

УДК 544.77.032.1

**АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ДІОКСИДУ ТИТАНУ
В ЗМІШАНИХ РОЗЧИНАХ ПРОТИЛЕЖНО ЗАРЯДЖЕНИХ
ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА БЕНЗЕТОНІЙ ХЛОРИДУ**

В. Закордонський¹, А. Сачко², М. Дума¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vzakordonskiy@ukr.net;

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

Методом світлорозсіювання вивчено агрегативну стійкість дисперсії TiO_2 в розчинах протилежно заряджених поліметакрилової кислоти та бензетоній хлориду. Визначено, що добавка катіонного бензетоній хлориду до розчину аніонного поліелектроліту – поліметакрилової кислоти – супроводжується загалом погіршенням агрегативної стійкості дисперсії TiO_2 . Визначальна роль належить формуванню на поверхні частинок дисперсної фази полімолекулярного ПМАК–БТХ – шару гідрофобної природи. Це призводить до посилення міжчастинкової взаємодії та інтенсифікації агрегативних процесів у системі. Вплив електростатичного чинника, пов'язаного з величиною ефективного електричного заряду і взаємним відштовхуванням однойменно заряджених частинок дисперсної фази, в цих умовах значною мірою послаблюється.

Ключові слова: діоксид титану, поліметакрилова кислота, бензетоній хлорид, агрегативна стійкість.

Широке та різнопланове використання діоксиду титану (TiO_2) у виробництві паперу, кераміки, косметичних та лакофарбових виробів тощо обумовлює значний інтерес до вивчення науково-теоретичних та прикладних аспектів колоїдно-хімічних властивостей та агрегативної стійкості мінеральних дисперсій на його основі. Одним з ефективних методів контролю та регулювання властивостей мінеральних дисперсій є використання поверхнево-активних речовин (ПАР) [1–3]. Вплив ПАР на агрегативні процеси та стійкість мінеральних дисперсій є далеко неоднозначним. Загальноприйнятим є положення, згідно з яким формування на поверхні частинок адсорбційного шару гідрофільної природи є чинником стабілізації дисперсії, а гідрофобізація поверхні частинок призводить до інтенсифікації агрегативних процесів.

Як ефективні модифікатори та стабілізатори мінеральних дисперсій, широко використовують системи на основі водорозчинних полімерів та ПАР міцелярної природи. Характерною особливістю таких систем є утворення міжмолекулярних полімер-ПАР асоціатів (комплексів) та яскраво виражений синергізм взаємного впливу компонентів на фізико-хімічні властивості змішаних розчинів [4–7].

Широкого застосування як стабілізатор мінеральних дисперсій набули поліметакрилова кислота (ПМАК) та її похідні [8–12]. Дослідження агрегативної стійкості дисперсій TiO_2 у водних розчинах на основі поліметакрилової кислоти та аніонактивного додецилбензолсульфонату натрію (ДБСН) показало [12], що за еквімолярного, або близького до нього, співвідношення ПМАК–ДБСН в розчині досягається максимум агрегативної стійкості системи. Цей висновок узгоджується з результатами вивчення міжмолекулярної взаємодії в системі ПМАК–ДБСН [13], де показано, що у структурі макроланцюга ПМАК формуються так звані внутрішні міцели – макройони ДБСН. Унаслідок цього відбувається розкручування макроланцюга полікислоти й утворення високозаряджених гідрофілізованих міжмолекулярних асоціатів типу “нитка з перлинами”, зв’язування яких з поверхнею частинок TiO_2 є вирішальним чинником стабілізації дисперсії.

Ми показали, що взаємодія ПМАК з протилежно зарядженим катіонним бензетоній хлоридом (БТХ) відбувається, головню, за йонним механізмом і супроводжується утворенням міжмолекулярних асоціатів (комплексів) гідрофобної природи [14]. Співвідношення сил електростатичного притягання протилежно заряджених йоногенних груп ПМАК та БТХ і сил гідрофобної взаємодії, що визначає можливість утворення міжмолекулярних асоціатів та їх стабілізацію, значною мірою залежить від концентраційного співвідношення ПМАК–БТХ у розчині. Це спричинює неомонотонну зміну поверхневих та об’ємних властивостей розчину, а за відповідного співвідношення компонентів – явно виражене макрофазове розділення системи. Варто очікувати, що вплив концентраційного співвідношення компонентів ПМАК–БТХ на агрегативну стійкість водних дисперсій TiO_2 буде складним та неоднозначним.

