

1. Афонский С. С., Губская Е. С., Чмель Л. Л., Кублановский В. С. // Журн. прикл. химии. -1987. № 9. -С. 2116—2119.
2. Афонский С. С., Новицкая Н. Г., Губская Е. С. // Сб. "Кинетика и электродные процессы в водных растворах". -К.: Наук. думка, -1983. -С. 118—120.
3. А. с. СССР № 865812. С 01 g 37/00 / С. С. Афонский, Г. Н. Новицкая, Е. С. Губская и др. -Опубл. 23.09.81; Бюл. № 35.
4. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. -М.: Химия, 1973.
5. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. -К.: Наук. думка, 1972.

Институт общей и неорганической химии НАН Украины  
им. В. И. Вернадского, Киев

Поступила 16.05.97

УДК 541.18:661.18

М. М. Солтис, З. М. Яремко, В. Д. Гаврилів, М. М. Яцишин

## РЕДИСПЕРГУВАННЯ ПОРОШКУ ДІОКСИДУ ТИТАНУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ

Досліджено адсорбцію поліметакрилової кислоти з молекулярною масою  $70 \cdot 10^3$  та додецилбензолсульфонату натрію на високодисперсному порошку діоксиду титану в залежності від вмісту адсорбента в системі. На основі цих даних розраховано число первинних частинок діоксиду титану в агрегатах в умовах проведення адсорбційних дослідів. Показано, що розміри агрегатів із частинок діоксиду титану залежать від вмісту твердої фази в системі і розчини додецилбензолсульфонату натрію є більш ефективними диспергаторами і стабілізаторами, ніж розчини поліметакрилової кислоти.

Високодисперсні порошки, зокрема діоксиду титану, знаходять все ширше застосування в різних галузях промисловості. Основна проблема, яка виникає при їх практичному використанні, полягає в тому, щоб добитися повного редиспергування порошоків у рідких середовищах до первинних частинок і забезпечити їх подальшу стабільність.

В роботі [1] показано, що рівноважний ступінь редиспергування порошоків у рідинах залежить від об'ємної долі твердої фази і енергії взаємодії між частинками. Тому при редиспергуванні порошоків широко використовуються низько- та високомолекулярні поверхнево-активні речовини, які внаслідок адсорбції на границі розділу фаз суттєво змінюють енергію взаємодії між частинками. Однак їх можливості ще не вивчені повністю.

У даній роботі приведені результати редиспергування порошку діоксиду титану у водних розчинах поліметакрилової кислоти та додецилбензолсульфонату натрію. В дослідженнях використано діоксид титану рутильної модифікації (фірма Дюпон, США) з середнім розміром первинних частинок 0,21 мкм. Зразки поліметакрилової кислоти з молекулярною масою  $70 \cdot 10^3$  (ПМАК-70) синтезували методом радикальної полімеризації. Додецилбензолсульфонат натрію використовували у вигляді промислової ПАР ATLAS-G3300, яка містить 90 % основної речовини.

Адсорбційні досліді проводили шляхом змішування певної наважки порошку діоксиду титану з водним розчином ПМАК-70 чи ATLAS-G3300 заданої концентрації. Для встановлення рівноваги одержані суспензії перемішували на механічній мішалці протягом 24 год. Рівноважний розчин відділяли від твердої фази центрифугуванням. Початкову та рівноважну концентрації ПМАК-70 визначали шляхом титрування розчином гідроксиду калію відповідної концентрації. Концентрації ATLAS-G3300 визначали з

допомогою спектрофотометра "Specord-M 40" по поглинанню сульфогрупи. Величину адсорбції, віднесену до одиниці маси адсорбента, розраховували за формулою

$$A_m = \frac{(C_0 - C_v)V}{m}, \quad (1)$$

де  $A_m$  — адсорбція, мг/г,  $C_0$  і  $C_v$  — початкова і рівноважна концентрація адсорбента, мг/см<sup>3</sup>;  $V$  — об'єм адсорбційної системи, см<sup>3</sup>;  $m$  — маса адсорбента, г. Одержані результати приведені на рис. 1.

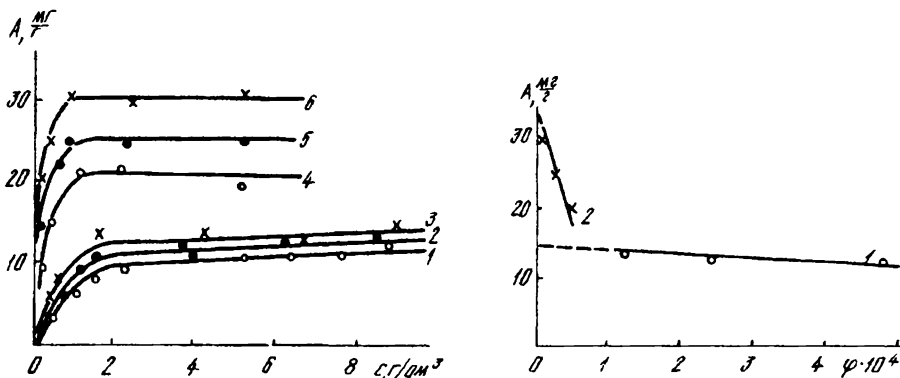


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ATLAS-G3300 (1–3) і ПМАК-70 (4–6) на діоксиді титану при вмісті твердої фази в системі: 200 (1), 100 (2), 50 (3), 20 (4), 10 (5) і 5 г/дм<sup>3</sup> (6).

