

УДК 544.77

ФОРМУВАННЯ ПРОСТОРОВОЇ СТРУКТУРИ ОСАДІВ СУСПЕНЗІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ В БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

З. Яремко, Л. Федущинська, О. Бурка, Р. Петришин, М. Солтис

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: zyaremko@lnu.edu.ua*

Розглянуто особливості формування просторової структури седиментаційних осадів із водних суспензій діоксиду титану, які приготовлені на основі бінарних розчинів поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин різної хімічної природи. Обговорено питання взаємозв'язку між щільністю укладки частинок у седиментаційних осадах та кількістю первинних частинок в агрегатах, які формуються в цих суспензіях унаслідок впливу досліджуваних добавок поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин різної хімічної природи.

Ключові слова: колоїдно-хімічні процеси, міжчастинкова взаємодія, агрегативна стійкість, просторові структури, порошок діоксиду титану, поліметакрилова кислота, поверхнево-активні речовини.

Нано- та мікророзмірні дисперсні системи використовують у багатьох технологічних процесах виготовлення сучасних композиційних матеріалів. Вирішальну роль у формуванні необхідних технологічних параметрів цих дисперсних систем відіграє міжфазова взаємодія, інтенсивність якої залежить як від природи твердої поверхні, так і від складу дисперсійного середовища. Для регулювання колоїдно-хімічних властивостей таких дисперсних систем останнім часом широко використовують бінарні водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) різної хімічної природи та поліелектролітів [1, 2]. Умови їхнього ефективного застосування часто підбирають емпірично, оскільки на міжфазових поверхнях діють різноманітні взаємопов'язані чинники, які часто зумовлюють розвиток конкурентних процесів [3].

Одним із наслідків міжфазової взаємодії, що відіграє важливу роль у регулюванні технологічних властивостей нано- та мікророзмірних дисперсних систем, є міжчастинкова взаємодія, яка впливає на розвиток агрегативних процесів та формування просторових структур у дисперсних системах. Оскільки агрегативні процеси в дисперсних системах та формування просторових структур у них тісно пов'язані, то визначення взаємозв'язку між ними становить науковий інтерес. Кількісно особливості просторових структур, які виникають у дисперсних системах, оцінюють щільністю укладки частинок у них. Останнім часом питанню моделювання щільності укладки частинок у дисперсних системах присвячено низку теоретичних праць [4–12], у яких розглянуто вплив різноманітних чинників на щільність укладки частинок, а саме: виду укладки частинок [4], розклинювального ефекту [5],

координаційного числа частинок [6], наявності агрегатів частинок [7, 8], форми та розміру частинок [9], вібрації [10], розміру пор [11], розподілу частинок за розмірами [12] та ін.

Водночас наявність великої кількості взаємопов'язаних чинників різної природи – колоїдно-хімічних, фізичних, концентраційних, геометричних, які впливають на щільність укладки частинок дисперсних систем, утруднює проведення експериментальних досліджень та аналіз їхніх результатів. Тому ми спробували експериментально оцінити вплив агрегативних процесів у дисперсних системах на формування просторової структури їхніх седиментаційних осадів.

Нижче обговорено результати впливу бінарних водних розчинів ПАР–поліелектроліт на просторову структуру осадів, сформованих із суспензій діоксиду титану. Дисперсний діоксид титану широко застосовують у різноманітних галузях, зокрема для одержання лакофарбових покриттів, властивості яких суттєво залежать від їхньої просторової структури. У дослідженнях використано порошок діоксиду титану рутильної модифікації з середнім радіусом первинних частинок 0,23 мкм, який оцінено за результатами електронної мікроскопії. Для приготування бінарних розчинів ПАР–поліелектроліт і суспензій діоксиду титану на їхній основі використано бідистильовану воду з питомою електропровідністю не більше 0,25 мСм/м. Як поліелектроліт застосовано поліметакрилову кислоту – розчинний у воді аніонний поліелектроліт зі ступенем полімеризації 350. Бінарні розчини поліметакрилової кислоти готували з такими ПАР:

