих залежностей значення  $\varphi_m$  і  $[\eta]$  наведено в таблиці.

Отже, значення  $\varphi_m$  виявляє залежність від швидкості деформації (ефективної в'язкості). Це свідчить про те, що параметр  $\varphi_m$  по суті є динамічною характеристикою системи і відображає умови формування рівноважної дисперсної структури, параметри якої визначаються співвідношенням швидкості руйнування і тиксотропного відновлення ефективних зв'язків дисперсної сітки.

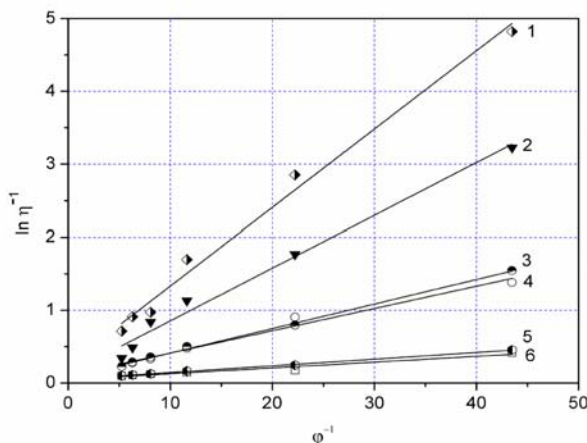


Рис. 7. Залежність мінімальної  $\eta_{min}$  (1, 3, 5) та максимальної  $\eta_{max}$  (2, 4, 6) в'язкості дисперсій  $\text{TiO}_2$  від об'ємної частки твердої фази  $\varphi$  у координатах рівняння (4). Концентрація SDBS, моль/л: 1, 2 –  $2,01 \times 10^{-2}$ ; 3, 4 –  $1,44 \times 10^{-3}$ ; 5, 6 –  $1,44 \times 10^{-5}$ .

Структурно-реологічні параметри модифікованих SDBS дисперсій TiO<sub>2</sub>

C <sub>SDBS</sub> , моль/л	D, с <sup>-1</sup>	φ <sub>m</sub>	[η]	R <sub>a</sub> , мкм	N <sub>a</sub>
1,44×10 <sup>-5</sup>	1,5	0,16	132	86	7,5×10 <sup>5</sup>
1,44×10 <sup>-3</sup>	1,5	0,17	109	65	3,9×10 <sup>5</sup>
2,01×10 <sup>-2</sup>	1,5	0,42	13,8	3,0	2,9×10 <sup>2</sup>
1,44×10 <sup>-5</sup>	1312	0,29	32,6	10,8	5,9×10 <sup>3</sup>
1,44×10 <sup>-3</sup>	1312	0,45	29,7	9,3	4,2×10 <sup>3</sup>
2,01×10 <sup>-2</sup>	1312	0,55	7,58	0,70	10

В області мінімальних швидкостей деформації  $D_r = 1,5 \text{ с}^{-1}$  в інтервалі концентрацій SDBS  $1,44 \times 10^{-5}$ – $1,44 \times 10^{-3}$  значення  $\varphi_m$  рівне 0,16–0,17, що добре узгоджується з  $\varphi = 0,14$ – $0,15$ , знайденим із залежності  $\eta \propto \varphi$  (див. рис. 6). Порівняно невисоке значення  $\varphi_m$  у цьому випадку свідчить про можливість формування суцільної просторової структури з частинок TiO<sub>2</sub> уже за відносно невисокої концентрації частинок дисперсної фази. Зростання максимальної щільності упаковки зі збільшенням швидкості деформації ( $D_r = 1312 \text{ с}^{-1}$ ) та концентрації модифікатора ( $2,01 \times 10^{-2}$  моль/л) до  $\varphi_m = 0,42$ – $0,55$ , яке сумірно зі значенням  $\varphi_m$  для модельних систем із незв'язаних сферичних частинок [11], відображає той факт, що в умовах інтенсифікації зовнішнього впливу, коли швидкість руйнування міжчастинкових контактів різко зростає, утворення суцільної просторової сітки із заданими параметрами можливе лише внаслідок підвищення концентрації частинок дисперсної фази.

Характеристична в'язкість  $[\eta]$  є важливим структурним параметром дисперсної системи і гідродинамічний об'єм кінетичної одиниці (агрегату) з еквівалентним радіусом  $R_a$ , значення якого залежить від радіуса  $r$  первинних частинок, їхньої кількості  $N_a$  у складі агрегату й особливостей його структури (фрактальної розмірності) [15]. У праці [12] для оцінки  $R_a$  запропоновано співвідношення

$$R_a = r N_a^\alpha, \quad (5)$$

де  $\alpha$  – константа, значення якої за результатами комп'ютерного моделювання агрегатів зі сферичних частинок становить  $\alpha = 0,37$ – $0,50$  з найбільш імовірним значенням  $\alpha = 0,429$  [16].