Нижче наведено результати вивчення агрегативної стійкості високодисперсного діоксиду титану TiO_2 рутильної модифікації RCL-2 (DuPont, США, середній розмір частинок за даними електронної мікроскопії 0,23 мкм) у водних розчинах поліметакрилової кислоти (ПМАК, М.м. = 35 000) та катіонного бензетоній хлориду (БТХ, Nuamine-1622, бензил(диметил)2-[2-[4-(1,1,3,3тетраметилбутил)-фенокси]етокси]етиламоній хлорид, Aldrich). Вихідні розчини ПМАК та БТХ та їхні суміші виготовляли на бідистильованій воді. Агрегативну стійкість дисперсій діоксиду титану вивчали за допомогою вимірювання інтенсивності розсіяного світла I_p (ум. од.) під кутом 90° на довжині хвилі $\lambda = 490 \pm 10$ нм [12]. Похибка вимірювання I_p не перевищує 5 %. Для гомогенізації та руйнування первинних агрегатів частинок дисперсії TiO_2 піддавали ультразвуковій обробці на частоті 44 кГц протягом 30 с з подальшим механічним перемішуванням протягом 30 хв. Концентрація дисперсної фази становила 0,08 % мас.

Для розрахунку фракційних характеристик досліджених дисперсій вихідні криві світлорозсіювання $I_p = f(\tau)$ були апроксимовані гаусівськими функціями і трансформовані у криві седиментації $Q_\tau = f(\tau)$ за допомогою рівняння

$$Q_\tau = 1 - \frac{I_{p,\tau}}{I_{p,0}}, \quad (1)$$

де $I_{p,0}$, $I_{p,\tau}$ – інтенсивність розсіяного світла в початковий момент часу і на момент часу τ , відповідно; Q_τ – масова частка дисперсії, яка осіла на момент τ .

На підставі отриманих Q_r -кривих за методом Авдєєва [15] розраховано диференціальні функції розподілу $f(r)$ частинок TiO_2 за радіусами. Методом кусково-лінійної апроксимації [16] експериментальних даних обчислені ефективний середньозважений радіус R_1 (в мкм) частинок TiO_2 , величину питомої поверхні дисперсії $S_{\text{пит}}$ (в $\text{м}^2/\text{г}$), число та характеристики виділених фракцій – розрахунковий ефективний радіус R (в мкм) та відносний вміст (в %) відповідної фракції.

На рис. 1 показано диференціальні функції розподілу $f(r)$ частинок TiO_2 у воді та в розчинах ПМАК різної концентрації. Фракційні характеристики відповідних дисперсій TiO_2 наведено в табл. 1.

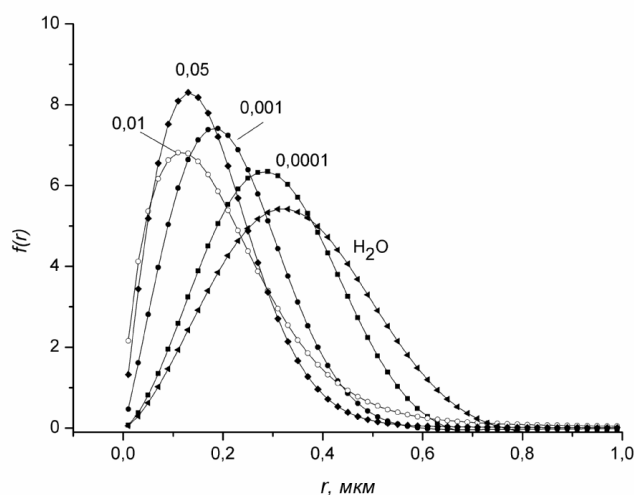


Рис. 1. Диференціальні функції розподілу $f(r)$ частинок TiO_2 у воді та в розчинах ПМАК. Концентрація ПМАК в осн.-моль/ дм^3

Як бачимо, уже незначні добавки ПМАК (10^{-4} – 10^{-3} осн.-моль/ дм^3) спричинюють зміщення функції розподілу $f(r)$ в область менших значень радіусів порівняно з дисперсією TiO_2 у воді. По мірі підвищення концентрації ПМАК простежується також помітне звуження функції розподілу $f(r)$, яке є ознакою зменшення набору ефективних значень радіусів частинок, що підтверджується даними, наведеними в табл. 1.

