

УДК 544.77.032.1

АГРЕГАТИВНО-СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ СУСПЕНЗІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ В БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

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

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

Досліджено агрегативно-седиментаційну стійкість та полідисперсність водних суспензій діоксиду титану у водних розчинах промислових поверхнево-активних речовин різної природи та в їхніх бінарних розчинах з поліметакриловою кислотою. З'ясовано, що за наявності в суспензіях поліелектроліту добавки аніонної та катіонної ПАР практично не впливають на середній радіус частинок, проте змінюють їхню полідисперсність, а добавки катіонної ПАР суттєво впливають на весь комплекс показників дисперсності.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, поліметакрилова кислота, діоксид титану, суспензії.

Діоксид титану завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям широко застосовують у виробництві пігментів, наповнювачів, адсорбентів, компонентів кераміки тощо. Оскільки вимоги до якості композицій на основі дисперсій діоксиду титану постійно зростають, то проблема регулювання їхніх властивостей, незважаючи на велику кількість досліджень, є актуальною. Для регулювання колоїдно-хімічних властивостей дисперсних систем на основі оксидів металів застосовують різні підходи: від модифікування поверхні частинок порошоків під час їхнього виготовлення до додавання різноманітних добавок на стадії приготування композиційних напівфабрикатів. Останнім часом для формування необхідних властивостей водних суспензій діоксиду титану використовують суміші поліелектролітів та поверхнево-активних речовин [1–3].

Нижче обговорено результати дослідження агрегативної стійкості суспензій діоксиду титану, одержаних на основі водних бінарних розчинів поліелектроліту (ПЕ) та поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи. У дослідженнях використано:

- порошок діоксиду титану рутильної модифікації, середній радіус частинок, визначений електронно-мікроскопічним методом, $r_0 = 0,23$ мкм;
- поліметакрилову кислоту (ПМАК) – розчинний у воді аніонний ПЕ зі ступенем полімеризації 350 і елементарною ланкою $-\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$, молярна маса якої дорівнює 86 г/моль;
- катіонну ПАР – пропілдіамін $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, де $n = 10\text{--}18$ (промисловий зразок ПАР відомий під назвою Dinogam), критична концентрація міцелотворення $\text{ККМ} = 2,50$ ммоль/л;
- аніонну ПАР – лауретсульфат натрію $R(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OSO}_3\text{Na}$, де $R = \text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{14}$ (промисловий зразок ПАР відомий під назвою Emal-270D), $\text{ККМ} = 3,84$ ммоль/л;

- неіонну ПАР – нонілфеноксиполі(етокси)етанол $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$ (промисловий зразок ПАР відомий під назвою Triton N-57), ККМ = 2,77 ммоль/л;
- бідистильовану воду з питомою електропровідністю до 0,25 мСм/м.

Для приготування суспензій спочатку готували бінарні розчини ПМАК і ПАР з відповідними концентраціями, а потім додавали наважку порошку діоксиду титану. Концентрація твердої фази в усіх досліджуваних суспензіях дорівнювала 5 г/л. Для досягнення рівноваги отримані суспензії перемішували на механічній мішалці протягом 6 год. Агрегативну стійкість суспензій оцінювали за трьома показниками: середньозваженим радіусом частинок r , коефіцієнтом полідисперсності P (відношенням середньозваженого радіуса частинок до середньочислового радіуса) та початковою оптичною густиною A_0 , яку визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-3 за довжини хвилі 540 нм. Середньозважений радіус частинок та коефіцієнт полідисперсності розраховували за результатами кінетики осідання суспензій у гравітаційному полі, використовуючи методику [4]. Швидкість осідання суспензій визначали за зміною в часі їхньої оптичної густини, яку вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3 за довжини хвилі 540 нм. Похибка експериментальних вимірювань оптичної густини не перевищувала 1 %. Одержані результати показані на рис. 1–4.