Між  $[\eta]$  і радіусами агрегату  $R_a$  та первинних частинок дисперсної фази  $r$  існує зв'язок, який задається співвідношенням [12]

$$[\eta] = 2,5 \left( \frac{R_a}{r} \right)^{3-\frac{1}{\alpha}} \quad (6)$$

Значення радіусів кінетичних одиниць досліджених дисперсій TiO<sub>2</sub> за швидкостей деформації  $D = 1,5 \text{ с}^{-1}$  та  $1312 \text{ с}^{-1}$ , розрахованих за допомогою рівняння (6), наведені в таблиці. У таблиці також наведено розраховану за рівнянням (5) кількість первинних частинок  $N_a$ , які входять до складу агрегату.

Як бачимо, у дослідженому інтервалі швидкостей деформації ефективні розміри кінетичних одиниць досліджених дисперсій зменшуються на два порядки – від 86 мкм ( $D_r = 1,5 \text{ c}^{-1}$ ,  $C_{\text{SDBS}} = 1,44 \times 10^{-5}$  моль/л) до 0,70 мкм ( $D_r = 1312 \text{ c}^{-1}$ ,  $C_{\text{SDBS}} = 2,01 \times 10^{-2}$  моль/л). Значення  $N_a$  у цьому разі зменшується майже на п'ять порядків – з  $7,5 \times 10^5$  до 10 частинок. З урахуванням порядку отриманих значень  $R_a$  і  $N_a$  можна припустити, що в області мінімальних швидкостей деформації ( $D_r = 1,5 \text{ c}^{-1}$ ) структурним елементом просторової сітки є безформне об'ємне пухке утворення (первинний агрегат, суперагрегат, кластер, флок) з первинних частинок, яке зі збільшенням інтенсивності зовнішнього впливу (швидкості деформації) руйнується з утворенням щільних агрегатів менших розмірів [16–19]. В області максимальних швидкостей деформації ( $D_r = 1312 \text{ c}^{-1}$ ) ми, очевидно, маємо справу з компактними агрегатами, ступінь агрегації і розміри яких мало змінюються в процесі деформації. Можливим механізмом ущільнення агрегатів частинок в умовах динамічного впливу виступає ефект так званої інерційної коагуляції [9], імовірність якої зі збільшення швидкості деформації (відносної швидкості переміщення частинок) зростає. Можливо, певну роль у цьому відіграє також ефект взаємного зачеплення (self-crowding effect) [11] частинок у потоці, зумовлений стисненістю взаємного переміщення частинок у разі підвищення їхньої концентрації в системі.

Отже, отримані нами дані свідчать про складний, неоднозначний сумарний вплив концентрації модифікатора та об'ємного вмісту твердої фази на реологічну поведінку дисперсій  $\text{TiO}_2$ . В області міцелярних та надміцелярних концентрацій модифікатора простежується стабілізуюча та диспергуюча дія добавок SDBS. Водночас в області доміцелярних концентрацій добавки SDBS спричиняють посилення агрегативних процесів та аномальний характер реологічної поведінки дисперсії. За підвищення об'ємного вмісту  $\text{TiO}_2$  до граничних значень  $\varphi = 0,159\text{--}0,191$  вплив концентрації SDBS пригнічується і незалежно від його концентрації дисперсії поводяться як високоструктуровані системи з явно вираженими ознаками реологічної аномалії.

1. *Рибиндер П. А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1979.
2. *Урьев Н. Б.* Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. М.: Изд. дом Интеллект, 2013.
3. *Шукин Е. Н., Конторович С. И., Амелина Е. А.* Физико-химические закономерности структурообразования в дисперсных системах как научная основа повышения прочности и долговечности материалов // Журн. ВХО им. Д. Менделеева. 1989. Т. 34. № 2. С. 23–30.
4. *Дерягин Б. В.* О влиянии ПАВ на устойчивость дисперсных систем // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 2. С. 10–16.
5. *Закордонский В. П., Сениця А. В., Солтыс М. Н.* Процессы агрегирования и структурно-механические свойства дисперсий аэросила // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. №1. С. 46–51.
6. *Zakordonskiy V. P., Soltys M. N.* Concentration Factor and Rheology of Aqueous Titanium Dioxide Dispersions // Colloid J. 2014. Vol. 76. N 4. P. 416–424.