Таблиця 1

Фракційні характеристики дисперсій TiO_2 у воді та в розчинах ПМАК

Параметр	Концентрації ПМАК, осн.-моль/ дм^3				Дисперсія TiO_2 у воді
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	
R_1 , мкм	0,27	0,21	0,23	0,18	0,35
$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	3,92	3,90	4,02	4,53	2,46
Фракції*	0,62/2	0,36/27	0,42/21	0,32/26	0,71/сліди
	0,43/33	0,15/73	0,26/16	0,13/74	0,51/35
	0,32/23		0,14/63		0,38/22
	0,11/42				0,20/43

*Чисельник – радіус фракції, мкм; знаменник – вміст фракції, %.

Як бачимо, в дослідженому інтервалі концентрацій ПМАК значення ефективних розмірів частинок TiO_2 незначно відрізняється від результатів електронно-мікроскопічного аналізу і мають тенденцію до пониження з підвищенням концентрації розчину ПМАК. Усе це свідчить про явно виражений стабілізуючий вплив добавок ПМАК на дисперсію TiO_2 . Цей ефект, очевидно, має адсорбційну природу і пов'язаний з формуванням на поверхні частинок дисперсної фази полімолекулярного шару з адсорбованих макромолекул ПМАК і зв'язаних з ними молекул води, що призводить до послаблення міжчастинкової взаємодії та стабілізації дисперсії.

На рис. 2 та в табл. 2 показано диференціальні функції розподілу $f(r)$ частинок дисперсної фази та фракційний склад дисперсії TiO_2 в розчинах БТХ.

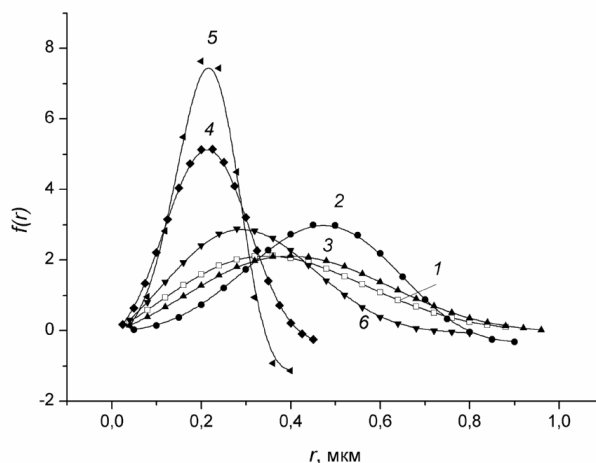


Рис. 2. Диференціальні функції розподілу $f(r)$ частинок TiO_2 у розчинах БТХ, моль/дм³:
1 – 0,00005; 2 – 0,0001; 3 – 0,0005; 4 – 0,001; 5 – 0,005; 6 – 0,01

Насамперед зазначимо той факт, що в розчинах БТХ з концентрацією 10^{-3} – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ агрегативна стійкість дисперсії TiO_2 є максимальною: значення ефективних розмірів частинок R_1 в цій області практично не відрізняються від усереднених значень розмірів індивідуальних частинок TiO_2 за даними електронної мікроскопії 0,23 мкм (див. табл. 2). В області максимальної стабільності дисперсна фаза на 87–98 % складається з частинок, ефективні розміри яких практично збігаються з розмірами індивідуальних частинок TiO_2 . Зміщення концентрації розчину БТХ в одну і другу сторону від області максимальної стабільності призводить загалом до погіршення агрегативної стійкості дисперсії, що виражається у збільшенні значення ефективних розмірів частинок і до збільшення кількості виділених фракцій (див. табл. 2).

Залежність значень ефективних розмірів частинок дисперсної фази від концентрації БТХ не є монотонною, що показано на рис. 3 у вигляді залежності середньозваженого радіуса R_1 від концентрації БТХ (крива 1). Як бачимо, в дослідженому інтервалі концентрацій БТХ можна виділити дві області, де агрегативна стійкість дисперсії TiO_2 суттєво відрізняється.