У ході порівняльного аналізу експериментальних результатів доцільно було вивчити вплив індивідуальних ПАР на агрегативну стійкість суспензій діоксиду титану. Як бачимо з рис. 1, а, ефективна стабілізація досліджуваних суспензій забезпечена за концентрації ПАР понад ККМ. Для всіх досліджених ПАР експериментально знайдений радіус частинок r перевищує середній радіус первинних частинок діоксиду титану r_0 , знайдений електронно-мікроскопічним методом. Цей факт свідчить про те, що під час приготування суспензій не відбувається повного редиспергування агрегатів частинок, які існують у порошках на повітрі [6], а формуються рівноважні агрегати з первинних частинок. За відомим радіусом первинних частинок r_0 та знайденим експериментально радіусом частинок r можна оцінити кількість первинних частинок n в агрегатах, які формуються у суспензіях:

$$n = (f \cdot r / r_0)^3,$$

де f – коефіцієнт, який враховує структуру сформованих агрегатів і для хаотичної неупорядкованої структури дорівнює 0,615 [7].

Якщо у водних суспензіях без добавок ПАР агрегати частинок містять приблизно 1250 первинних частинок, то в суспензіях з добавками ПАР агрегати суттєво зменшуються і за концентрації ПАР понад ККМ, вони складаються приблизно з 80, 10 і 3 первинних частинок для Triton N-57, Dinoram та Emal-270D, відповідно.

Добавки усіх ПАР суттєво зменшують кількість первинних частинок у рівноважних агрегатах, особливо добавки аніонної ПАР, проте досягнути повного редиспергування до первинних частинок не вдається – здебільшого формуються агрегати, що складаються з трьох-чотирьох первинних частинок [8]. Добавки ПМАК до водних суспензій діоксиду титану також сприяють стабілізації дисперсій, а за ефективністю впливу полікіслота є між Emal-270D та Dinoram.

Поряд зі збільшенням ступеня редиспергування порошку суттєво зменшується коефіцієнт полідисперсності суспензій (див. рис. 1, б), який відображає, на скільки реальні розміри агрегатів частинок відрізняються від середнього розміру агрегатів. Таке зменшення полідисперсності суспензій є закономірним наслідком підвищення їхньої агрегативної стійкості і зменшення під впливом ПАР інтенсивності агрегативних процесів, які сприяють утворенню агрегатів різних розмірів.

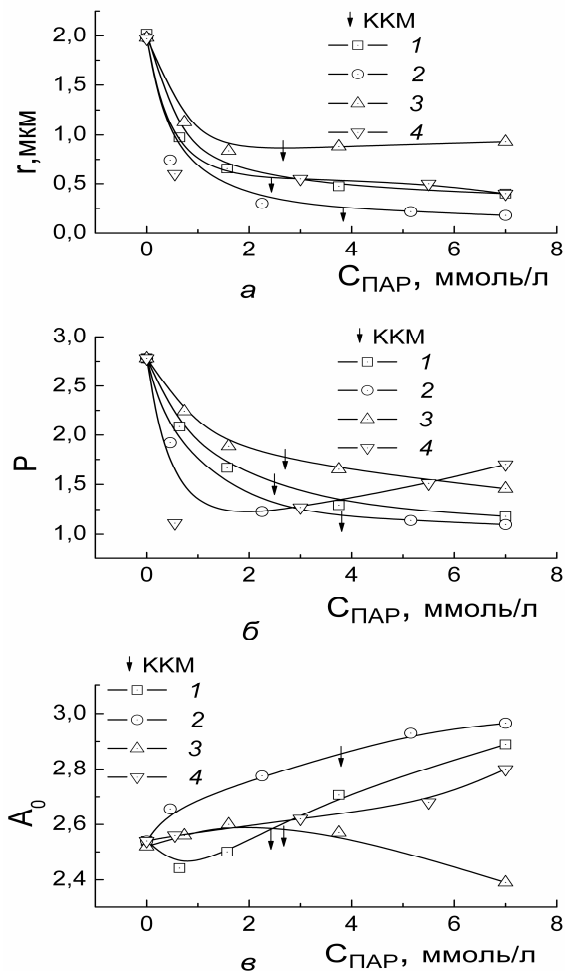


Рис. 1. Залежність радіуса частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) і початкової оптичної густини (в) суспензій діоксиду титану від концентрації індивідуальних ПАР: 1 – Dinoram; 2 – Emal-270D; 3 – Triton N-57; 4 – ПМАК

Якщо середній радіус агрегатів частинок відображає сумарний результат, зумовлений як редиспергуванням порошку під час приготування суспензій, так і агрегуванням частинок під час седиментаційного аналізу агрегативно нестійких суспензій, то початкова оптична густина суспензій відображає тільки ступінь редиспергування порошку. Якщо залежності середнього радіуса і початкової оптичної густини суспензій корелюють між собою, то такий факт є додатковим підтвердженням, що під час седиментаційного аналізу агрегативні процеси суттєво не впливають на розміри частинок і суспензії є агрегативно стійкими. Аналіз залежностей, наведених на рис. 1, а, б, в, засвідчує, що вони добре корелюють між собою і досліджувані ПАР забезпечують високий ступінь агрегативно-седиментаційної стійкості суспензій за концентрацій ПАР понад ККМ.

