

УДК 544.77

ВПЛИВ АГРЕГАТИВНОЇ СТІЙКОСТІ СУСПЕНЗІЙ НА ПРОСТОРОВУ СТРУКТУРУ ЇХНІХ ОСАДІВ

З. Яремко¹, І. Мороз², Р. Петришин¹

¹ *Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

² *Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
вул. Потапова, 9, 43021 Луцьк, Україна
e-mail: moroz.iryua1@gmail.com*

Розглянуто особливості формування просторової структури седиментаційних осадів карбонатів металів із різних дисперсійних середовищ. Описано вплив агрегованості порошків на щільність просторових структур та з'ясовано, що зі збільшенням дисперсності порошків щільність їхніх просторових структур зменшується.

Ключові слова: колоїдно-хімічні процеси, міжчастинкова взаємодія, просторові структури, порошки, дисперсність.

Ще в середині ХХ ст. Г. Кройт, підсумовуючи досягнення колоїдної хімії, у монографії [1] констатував, що агрегативно стійкіші колоїдні системи формують щільніші седиментаційні осадки порівняно з агрегативно нестійкими системами, які призводять до утворення пухких седиментаційних осадків. Донедавна цьому питанню приділяли менше уваги, та останнім часом з'явилися як експериментальні [2–4], так і теоретичні праці [4–9], присвячені вивченню взаємозв'язку між агрегативною стійкістю дисперсних систем та їхньою просторовою структурою. Такі дослідження зумовлені надзвичайно високими вимогами сучасних нанотехнологій до однорідності просторової структури вихідних (початкових) керамічних шихт та їхнього ущільнення в подальших технологічних процесах. Серед можливих причин, які зменшують пресованість нанопорошків, розглядають вплив далекосяжних сил на взаємодію наночастинок та формування їхньої просторової структури [10]. Як відомо [11], частинки порошків з розмірами до 10 мкм, можуть перебувати в агрегованому стані через дію далекосяжних поверхневих сил, проте кількісно впливу агрегованості порошків на щільність їхньої топологічної структури систематично не вивчали.

Ми обговоримо результати впливу агрегованості порошків на щільність просторової структури їхніх седиментаційних осадків, сформованих із різних дисперсійних середовищ. У дослідженнях використано порошки карбонатів металів, із яких синтезують функціональну кераміку, а саме: основного карбонату купруму $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (Fluka), основного карбонату ніколу $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ (Fluka), карбонату мангану MnCO_3 (Fluka) та карбонату кобальту CoCO_3 (Sigma–Aldrich). Ступінь чистоти карбонатів металів, які використовують у синтезі кераміки, характеризують

за вмістом основного компонента (металу). Для досліджуваних карбонатів він становив: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – 95, $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ – 90, MnCO_3 – 94, CoCO_3 – 96 %. Для приготування їхніх суспензій як дисперсійне середовище використовували бідистильовану воду з питомою електропровідністю $1 \mu\text{мСм/см}$, ізопропіловий спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (Merck) і 1,4-діоксан $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Merck). Ступінь чистоти ізопропілового спирту дорівнював 99,9 %, а 1,4-діоксану – 99,5 %.

Радіуси первинних частинок оцінено електронномікроскопічно, а їхніх агрегатів у суспензіях – седиментаційним методом аналізу дисперсності. Середньозважений радіус частинок розраховували за результатами кінетики осідання суспензій у гравітаційному полі, використовуючи методику [12]. Швидкість осідання суспензій визначали за зміною в часі їхньої оптичної густини, вимірюючи її фотоелектроколориметром КФК-3 за довжини хвилі 540 нм.

Щільність седиментаційних осадів розраховано як відношення власного об'єму частинок до об'єму седиментаційного осаду, сформованого з різних дисперсійних середовищ.

Як бачимо з результатів, наведених у табл. 1, частинки порошоків у досліджуваних середовищах перебувають у складі агрегатів, оскільки їхні радіуси значно перевищують електронномікроскопічні радіуси. Радіуси агрегатів частинок для одного й того ж порошку залежать від природи дисперсійного середовища, а саме: найменші розміри агрегатів частинок спостерігали для суспензій, у яких дисперсійним середовищем був ізопропіловий спирт, а найбільші – для суспензій, у яких дисперсійним середовищем був 1,4-діоксан.