Таблиця 2

Фракційні характеристики дисперсій TiO_2 в розчинах БТХ

Параметр	Концентрація БТХ, моль/дм ³					
	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,01
R_1 , мкм	0,36	0,50	0,35	0,19	0,16	0,28
$S_{\text{шт}}$, м ² /г	3,35	2,19	4,15	4,46	4,49	3,10
Фракції *	0,91/4 0,63/16 0,52/22 0,43/12 0,12/46	0,92/3 0,64/55 0,50/22 0,15/29	1,25/3 0,81/18 0,51/21 0,11/58	0,35/13 0,15/87	0,17/2 0,16/98	0,64/2 0,45/26 0,34/21 0,16/51

*Чисельник – радіус фракції, мкм; знаменник – вміст фракції, %.

Перша область – це область доміцелярних концентрацій $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. У цій області агрегативна стійкість модифікованих дисперсій є нижчою порівняно з дисперсіями TiO_2 без добавок БТХ, і загалом простежується тенденція до погіршення агрегативної стійкості по мірі підвищення концентрації БТХ. За концентрації $0,0001$ моль/дм³ БТХ ступінь агрегованості частинок TiO_2 є максимальною, а 55 % частинок мають ефективний розмір 0,61 мкм.

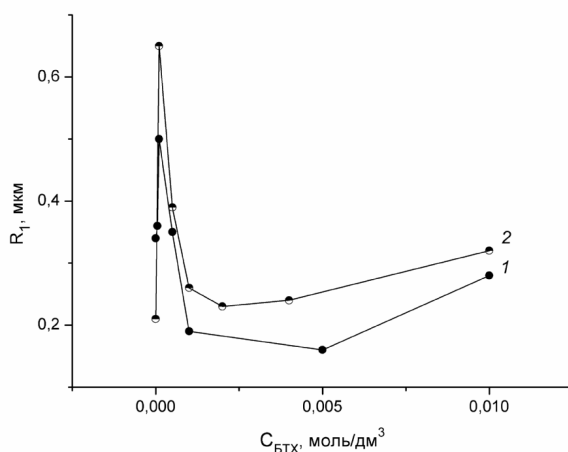


Рис. 3. Залежність середньозваженого радіуса R_1 частинок TiO_2 від концентрації БТХ:
1 – розчини БТХ; 2 – бінарні розчини ПМАК–БТХ

Якщо взяти до уваги, що критична концентрація міцелоутворення БТХ становить $3,76 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ [17], то погіршення агрегативної стійкості в доміцелярних розчинах катіонного БТХ є очікуваним і пов'язано з гідрофобізацією поверхні частинок TiO_2 внаслідок формування на поверхні твердої фази адсорбційного шару ізольованих молекул БТХ. Додатковим чинником агрегативної нестабільності дисперсії є пониження ефективного заряду частинок TiO_2 внаслідок нейтралізаційної взаємодії додатньо заряджених іонів БТХ⁺ з негативно зарядженими поверхневими групами TiO_2 .

Друга область – це область міцелярних концентрацій БТХ. У цій області дисперсії TiO_2 поведуть себе як агрегативно стійкі системи і характеризуються гранично низьким рівнем агрегованості. В області максимальної стабільності ($C_{\text{БТХ}} = 1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) дисперсна фаза на 87–98 % складається з частинок, ефективні розміри яких практично збігаються з розмірами індивідуальних частинок TiO_2 .

Явище високої агрегативної стабільності мінеральних дисперсій в міцелярних розчинах ПАР добре відоме. У цьому випадку вирішальну роль у стабілізації мінеральних дисперсій відіграє формування на поверхні адсорбційного шару міцелярної природи, що забезпечує граничний рівень гідрофілізації поверхні, а отже, максимальне послаблення міжчастинкової взаємодії [1–3]. Проведені попередньо дослідження кінетики згасання флуоресценції пірену в розчинах БТХ різної концентрації показали, що міцелярні розчини БТХ складаються з компактних надмолекулярних агрегатів – міцел, для яких час згасання флуоресценції пірену становить 208–244 нс. Водночас, поряд з ними існує невелика кількості утворень, для яких характерні малі часи згасання 37–76 нс. Це можуть бути неповністю сформовані міцелярні структури. Пірен-проба в таких формаціях недостатньо ізольована від розчинника і гасником флуоресценції можуть бути молекули води.