- катіонна ПАР – N-алкіл-1,3-пропілдіамин $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_3NH_2$, де $n = 10-18$ (АПДА), критична концентрація міцелоутворення ККМ = 2,50 ммоль/л;
- аніонна ПАР – лауретсульфат натрію $R(OC_2H_4)_2OSO_3Na$, де $R=C_{12}-C_{14}$; (ЛСН), ККМ = 3,84 ммоль/л;
- неіонна ПАР – нонілфеноксиполі(етокси)етанол $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$ (НФОПЕЕ), ККМ = 2,77 ммоль/л.

Суспензії готували, додаючи порошок діоксиду титану до водних розчинів ПАР заданої концентрації і перемішуючи протягом 2 год для усталення рівноваги. Вміст твердої фази у суспензіях під час седиментаційного аналізу дорівнював 2 г/дм^3 , а під час визначення щільності просторової структури седиментаційних осадів – 200 г/дм^3 .

Під час седиментаційного аналізу дисперсності суспензій швидкість їхнього осідання визначали за зміною в часі оптичної густини, вимірюючи її фотоелектроколориметром КФК-3 за довжини хвилі 540 нм з точністю $\pm 0,001$. За результатами кінетики осідання суспензій, використовуючи методику [13], розраховували середньозважений радіус частинок. Щільність укладки частинок φ у седиментаційних осадах розраховували як відношення власного об'єму частинок до об'єму седиментаційного осаду, сформованого із суспензій з різною концентрацією ПАР:

$$\varphi = \frac{m}{V_c \cdot \rho},$$

де m – маса порошку, V_c – седиментаційний об'єм, визначений експериментально після повного осідання суспензії замірянням його площі та висоти; ρ – густина речовини порошку.

Як бачимо з рис. 1, щільність укладки частинок у седиментаційних осадах суттєво залежить від складу дисперсійного середовища, на основі якого приготовлено суспензії діоксиду титану.

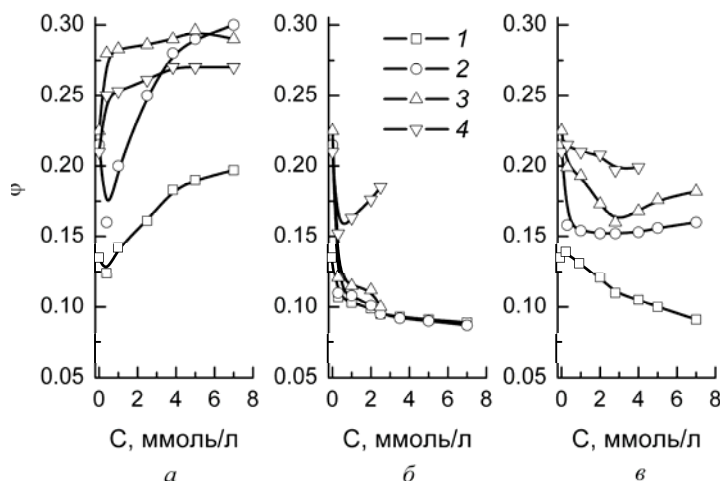


Рис. 1. Залежність щільності укладки частинок суспензій діоксиду титану в седиментаційних осадах із бінарних розчинів ПМАК з ЛСН (а), АПДА (б) і НФОПЕЕ (в) від концентрації ПАР для концентрацій ПМАК, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 5,50; 4 – 55,0

В індивідуальних розчинах ПМАК та ЛСН щільність укладки частинок зі збільшенням їхньої концентрації в суспензіях зростає порівняно з водними суспензіями, а в індивідуальних розчинах АПДА і НФОПЕЕ, навпаки, зменшується. У бінарних розчинах залежності щільності укладки частинок від складу дисперсійного середовища ще більше ускладнені.