Таблиця 1

Радіуси частинок карбонатів металів у дисперсійних середовищах різної хімічної природи

Порошок	Радіуси агрегатів частинок у рідких дисперсійних середовищах, мкм			Електронно-мікроскопічний радіус первинних частинок, мкм
	вода	1,4-діоксан	ізопропіловий спирт	
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	5,6	6,3	6,2	2,6
MnCO_3	4,2	4,4	3,6	1,6
$(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$	0,7	1,3	0,5	0,2
CoCO_3	0,4	1,2	0,4	0,1

Під час приготування суспензій унаслідок змочування та дії зовнішніх механічних сил відбувається редиспергування порошоків у дисперсійному середовищі, тобто руйнування агрегатів частинок, які існують на повітрі. Очевидно, що під час такого руйнування агрегатів частинок спочатку з їхнього складу виходять периферійні частинки, які найслабше зв'язані між собою, і залишаються найщільніші їхні ядра, які зберігають первинну структуру укладки частинок на повітрі. За таких умов у них зберігається статистично-хаотична укладка частинок, яка виникає під час вільної засипки порошоків на повітрі, із середньою щільністю укладки частинок $0,61 \pm 0,02$ [13].

На підставі одержаних результатів 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 [14]. Одержані результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Кількість первинних частинок порошків карбонатів металів у складі агрегатів у дисперсійних середовищах різної хімічної природи

Порошок	Кількість первинних частинок		
	вода	1,4-діоксан	ізопропіловий спирт
(CuOH) ₂ CO ₃	6	9	8
MnCO ₃	11	13	7
(NiOH) ₂ CO ₃	26	169	10
CoCO ₃	39	1066	39

Щільність укладки частинок у седиментаційних осадах для одного й того ж порошку також залежить від природи дисперсійного середовища і є найнижчою для 1,4-діоксану, для якого виявлено найбільшу кількість первинних частинок в агрегатах порівняно з водою та ізопропіловим спиртом (табл. 3).

Таблиця 3

Щільність укладки частинок порошків карбонатів металів у дисперсійних середовищах різної хімічної природи

Порошок	Щільність укладки частинок		
	вода	1,4-діоксан	ізопропіловий спирт
(CuOH) ₂ CO ₃	0,47	0,40	0,42
MnCO ₃	0,38	0,36	0,42
(NiOH) ₂ CO ₃	0,18	0,12	0,23
CoCO ₃	0,094	0,082	0,094

Аналіз результатів, наведених у табл. 2 і 3, підтверджує, що зі збільшенням кількості первинних частинок у складі агрегатів щільність їхніх седиментаційних осадів зменшується (див. рисунок). Залежність щільності просторової структури седиментаційних осадів φ від кількості первинних частинок у складі агрегатів n добре описує рівняння:

$$\varphi = \varphi_1 \exp(-\alpha / (n - 1)),$$

де φ_1 , α – індивідуальні параметри, які характеризують особливості просторової структури.

Розрізняють коагуляційний та некоагуляційний механізм формування просторової структури дисперсних систем. Некоагуляційну структуру формують під впливом сили земного тяжіння частинки, які не взаємодіють між собою, бо сили притягання між первинними частинками дуже малі порівняно з силою земного

тяжіння. Під коагуляційною структурою розуміють структуру, сформовану частинками, які взаємодіють між собою, фіксовані в місці їхнього першого контакту і можуть формувати просторові структури з широким діапазоном щільності. Надалі утворені агрегати частинок не руйнуються під впливом зовнішніх сил (сили земного тяжіння, броунівського руху, механічного перемішування) і є самостійними елементами у просторовій структурі.