Перехід до надміцелярних розчинів ($C_{\text{БТХ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) супроводжується деяким розширенням інтервалу значень ефективних радіусів частинок TiO_2 та збільшенням числа виділених фракцій (рис. 2, крива б, табл. 2), що може свідчити про погіршення агрегативної стійкості дисперсії в надміцелярних розчинах БТХ. Подібний характер впливу підвищених концентрацій деяких катіоноактивних ПАР на агрегативну стійкість мінеральних дисперсій відмічено також у праці [18]. Можливо, у цьому разі певну роль відіграє кінетичний чинник, пов'язаний з несформованістю захисного адсорбційного шару на поверхні TiO_2 у концентрованих розчинах БТХ. Відомо, що концентровані розчини ПАР характеризуються певним ступенем структурованості, що може ускладнювати перехід надмолекулярних структур ПАР на поверхню.

Щоб простежити вплив бінарних сумішей ПМАК–БТХ на агрегативну стійкість дисперсій TiO_2 , ми вибрали відносно агрегативно стабільні дисперсії з концентрацією 10^{-3} осн.-моль/дм³ ПМАК. Концентрацію БТХ змінювали від $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} моль/дм³. Одержані результати у вигляді диференціальної функції розподілу частинок TiO_2 за радіусами $f(r)$ та фракційного складу дисперсії в змішаних розчинах ПМАК–БТХ залежно від концентрації БТХ показано на рис. 4 та наведено в табл. 3. Порівняння результатів фракційного складу та функцій розподілу частинок дисперсій TiO_2 в розчинах індивідуального БТХ (рис. 2, табл. 2) та в змішаних розчинах ПМАК–БТХ (рис. 4, табл. 3) свідчить про те, що добавки катіонного бензетоній хлориду до розчину протилежно зарядженого поліелектроліту – ПМАК, спричинюють явне погіршення агрегативної стійкості дисперсії TiO_2 .

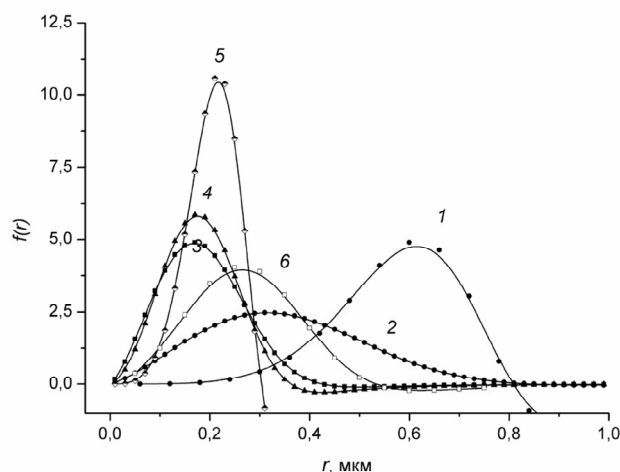


Рис. 4. Диференціальні функції розподілу $f(r)$ частинок TiO_2 у змішаних розчинах ПМАК–БТХ. $C_{\text{ПМАК}} = 0,001$ осн.-моль/дм³. $C_{\text{БТХ}}$, моль/дм³:
1 – 0,0001; 2 – 0,0005; 3 – 0,001; 4 – 0,002; 5 – 0,005; 6 – 0,01

Ця закономірність простежується для всього дослідженого інтервалу вмісту БТХ в бінарній системі ПМАК–БТХ. Залежність $R_I = f(C_{\text{БТХ}})$ для дисперсій TiO_2 у змішаних розчинах ПМАК–БТХ (рис. 3, крива 2) зсунута в сторону більших значень ефективних радіусів частинок дисперсної фази порівняно з залежністю $R_I = f(C_{\text{БТХ}})$ для дисперсій TiO_2 у розчинах БТХ (рис. 3, крива 1).