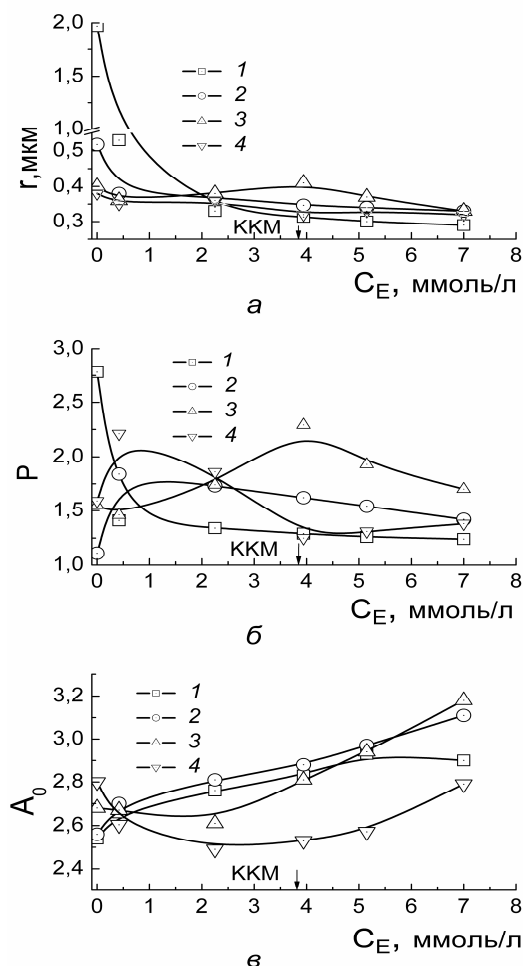


Рис. 2. Залежність радіуса частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) і початкової оптичної густини (в) суспензій діоксиду титану у водних розчинах Emal-270D + ПМАК від концентрації ПАР для концентрації карбоксильних груп ПЕ, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 5,50; 4 – 55,00

У бінарних розчинах ПМАК+Emal-270D за всіх концентрацій ПЕ добавки Emal-270D практично не впливають на середній радіус частинок (див. рис. 2, а), а характерні зміни розміру частинок і початкової оптичної густини суспензій (див. рис. 2, в) корелюють між собою. Якщо середній радіус частинок не залежить від концентрації Emal-270D за наявності ПМАК, то коефіцієнт полідисперсності (див. рис. 2, б) проходить через максимум, положення і висота якого визначені співвідношенням концентрацій ПАР і ПЕ. Оскільки обидві добавки є аніонними, а фізико-хімічні властивості бінарних розчинів однойменно заряджених ПАР та поліелектролітів, головню, зумовлені взаємодією гідрофобних хвостів Emal-270D з гідрофобними ділянками макромолекул ПМАК [9], то суттєвих змін в агрегативно-седиментаційній стійкості суспензій у їхніх бінарних розчинах не виявлено.