У випадку бінарних розчинів ПМАК–ЛСН маємо, що зі збільшенням вмісту ПАР у суспензіях щільність укладки частинок зростає, однак характер залежності зумовлений вмістом ПМАК, а саме: за низьких концентрацій поліелектроліту ця залежність проходить через мінімум, а за високих концентрацій спостерігають тільки поступове зростання щільності укладки частинок (рис. 2, а).

Щільність укладки частинок у бінарних розчинах ПМАК–АПДА зі збільшенням концентрації АПДА зменшується порівняно з водними суспензіями і мало залежить від вмісту ПМАК за низьких концентрацій поліелектроліту, проте за найбільшої концентрації ПМАК її залежність від вмісту ПАР проходить через мінімум і засвідчує зростання щільності укладки частинок за високих концентрацій АПДА (див. рис. 2, б).

У бінарних розчинах ПМАК–НФОПЕЕ зі збільшенням концентрації ПАР щільність укладки частинок зменшується і її залежність має мінімум, який зі збільшенням концентрації поліелектроліту зменшується (див. рис. 2, в).

Оскільки одним із чинників, відповідальних за формування просторової структури дисперсних систем, є міжчастинкова взаємодія, то досліджено також вплив складу дисперсійного середовища на агрегативну стійкість суспензій діоксиду титану (див. рис. 2).

В індивідуальних розчинах усіх ПАР та ПМАК зі збільшенням їхньої концентрації агрегативна стійкість суспензій поліпшується порівняно з водними суспензіями і радіуси частинок зменшуються від 2,0 мкм для води до 0,3–0,9 мкм для розчинів ПАР.

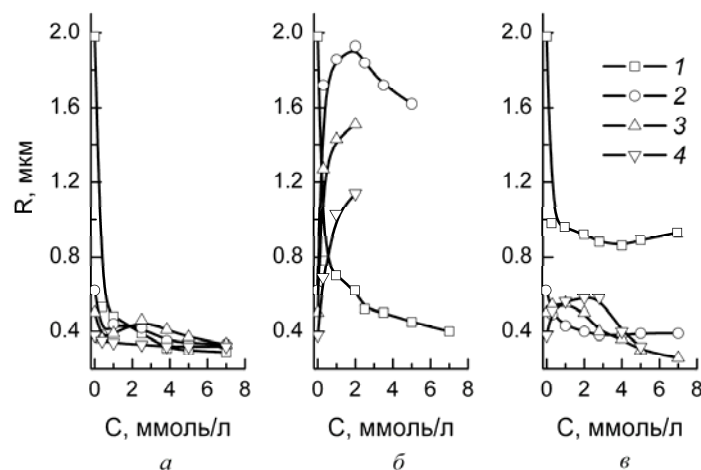


Рис. 2. Залежність радіуса частинок суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах ПМАК з ЛСН (*а*), АПДА (*б*) і НФОПЕЕ (*в*) від концентрації ПАР для концентрації ПМАК, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 5,50; 4 – 55,0.

У бінарних розчинах ПМАК–ЛСН, де обидва компоненти є аніонними, їхній сукупний вплив посилюється і за високих концентрацій майже не залежить від вмісту ПАР чи поліелектроліту (див. рис. 2, *а*). У бінарних розчинах ПМАК–АПДА, де компоненти мають протилежні заряди, зі збільшенням їхньої концентрації агрегативна стійкість суспензій знижується, радіуси частинок зростають і за високих концентрацій компонентів провести седиментаційний аналіз неможливо через швидке осідання частинок суспензій (див. рис. 2, *б*). У бінарних розчинах ПМАК–НФОПЕЕ, де поліелектроліт є іоногенним, а ПАР – неіоногенною, зі збільшенням концентрації ПМАК вплив НФОПЕЕ на агрегативну стійкість суспензій є незначним (див. рис. 2, *в*). Одержані результати добре узгоджуються із загальноприйнятими теоретичними положеннями про вплив ПАР та поліелектролітів на агрегативну стійкість водних суспензій оксидів металів [14].