Таблиця 3

Фракційні характеристики дисперсій TiO_2 у змішаних розчинах ПМАК (0,001 осн.-моль/дм³)–БТХ

Параметр	ПМАК (10^{-3} осн.-моль/дм ³)–БТХ (моль/дм ³)						
	0	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,01
R_I , мкм	0,21	0,65	0,39	0,26	0,23	0,24	0,32
S_{num} , м ² /г	3,90	1,50	2,94	3,17	3,80	3,73	2,08
Фракції*	0,36/27 0,15/73	1,44/17 1,02/14 0,56/8 0,36/62	1,25/3 0,81/18 0,50/21 0,18/58	0,40/2 0,35/52 0,16/46	0,51/9 0,26/30 0,17/61	0,42/28 0,17/72	0,71/8 0,43/35 0,20/57

*Чисельник – радіус фракції, мкм; знаменник – вміст фракції, %.

Зауважимо, що в обох випадках – за наявності (крива 2) та відсутності ПМАК (крива 1) – залежності $R_I = f(C_{\text{БТХ}})$ мають подібний характер. Це свідчить про те, що визначальний вплив на перебіг агрегативних процесів в дисперсії TiO_2 у досліджених системах належить поверхнево-активному компоненту – бензетоній хлориду. Для пояснення такої поведінки дисперсій TiO_2 у змішаних розчинах ПМАК–БТХ варто

взяти до уваги особливості міжмолекулярної взаємодії протилежно заряджених компонентів поліелектроліт-ПАР. Як було показано в [14], взаємодія поліметакрилової кислоти з бензетоній хлоридом супроводжується утворенням міжмолекулярних асоціатів гідрофобної природи. Це спричинює фазове розділення системи у вигляді опалесценції, помутніння розчину, а за певного співвідношення ПМАК–БТХ – навіть макрофазове розділення системи і появу осаду. Втім, фазове розділення системи ПМАК–БТХ має екстремальний характер і проходить через максимум за певного концентраційного співвідношення ПМАК–БТХ. У нашому випадку ($C_{\text{ПМАК}} = 1 \cdot 10^{-3}$ осн.-моль/дм³) поява осаду простежується в області $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ БТХ. У цій області весь БТХ зв'язується полікислотою (ступінь зв'язування досягає 92 %), вільних неасоційованих молекул БТХ у системі практично немає.

Унаслідок посилення гідрофобної взаємодії зв'язаних з полікислотою неполярних радикалів БТХ на фоні пониження ефективного електричного заряду макроланцюга та послаблення електростатичного відштовхування кінетичних сегментів, в розчині відбувається формування компактних міжмолекулярних асоціатів ПМАК–БТХ гідрофобної природи. Зв'язування таких гідрофобізованих утворень з поверхнею частинок до TiO_2 призводить до явно вираженої гідрофобізації поверхні дисперсних частинок і до різкого посилення міжчастинкової взаємодії, а отже, – до посилення агрегативних процесів у системі. Подальше підвищення концентрації БТХ викликає гідрофілізацію поверхні полімер-сурфактантних комплексів унаслідок адсорбційного зв'язування надлишкових молекул БТХ та утворення розчинних асоціатів ПМАК–БТХ. З огляду на це змішані розчини за $C_{\text{БТХ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ характеризуються слабковираженою опалесценцією, а за вищих концентрацій БТХ є повністю гомогенними. Агрегативна стійкість дисперсій у цьому випадку пов'язана з формуванням на поверхні частинок TiO_2 гідрофілізованого полімолекулярного шару ПМАК–БТХ.

У зв'язку з цим не можна обійти питання про вплив електростатичної складової на агрегативну стійкість досліджених дисперсій. Для в'яснення цього проведено вимірювання методом макроелектрофорезу ζ -потенціалу частинок TiO_2 залежно від складу дисперсійного середовища. Результати вимірювань наведено в табл. 4. Визначено, що у воді та в розчинах ПМАК кислоти ζ -потенціал частинок TiO_2 набуває від'ємних значень. Водночас, за наявності катіонного БТХ унаслідок переважаючої адсорбції катіонів БТХ на поверхні TiO_2 , відбувається пониження від'ємного заряду частинок аж до перезарядки. За $C_{\text{БТХ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ частинки TiO_2 набувають додатного заряду 33–39 мВ. За нижчих концентрацій БТХ ($C_{\text{БТХ}} \leq 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) дисперсія TiO_2 флокулює, так що вимірювання ζ -потенціалу методом макроелектрофорезу стає практично неможливим.