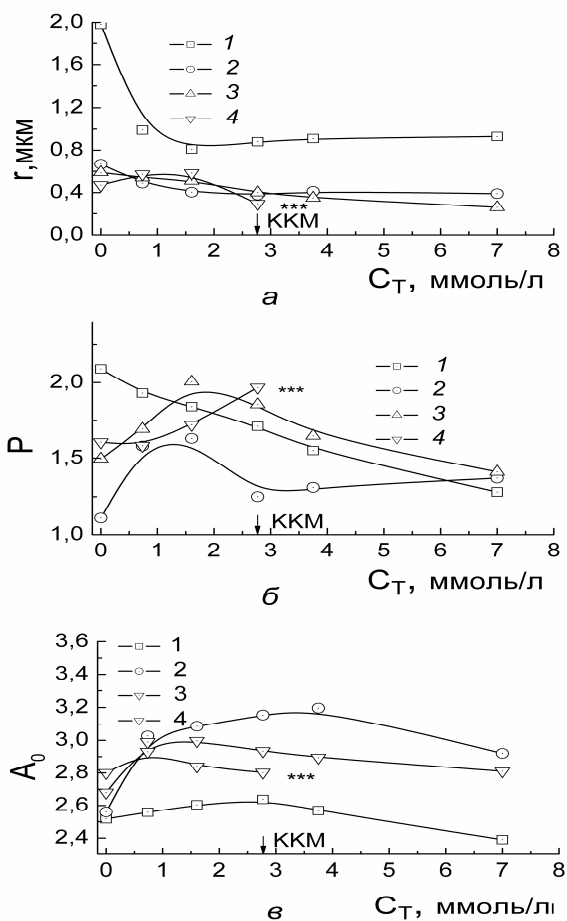


Рис. 3. Залежність радіуса частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) і початкової оптичної густини (в) суспензій діоксиду титану у водних розчинах Triton N-57 + ПМАК від концентрації ПАР для концентрації карбоксильних груп ПЕ, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 5,50; 4 – 55,00

Подібні результати отримано і для неіонної ПАР. Наприклад, добавки Triton N-57 за наявності в суспензіях ПМАК практично не впливають на середній радіус частинок (див. рис. 3, а). У бінарному розчині з концентрацією ПМАК 55,0 ммоль/л і концентраціями Triton N-57 понад ККМ, простежується фазове розділення компонентів, і седиментаційний аналіз суспензій провести неможливо. Коефіцієнт полідисперсності суспензій (див. рис. 3, б) у водних бінарних розчинах Triton N-57+ПМАК від концентрації ПАР для концентрацій ПМАК 0,55 і 5,50 ммоль/л проходить через максимум. Характер зміни початкової оптичної густини суспензій (див. рис. 3, в) від концентрації ПАР узгоджується зі зміною середнього радіуса частинок.

Властивості бінарних розчинів катіонної ПАР з аніонним ПЕ визначені співвідношенням ефектів, зумовлених як кулонівською, так і гідрофобною взаємодіями [3]. Це породжує складний характер зміни колоїдно-хімічних властивостей суспензій діоксиду титану у водних бінарних розчинах зазначеного складу.

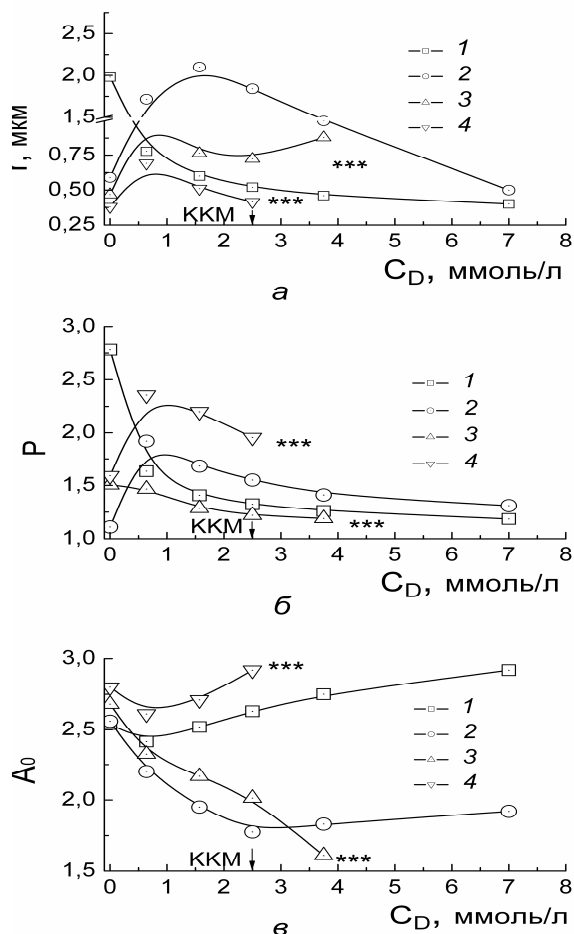


Рис. 4. Залежність радіуса частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) і початкової оптичної густини (в) суспензій діоксиду титану у водних розчинах Dinogam + ПМАК від концентрації ПАР для концентрації карбоксильних груп ПЕ, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 5,50; 4 – 55,00

Агрегативно-седиментаційна стійкість суспензій діоксиду титану, приготовлених на основі бінарних розчинів Dinogam+ПМАК, теж має складний характер (див. рис. 4).