Якщо відомий радіус первинних частинок суспензій, то агрегативну стійкість суспензій доцільніше оцінювати не за радіусом частинок, а за кількістю первинних частинок в агрегатах. Є декілька співвідношень між радіусами агрегатів, первинних частинок та їхньою кількістю в агрегатах. Найпростіше з них одержують із умови, що об'єм агрегатів частинок дорівнює сумі об'ємів первинних частинок, які входять до їхнього складу, з урахуванням щільності укладки первинних частинок у них. З цієї умови можна оцінити кількість первинних частинок n , які входять до складу агрегатів, за формулою

$$n = 0,617 \left(\frac{r_a}{r} \right)^3,$$

де r_a – радіус агрегатів частинок; r – радіус первинних частинок; 0,617 – коефіцієнт, що враховує щільність укладки первинних частинок в агрегатах [15].

На підставі одержаних експериментальних результатів з'ясовано, що залежність щільності укладки частинок седиментаційних осадів суспензій діоксиду титану від кількості первинних частинок в агрегатах має неоднозначний характер (рис. 3).

Для бінарних водних розчинів ПМАК–ЛСН, де обидва компоненти є іоногенними і мають однаковий заряд, зі збільшенням кількості первинних частинок в агрегатах щільність укладки частинок у седиментаційних осадах зменшується (див. рис. 3, *а*). Ці результати добре узгоджуються із результатами праці [16].

У бінарних розчинах ПМАК–АПДА, де іоногенні компоненти мають протилежні заряди, зі збільшенням кількості первинних частинок в агрегатах щільність їхньої укладки також зменшується, проте в розчинах індивідуальної АПДА, яка є катіонною ПАР, навпаки, зростає (див. рис. 3, *б*). Таку невідповідність можна пояснити тим, що розміри частинок седиментаційним методом визначені з розведених суспензій, а щільність просторової структури седиментаційних осадів – з концентрованих суспензій. Тому співвідношення концентрації молекул ПАР і дисперсних частинок діоксиду титану в цих експериментах суттєво відрізняється й у випадку, коли ПАР та поверхня дисперсних частинок мають протилежні заряди (молекули АПДА мають позитивний заряд, а частинки діоксиду титану – негативний), виникають умови, що забезпечують різний рівень стабілізації суспензій. Іншими словами, у розглядуваному випадку розміри агрегатів частинок, які існують у розведених суспензіях, та розміри агрегатів частинок у концентрованих суспензіях суттєво відрізняються, тому за таких умов одержані результати не можна розглядати з позицій запропонованого підходу.

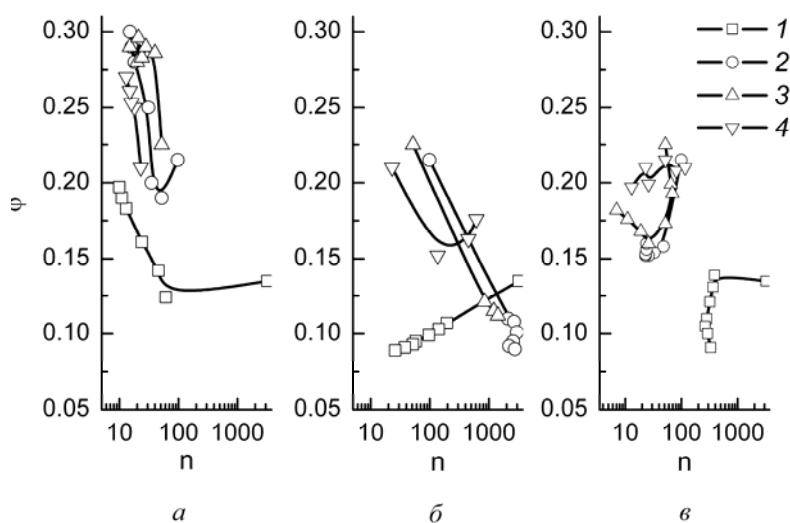


Рис. 3. Залежність щільності укладки частинок суспензій діоксиду титану в седиментаційних осадах із бінарних розчинів ПМАК з ЛСН (*а*), АПДА (*б*) і НФОПЕЕ (*в*)