7. Михайлов П. В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // Коллоид. журн. 1955. Т. 18. № 2. С. 107–119.
8. Урьев Н. Б., Чой С. В. О двух типах кривых течения структурированных дисперсных систем // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 3. С. 183–190.
9. Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39–62.
10. Eilers H. Die Viskositat von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration // Kolloid-Z. 1941. Vol. 91. P. 313–321.
11. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles // J. Colloid Sci. 1951. Vol. 6. P. 162–170.
12. Smith T. L., Bruce C. A. Intrinsic Viscosities and other Rheological Properties of Flocculated Suspensions of Nonmagnetic Ferric Oxides // J. Colloid Interface Sci. 1979. Vol. 72. N 1. P. 13–26.
13. Song-Yuanling, Liu-Xiaolin, Chen-Jianfeng. The maximum solid loading and viscosity estimation of ultra-fine BaTiO<sub>3</sub> aqueous suspensions // Colloid and Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects. 2004. Vol. 247. P. 27–34.
14. Sato T. Effect of particle concentration on physical properties of titanium dioxide suspensions // J. Dispersion Sci. Technology. 1996. Vol. 17. Issue 1. P. 83–96.
15. Урьев Н. Б. Динамика структурированных дисперсных систем // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. N 3. С. 662–683.
16. Vold M. J. Computer simulation of floc formation in a Colloid Suspension // J. Colloid Sci. 1963. Vol. 18. P. 684–695.
17. Ахтеров В. М., Урьев Н. Б. Кинетика образования агрегатов частиц высококонцентрированных дисперсных систем // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 2. С. 232–238.
18. Smith W. E., Zukorski C. F. Flow properties of hard structured particle suspensions // J. Rheol. 2004. Vol. 48. Is. 6. P. 1375–1388.
19. Sato T. Rheology of Suspensions // J. Coating Technology. 1995. Vol. 67. N 847. P. 68–79.

**PROCESSES OF STRUCTURING AND RHEOLOGY  
OF TITANIUM DIOXIDE DISPERSIONS,  
MODIFIED BY SODIUM DODECYLBENZENSULFONAT**

**V. Zakordonskiy, O. Leskiv**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: zakordonskiy@ukr.net*

The rheological properties of modified by anionic sodium dodecylbenztsulfonat (SDBS) aqueous titanium dioxide dispersions have been studied by rotational viscometry. It has been established that the studied disperse systems are highly structured, and their degree of structuring dramatically increases with the volume content  $\varphi$  of the solid phase. At the SDBS concentrations  $1.44 \times 10^{-5}$ – $1.44 \times 10^{-4}$  mol/L the breakage of the disperse structure is accompanied by the appearance of local discontinuities and an abnormal dependence of viscosity on shear stress. Increasing concentrations of SDBS to  $1.44 \times 10^{-2}$ – $2.01 \times 10^{-3}$  shows the pronounced dispersing and stabilizing effect. At the  $\varphi = 0.159$ – $0.191$  influence of the SDBS concentrations is suppressed and  $\text{TiO}_2$  dispersions behave as highstructuring systems with anomalous character of the flow.

Structural and rheological parameters of modified  $\text{TiO}_2$  of dispersions have been calculated: the maximum degree of filling  $\varphi_m$ , the effective radius of the aggregates  $R_a$  and the number of elementary  $\text{TiO}_2$  -particles  $N_a$  in the aggregate. It is shown that the value  $\varphi_m$  shows the pronounced dependence on the deformation rate. It means that  $\varphi_m$  is the dynamic characteristic of the system and reflects the conditions of the formation of equilibrium dispersed structure under the influence of shear stress. For the stabilized systems the value of  $\varphi_m$  practically corresponds to the maximum density of the filling of the spherical non-interacting particles.

Under the minimum rate of deformation ( $D_r = 1.5 \text{ c}^{-1}$ ) structural element of the spaspial grid is formless voluminous formation (superaggregate, cluster, flock) with a radius of 65–86 microns containing  $(3.9\text{--}7.5) \cdot 10^5$  of elementary  $\text{TiO}_2$ -particles. At the maximal rate of deformation ( $D_r = 1\ 312 \text{ c}^{-1}$ ) in the case of extremely stabilized dispersions (SDBS =  $2.01 \times 10^{-2}$  mol/l) we are dealing with compact units with a range of 1–3 microns. The degree of aggregation and size of units vary slightly during the deformation process.

*Key words:* titanium dioxide, sodium dodecylbenzensulfonat, rheological anomaly, laying density, radius of the aggregates.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2015

Прийнята до друку 12.01.2016