Добавки катіонної ПАР до аніонного ПЕ з концентрацією 0,55 ммоль/л за невисоких концентрацій Dinogam погіршують стійкість суспензій, а зі збільшенням концентрації ПАР середній радіус частинок проходить через максимум (див. рис. 4, а). У розчинах із вмістом ПМАК 5,50 і 55,00 ммоль/л та концентраціями Dinogam понад ККМ простежується фазове розділення системи, зумовлене, очевидно, взаємодією протилежно заряджених макромолекул ПМАК і молекул Dinogam та взаємодією гідрофобних хвостів ПАР з гідрофобними ділянками макромолекул ПЕ. За цих умов унаслідок втрати гомогенності бінарної системи седиментаційний аналіз суспензій виконати неможливо. Залежність коефіцієнта полідисперсності суспензій у

бінарних розчинах Dinoram+ПМАК від концентрації ПАР має максимум, за винятком середовища з найвищою концентрацією ПЕ (див. рис 4, б). Однозначного зв'язку між розмірами частинок (див. рис. 4, а), полідисперсністю (див. рис 4, б) та початковою оптичною густиною суспензій (див. рис. 4, в) у розчинах Dinoram+ПМАК не виявлено.

Отже, агрегативно-седиментаційна стійкість суспензій діоксиду титану залежить від складу бінарної суміші та співвідношення компонентів, а також від співвідношення інтенсивностей кулонівської чи гідрофобної взаємодії між макромолекулами ПМАК та молекулами ПАР.

-
1. *Goodwin J.* Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers. Chichester: John Willy & Sons Ltd., 2009.
 2. *Tadros T.S.* Applied Surfactants: Principles and Applications. N. Y.: Wiley-VCH, 2006.
 3. *Holmberg K., Jonsen B., Kronberg B.* et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester: John Willy & Sons Ltd., 2002.
 4. *Яремко З.М., Солтыс М.Н., Федущинская Л.Б.* и др. К расчету дисперсионного состава суспензий по данным седиментационного анализа // Укр. хим. журн. 1987. Т. 48. № 6. С. 589–592.
 5. *Ходаков Т.С. Юдин Ю.П.* Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Химия, 1981.
 6. *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.
 7. *Яремко З.М., Федущинська Л.Б., Мороз І.А.* Моделювання топологічної структури дисперсних частинок // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 233–238.
 8. *Yaremko Z.M., Tkachenko N.H., Bellmann C.* et al. Redispergation of TiO₂ particles in aqueous solutions // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 296. N 2. P. 565–571.
 9. *Бурка О.А., Яремко З.М., Федущинська Л.Б. Солтыс М.М.* Асоціативні взаємодії поліметакрилової кислоти з аніонною поверхнево-активною речовиною у водних розчинах // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 374–381.

**AGGREGATIVE-SEDIMENTATION STABILITY OF TITANIUM DIOXIDE
SUSPENSIONS IN BINARY SOLUTIONS
OF POLYMETHACRYLIC ACID AND SURFACTANTS**

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

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

The aggregative-sedimentation stability and polydispersity of titanium dioxide suspensions in the individual industrial solutions of surfactants of different nature and in their binary solutions with polymethacrylic acid were studied. It is established that the presence of a suspension of polyelectrolyte addition of anionic and cationic surfactants, does not effect on the average particle radius, but to change their polydispersity, and the addition of cationic surfactant significantly effect on the dispersion of the whole range of issues.

Keywords: surfactants, polymethacrylic acid, titanium dioxide, suspensions.

**АГРЕГАТИВНО-СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ
ДИОКСИДА ТИТАНА В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

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

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

Исследовано агрегативно-седиментационную устойчивость и полидисперсность водных суспензий диоксида титана в индивидуальных растворах промышленных поверхностно-активных веществ различной природы и в их бинарных растворах с полиметакриловой кислотой. Установлено, что при наличии в суспензиях полиэлектролита добавки анионного и катионного ПАВ практически не влияют на средний радиус частиц, но изменяют их полидисперсность, а добавки катионного ПАВ существенно влияют на весь комплекс показателей дисперсности.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, полиметакриловая кислота, диоксид титана, суспензии.

Стаття надійшла до редколегії 14.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011