від кількості первинних частинок в агрегатах для концентрації ПМАК, ммоль/л:
1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 5,50; 4 – 55,0

У випадку, коли молекули ПАР чи поліелектроліту та поверхня дисперсних частинок мають однакові заряди, умови стабілізації менше залежать від співвідношення молекул ПАР і дисперсних частинок у досліджуваних системах. У бінарних розчинах ПМАК–НФОПЕЕ, де поліелектроліт є іоногенним, а ПАР – неіоногенною, щільність укладки частинок у седиментаційних осадах менше

залежить від їхньої кількості в агрегатах і обґрунтувати певний характер цієї залежності з одержаних результатів не можна (див. рис. 3, в).

Отже, одержані результати та виконаний аналіз просторових структур седиментаційних осадів досліджуваних систем підтверджують вплив агрегативної стійкості суспензій на їхню щільність. Однак треба враховувати, що умови проведення седиментаційного аналізу та визначення щільності укладки частинок у седиментаційних осадах можуть відрізнятися, особливо у тих випадках, коли для регулювання агрегативної стійкості суспензій використовують поверхнево-активні речовини.

-
1. Холмберг К., Йенссон Б., Кренберг Б. и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
 2. Goodwin J. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers. Chichester: John Willy & Sons Ltd., 2009.
 3. Русанов А.И. Развитие фундаментальных положений термодинамики поверхностей // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 2. С. 148–166.
 4. Xu B.-X., Gao Y., Wang M.-Z. Particle packing and the mean theory // Physics Letters A. 2013. Vol. 377. N 3–4. P. 145–147.
 5. Kwan A.K.H., Chan K.W., Wong V. A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect // Powder Technology. 2013. Vol. 237. P. 172–179.
 6. Bertel A., Choi H.-W., Pharoah J.G., et al. Percolating behavior of sintered random packings of spheres // Powder Technology. 2012. Vol. 231. P. 44–53.
 7. Sobolev K., Amirjanov A. The simulation of particulate materials packing using a particle suspension model // Advanced Powder Technology. 2007. Vol. 18. N 3. P. 261–271.
 8. Shen S., Yu H. Characterize packing of aggregate particles for paving materials: Particle size impact // Construction and Building Materials. 2011. Vol. 25. N 3. P. 1362–1368.
 9. Meng L., Lu P., Li S. et al. Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders // Powder Technology. 2012. Vol. 228. P. 284–294.
 10. An X.Z., Yang R.Y., Zou R.P. et al. Effect of vibration condition and inter-particle frictions on the packing of uniform spheres // Powder Technology. 2008. Vol. 188. N 2. P. 102–109.
 11. Yang R.Y., Zou R.P., Yu A.B. et al. Pore structure of the packing of fine particles // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 299. N 2. P. 719–725.
 12. Farr R.S. Random close packing fractions of lognormal distributions of hard spheres // Powder Technology. 2013. Vol. 245. P. 28–34.
 13. Яремко З.М., Солтыс М.М., Федущинская Л.Б. и др. К расчету дисперсионного состава суспензий по данным седиментационного анализа // Укр. хим. журн. 1987. Т. 48. № 6. С. 589–592.
 14. Чураев Н.В. Поверхностные силы в наноструктурах // Колоидно-химические основы наноауки / Под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберг. Киев: Академперіодика. 2005. С. 19–43.
 15. Яремко З.М., Гаврылиев В.Д., Ястремский А.Я. и др. Агрегативная устойчивость суспензий и плотность их коагуляционной структуры // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 1. С. 129–132.