Одержані результати свідчать, що під час приготування суспензій та їхньої седиментації просторова структура сформованих осадів має первинну (успадковану від незруйнованих агрегатів частинок) та вторинну (сформовану під час седиментації) просторові структури частинок. За цих умов формування осадів середню щільність укладки визначають за формулою

$$\varphi_0 = \varphi_1 \varphi_2,$$

де φ_0 – середня щільність укладки частинок; φ_1 – первинна щільність укладки частинок у неповністю зруйнованих агрегатах (ядрах); φ_2 – вторинна щільність укладки частинок у вигляді ядер.

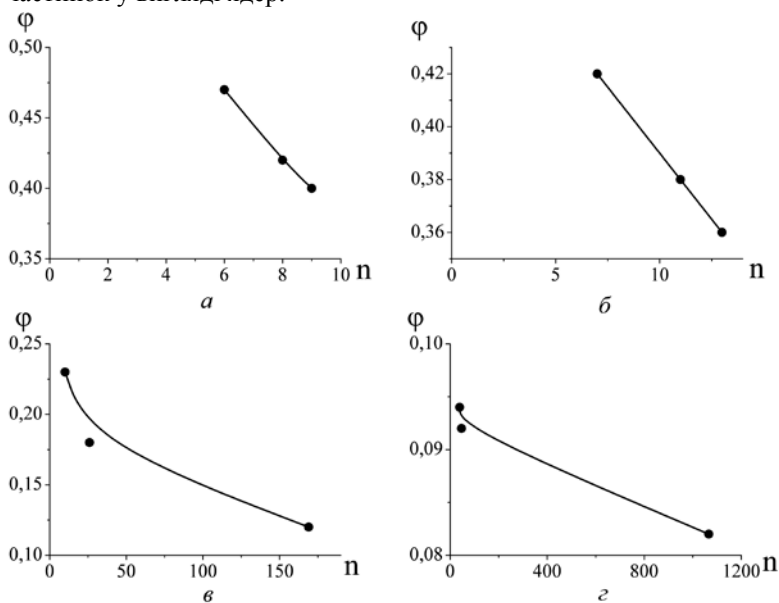


Рис. 1. Залежність щільності укладки частинок від кількості первинних частинок в агрегатах для порошоків: (CuOH)₂CO₃ (а); MnCO₃ (б); (NiOH)₂CO₃ (в); CoCO₃ (г)

У випадку порошоків (CuOH)₂CO₃ та MnCO₃ як для первинної, так і для вторинної структури переважає некоагуляційний механізм формування просторової структури, оскільки коагуляційні процеси не мають суттєвого впливу на формування просторової структури, бо гравітаційні сили (mg , де m – маса частинок; g – прискорення сили земного тяжіння) приблизно у 4 500 та 300 разів, відповідно, перевищують сили зчеплення частинок, які для карбонатів металів можна оцінити за формулою $kT/(2,5r)$, де k – константа Больцмана; T – температура [15]. Для порошоків (NiOH)₂CO₃ та CoCO₃ обидва типи просторових структур сформовані за коагуляційним механізмом, бо вплив далекосяжних поверхневих сил на формування

коагуляційної структури є дуже вагомим через те, що гравітаційні сили приблизно у 10 та 100 разів, відповідно, менші від сил зчеплення між частинками. Виявлено, що у випадку формування просторової структури за некоагуляційним механізмом параметр α набуває значення близько 2, а за коагуляційним – близько 6. Якщо знайдена залежність параметра α від типу механізму (коагуляційний чи некоагуляційний) буде підтверджена для інших систем, то його можна використовувати для прогнозування особливостей просторових структур, сформованих із високодисперсних порошків.

Отже, одержані результати та виконаний аналіз просторових структур досліджуваних порошків підтверджують вплив агрегативної стійкості суспензій на щільність їхніх просторових структур. Цей вплив зростає зі збільшенням ступеня дисперсності частинок (зменшення їхніх розмірів) у ряду порошків $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MnCO}_3 \rightarrow (\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CoCO}_3$ та залежить від природи дисперсійного середовища. Вплив дисперсійного середовища на щільність укладки частинок у седиментаційних осадах зумовлений зміною агрегативної стійкості суспензій. Суспензії, приготовлені на 1,4-діоксані, мають найнижчу агрегативну стійкість, яка зумовлює і найнижчу щільність укладки частинок у седиментаційних осадах порівняно з ізпропіловим спиртом та водою.