Це свідчить про те, що внаслідок нейтралізаційних ефектів ζ -потенціал частинок TiO_2 знижується до критичних значень. Аналогічна картина простежується і в дисперсіях на основі змішаних розчинів ПМАК–БТХ. Очевидно, цим можна до деякої міри пояснити відносно низьку агрегативну стійкість дисперсій TiO_2 в розчинах БТХ та в розчинах ПМАК–БТХ за низьких концентрацій БТХ. У цьому випадку понижене значення ζ -потенціалу є чинником, який сприятиме посиленню агрегативних процесів у системі.

Таблиця 4

ζ-потенціал частинок TiO₂ в різних дисперсійних середовищах

Середовище	ζ-потенціал (мВ) за різної концентрації, моль/дм ³					
	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	2·10 ⁻³	4·10 ⁻³	0,01
Розчин ПМАК	- 64		- 49			- 52
Розчин БТХ	*	*	+ 33		+ 36	+ 42
Розчин ПМАК (10 ⁻³ М) + БТХ	*	*	+ 35	+ 39	+ 33	+ 60

* Дисперсія седиментаційно нестабільна, вимірювання неможливе.

Водночас прямої кореляції між величиною ефективного заряду частинок дисперсної фази (ζ-потенціалом) та агрегативною стійкістю TiO₂ в досліджених системах не існує. Про це може свідчити факт погіршення агрегативної стійкості дисперсій в розчинах з концентрацією БТХ 0,01 моль/л, в яких ζ-потенціал частинок TiO₂ набуває максимальних додатних значень 42–60 мВ. Підвищене значення ζ-потенціалу частинок TiO₂ в цих розчинах (див. табл. 4) не супроводжується поліпшенням агрегативної стійкості дисперсії. Водночас, у розчинах поліметакрилової кислоти 10⁻⁴–10⁻² осн.-моль/дм³ помітне покращення агрегативної стійкості дисперсії простежується на фоні навіть деякого пониження від'ємного значення ζ-потенціалу від -64 до -52 мВ.

Отже, можна зробити висновок про складний та неоднозначний вплив катіонактивного БТХ на агрегативну стійкість модифікованих ПМАК дисперсій TiO₂. Вирішальний вплив на агрегативну стійкість дисперсій у цьому разі відіграє молекулярно-сольватаційний чинник. Формування на поверхні частинок дисперсної фази полімолекулярного ПМАК–БТХ шару гідрофобної природи призводить до посилення гідрофобної взаємодії частинок дисперсної фази та до погіршення агрегативної стійкості дисперсії. В цих умовах вплив електричного чинника стабілізації, пов'язаного з величиною ефективного заряду і взаємним відштовхуванням однойменно заряджених частинок дисперсної фази, значною мірою нівелюється.

1. *Ребиндер П. А.* Устойчивость дисперсных систем и их стабилизация поверхностно-активными веществами // Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия (избр. труды). М.: Наука, 1978. 368 с.
2. *Арипов Э. А., Глекель Ф. Л., Хамраев С. С.* Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ // Журн. ВХО им. Менделеева. 1989. Т. 34. № 2. С. 75–81.
3. *Глазман Ю. М., Фукс Г. Н.* Факторы агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 140–158.
4. *Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах (пер. с англ.). М.: Изд. БИНОМ. 2007.
5. *Wilk R. A.* Surfactant self-assembled materials // Surfactants and dispersed systems in theory and practice // Materials of Scientific conference, Polanica Zdroj Poland, 2003. P. 13–20.