16. Яремко З., Мороз І., Петришин Р. Вплив агрегативної стійкості суспензій на просторову структуру їхніх осадів // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 407–413.

FORMATION OF THE SPATIAL STRUCTURE OF PRECIPITATES OF SUSPENSIONS OF TITANIUM DIOXIDE IN BINARY SOLUTIONS OF POLYMETHACRYLIC ACID AND SURFACTANTS

Z. Yaremko, L. Fedushynska, O. Burka, R. Petryshyn, M. Soltys

*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: zyaremko@lnu.edu.ua*

The features of the formation of the spatial structure of sedimentary precipitates formed from aqueous suspensions of titanium dioxide, that were prepared on the basis of binary solutions of polymethacrylic acid (PMAA) and surfactants of different chemical nature: cationic surfactant N-alkyl-1,3-propildiamyn $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_3NH_2$, where $n = 10\div 18$, (APDA), anionic surfactant – sodium lauretsulfat $R(OC_2H_4)_2OSO_3Na$, where $R=C_{12}\div C_{14}$, (SLS) and non-ionic surfactant – nonilfenoksypoli (ethoxy)ethanol $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$ (NFOPEE) have been considered.

It has been shown that the stacking density of particles in sedimentary precipitates depends substantially on the content of disperse medium, on the basis of which suspensions of titanium dioxide were prepared. In individual PMAA and SLS solutions the staking density of particles with their rising concentrations in suspensions increases as compared to aqueous suspensions, and in individual APDA and NFOPEE solutions – conversely – decreases. In binary solutions the dependence of the staking density of particles on the content of disperse medium is even more complex.

In the case of binary PMAA-SLS solutions it is seen that with rising of surfactant concentration in suspensions the stacking density of particles increases, but the nature of this relationship depends on the PMAA content, namely, at low concentrations of polyelectrolyte, this dependence passes through a minimum, and at high concentrations - only gradual growth of the stacking density of particles is observed.

The stacking density of particles in binary PMAA-APDA solutions with rising of APDA concentration decreases compared to aqueous suspensions and is insignificantly dependent on the PMAA content at low concentrations of polyelectrolyte, but at the highest PMAA concentration its dependence on the content of surfactant passes through a minimum and shows an increase in the stacking density of particles at high APDA concentrations.

In binary PMAA-NFOPEE solutions with rising concentration of surfactant the stacking density of particles decreases and its dependence reaches its minimum, the value of which decreases with rising concentration of polyelectrolyte.

The attempt to establish the relationship between the stacking density of particles in sedimentary precipitates and the number of primary particles in aggregates has been made. It has been ascertained on the basis of experimental results that the dependence of the stacking density of particles of sedimentary precipitates of suspensions of titanium dioxide on the number of primary particles in aggregates is of ambiguous nature.

Key words: Colloid-chemical processes, interparticle interaction, aggregative stability, dimensional structure, powder of titanium dioxide, polymethacrylic acid surfactants.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ОСАДКОВ
СУСПЕНЗИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ**

З. Яремко, Л. Федущинская, О. Бурка, Р. Петришин, М. Солтыс

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79000 Львов, Украина,
e-mail: zyaremko@lnu.edu.ua*

Рассмотрено особенности формирования пространственной структуры седиментационных осадков с водных суспензий диоксида титана, которые приготовлены на основе бинарных растворов полиметакриловой кислоты и поверхностно-активных веществ различной химической природы. Проанализирована взаимосвязь плотности укладки частиц в седиментационных осадках и количества первичных частиц в агрегатах, которые формируются в этих суспензиях вследствие влияния добавок полиметакриловой кислоты и поверхностно-активных веществ различной химической природы

Ключевые слова: коллоидно-химические процессы, межчастичное взаимодействие, агрегативная устойчивость, пространственные структуры, порошок диоксида титана, полиметакриловая кислота, поверхностно-активные вещества.

Стаття надійшла до редколегії 17.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013