1. Кройт Г.П. Наука о коллоидах / Пер. с англ. В.П. Мишина. М.: Иностран. л-ра, 1955.
2. Bizi M. Contribution of static light scattering to the textural characterization of large aggregates // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 300. N 1. P. 200–209.
3. Martinez-Pedrero A., Tirado-Miranda M., Schmitt A. et al. Structure and stability of aggregates formed by electrical double-layered magnetic particles // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. Vol. 306. N 1–3. P. 158–165.
4. Wasan D., Nikolov A., Mondgil D. Colloidal dispersions: Structure, stability and geometric confinement // Powder Technology. 2005. Vol. 153. N 3. P. 135–141.
5. Moncho-Jorda A., Martinez-Lopez F., Hidalgo-Alvarez R. Simulation of aggregation in 2D: A study of kinetics, structure and topological properties // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2000. Vol. 282. N 1–2. P. 50–64.
6. Lattuada M., Wu H., Morbidelli M. Radial density distribution of fractal clusters // Chemical Engineering Science. 2004. Vol. 59. N 21. P. 4401–4413.
7. Tang S., Preece J. M., McFarlane C. M. et al. Fractal Morphology and Breakage of DLCA and RCCA Aggregates // J. Colloid Interface Sci. 2000. Vol. 221. N 1. P. 114–123.
8. Skorokhod V.V. Topical problems in the theory of technological processes for the nanostructured materials preparation // Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001. P. 225–238.
9. Topology in ordered phases: proceedings of the 1-st International Symposium on TOP. New Jersey: World Scientific, 2006.
10. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Моделирование процесса компактирования нанопорошков в рамках гранулярной динамики // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 18–29.

11. Яремко З.М., Никипанчук Д.М., Федущинская Л.Б. и др. Редиспергирование высокодисперсного порошка диоксида титана в водной среде // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 2. С. 280–285.
12. 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.
13. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991.
14. Яремко З.М., Гаврылив В.Д., Ястремский А.Я. и др. Агрегативная устойчивость суспензий и плотность их коагуляционной структуры // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 1. С. 129–132.
15. Мороз І.А., Яремко З.М., Федущинська Л.Б. Топологічна структура осадів суспензій карбонатів металів // Питання хімії і хім. технології. 2008. № 4. С. 147–152.

THE INFLUENCE OF AGGREGATE STABILITY OF SUSPENSIONS ON THE SPACE STRUCTURE OF THEIR PRECIPITATES

Z. Yaremko¹, I. Moroz², R. Petryshyn¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

²*Eastern European National University of Lesya Ukrainka
Potapova Str., 9, 43021 Lutsk, Ukraine
e-mail: moroz.iryndal@gmail.com*

The features of the formation of the space structure of sedimentary precipitation of carbonate metals from various dispersion media has been considered. Shows the effects of aggregation of the powders on the density of space structures and found that with the increase of dispersity powders decreases density of their spatial structures.

Key words: colloid-chemical processes, interparticle interaction, space structure, powders, dispersity.

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИЙ НА ПРОСТРАНСТВЕННУЮ СТРУКТУРУ ИХ ОСАДКОВ

З. Яремко¹, І. Мороз², Р. Петришин¹

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
вул. Дорошенко, 41, 79000 Львов, Украина
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

² *Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,
вул. Потапова, 9, 43021 Луцк, Украина
e-mail: moroz.iryana1@gmail.com*

Рассмотрено особенности формирования пространственной структуры седиментационных осадков карбонатов металлов из различных дисперсионных сред. Показано влияние агрегированности порошков на плотность пространственных структур и установлено, что с увеличением дисперсности порошков плотность их пространственных структур уменьшается.

Ключовые слова: коллоидно-химические процессы, межчастичное взаимодействие, пространственные структуры, порошки, дисперсность.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012