6. *Diamant H., Andelman D.* Self-assembly in mixtures of polymers and small associating molecules // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. P. 8050–8061.
7. *Одинцова О. И.* Синтетические полиэлектролиты и особенности их взаимодействия с поверхностно-активными веществами // *Изв. ВУЗОВ. Серия: Химия и Хим. техн.* 2009. Т. 52. № 8. С. 3–11.
8. *Cesarano J., Aksay Ilhan A., Bleier A.* Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly (methacrylic acid) Polyelectrolyte // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71. Iss. 14. P. 250–255.
9. *Soltys M. M., Yaremko Z. M., Nykypanchuk D. V.* Polymethacrylic Acid Adsorption and the Aggregation Stability of Titanium Dioxide Suspensions // *Adsorption, Science and Technology*. 1999. Vol. 17. P. 37–52.
10. *Tkachenko N. H., Yaremko Z. M., Bellmann C., Soltys M. M.* Influence of poly(methacrylic acid) on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. Vol. 279. P. 149–158.
11. *Яремко З., Федущинська Л., Бурка О.* та ін. Формування просторової структури осадів суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2014. Вип. 52. Ч. 2. С. 486–493.
12. *Закордонський В., Сачко А., Солтис М.* и др. Міжмолекулярна взаємодія й агрегативна стійкість діоксиду титану в змішаних розчинах поліметакрилової кислоти та додецилсульфонату натрію // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2012. Вип. 53. С. 267–284.
13. *Сачко А. В., Загордонский В. П., Волошиновский А. С., Голод Т. Ю.* Механизм взаимодействия полиметакриловой кислоты с додецилбензолсульфонатом натрия у водных растворах // *Журн. физ. химии*. 2009. Т. 83. № 7. С. 1094–1101.
14. *Tugay A. V., Zakordonskiy V. P.* Regularities in the Association of Polymethacrylic Acid with Benzethonium Chloride in Aqueous Solutions // *Rus. J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 80. N 6. P. 909–914.
15. *Авдеев Н. Я.* Некоторые вопросы седиментометрического дисперсионного анализа // *Коллоид. журн.* 1964. Т. XXVI. № 2. С. 145–152.
16. *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.
17. *Закордонський Віктор, Сачко Анастасія.* Міжмолекулярна взаємодія у розчинах бінарних сумішей поверхнево-активних речовин // *Праці НТШ*. 2011. Т. 28. Хімія і біохімія. С. 84–104.
18. *Петришин Р., Яремко З., Солтис М.* Агрегативна стабільність водних суспензій мінеральних оксидів у розчинах катіонних поверхнево-активних речовин // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 322–326.

**THE AGGREGATION STABILITY OF TITANIUM DIOXIDE
IN MIXED SOLUTIONS OF OPPOSITELY CHARGED
POLYMETHACRYLIC ACIDE AND BENZETHONIUM CLORIDE**

V. Zakordonskiy, A. Sachko, M. Duma

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyrila & Methodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua;*

²*Yuriy Fedkovych National University of Chernivtsi,
Kotsyubynskiy Str., 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine*

The aggregation stability of TiO₂-suspensions in mixed solutions of oppositely charged polymethacrylic acid (PMAA) and benzethonium chloride (BTC) was studied by nephelometry method. The results are analyzed taking into account the effect of the nature, concentration of the components of the dispersion medium on the electrostatic and molecular-solvation factors of aggregative stability of mineral suspensions. The results suggest a complex and ambiguous influence of the cationic benzethonium chloride on the properties of aqueous suspensions of TiO₂. The adsorption of BTC⁺ on the surface of TiO₂ leads to reduction of negative charge (zeta potential) of the particles. At concentrations of BTC $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ zeta potential of particles is close to zero: dispersed system becomes aggregative unstable with pronounced signs of flocculation. Increasing concentrations of BTC to 0.01 mol/dm³ causes an the increase in aggregative stability of suspension, zeta potential TiO₂ particles reaches to the positive values of 33–42 mV. In the micellar region of benzethonium chloride $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ mol/ dm³ aggregative stability of suspension passes through a maximum, the dispersed phase consists practically from the individual particles. The additives of anionic PMAA to the benzethonium chloride aqueous solution leads to deterioration of aggregative stability of suspension. The decisive role here belongs to the formation on the surface of the dispersed particles polymolecular PMAA–BTC layer of hydrophobic nature. This leads to increased interparticle interaction and intensification of aggregation processes in the system. Effect of electrostatic factor, associated with the effective value of the electric charge and the mutual repulsion of like charged particles dispersed phase, in these conditions significantly is weakened.

Key words: titanium dioxide, polymethacrylic acid, benzethonium chloride, aggregative stability.

Стаття надійшла до редколегії 07.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017