Рис. 2. Залежність адсорбції ATLAS-G3300 (1) і ПМАК-70 (2) на діоксиді титану від об'ємної долі адсорбенту в системі.

Із збільшенням вмісту адсорбента в системі величина адсорбції зменшується. Це можна пояснити тим, що із збільшенням концентрації твердої фази зменшується ефективна поверхня адсорбента внаслідок утворення агрегатів частинок. Якщо прийняти, що величина адсорбції, віднесена до одиниці площі поверхні  $A_s$ , визначається тільки природою адсорбента, адсорбата і розчинника (тобто в умовах даного експерименту вона є постійною), то величина адсорбції, віднесена до одиниці маси адсорбента  $A_m$ , буде рівна:

$$A_m = A_s \cdot S, \quad (2)$$

де  $S$  — ефективна питома поверхня адсорбента в адсорбційному досліді.

При незначному вмісті адсорбента в системі можна прийняти, що відносне зменшення ефективної питомої поверхні адсорбента є пропорціональне його об'ємній долі:

$$\frac{S}{S_0} = 1 - \alpha \varphi, \quad (3)$$

де  $S_0$  — геометрична (максимально доступна для адсорбата) питома поверхня адсорбента,  $\varphi$  — об'ємна доля адсорбента,  $\alpha$  — коефіцієнт пропорціональності. Підставивши (3) в (2), одержуємо

$$A_m = A_s \cdot S_0 - A_s \cdot S_0 \alpha \varphi. \quad (4)$$

Згідно з рівнянням (4) залежність  $A_m$  від  $\varphi$  повинна мати лінійний характер. Результати, приведені на рис. 2, підтверджують це припущення і дозволяють визначити максимально можливу адсорбцію шляхом екстраполяції даної залежності до об'ємної долі, рівної нулю, а саме  $A_s \cdot S_0$ .

Поділивши праву і ліву частини рівняння (4) на  $A_s \cdot S_0$ , маємо

$$\frac{A_m}{A_s \cdot S_0} = 1 - \alpha \varphi. \quad (5)$$

Комбінуючи (3) з (5), одержуємо

$$\frac{A_m}{A_s \cdot S_0} = \frac{S}{S_0} \quad (6)$$

Співвідношення  $S/S_0$  можна знайти іншим шляхом із геометричних розмірів первинних частинок та їх агрегатів. Геометрична питома поверхня адсорбента, який містить в одиниці маси порошку  $n$  частинок з радіусом  $r$ , дорівнює

$$S_0 = 4\pi r^2 n \quad (7)$$

Ефективна питома поверхня агрегованого адсорбента, який містить в одиниці маси порошку  $N$  агрегатів з радіусом  $R$ , дорівнює

$$S = 4\pi R^2 N \quad (8)$$

Якщо агрегати утворюються із  $k$  первинних частинок, то очевидно, що

$$N = \frac{n}{k} \quad (9)$$

Ефективний радіус агрегатів  $R$  визначаємо із умови рівності об'єму агрегата сумі об'ємів первинних частинок, що входять до нього, тобто

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi r^3 k \quad (10)$$

Звідси

$$R = k^{1/3} r \quad (11)$$

Підставивши значення  $R$  і  $N$  у (8), знаходимо співвідношення

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{k^{1/3}} \quad (12)$$

Прирівнюючи (12) до (6), знаходимо кількість первинних частинок у агрегатах в умовах проведення адсорбційних дослідів

$$k = \left( \frac{A_s \cdot S_0}{A_m} \right)^3 \quad (13)$$

За цією формулою та результатами адсорбції, які наведені на рис. 2, можна знайти число первинних частинок в агрегатах. Одержані результати наведені у таблиці.

Як видно з таблиці, число первинних частинок в агрегатах зростає із збільшенням об'ємної долі адсорбента. При цьому розчини ATLAS-G3300 є більш ефективними диспергаторами і стабілізаторами суспензій діоксиду титану, ніж розчини ПМАК-70, бо в умовах адсорбційних дослідів в цих розчинах розміри агрегатів є меншими, хоча концентрація адсорбента є більшою.

Ці висновки підтверджуються результатами дослідження агрегативно-седиментаційної стійкості суспензій діоксиду титану в розчинах ATLAS-G3300 і ПМАК-70. Відомо [2], що агрегативно стійкі суспензії формують більш щільні осади, а агрегативно нестійкі — пухкі. Седиментаційні об'єми діоксиду титану, які формуються із розчинів ПМАК-70, є значно більшими у порівнянні з об'ємами, які формуються із розчинів ATLAS-G3300 і дорівнюють відповідно 0.80 і 0.53 см<sup>3</sup>/г. Седиментаційний об'єм, який утво-

Залежність числа первинних частинок в агрегатах від концентрації діоксиду титану у водних розчинах ATLAS-G3300 і ПМАК-70

Концентрація діоксиду титану, мг/см <sup>3</sup>	Середнє число первинних частинок в агрегатах	
	ПМАК-70	ATLAS-G3300
5	1.2	—
10	2.3	—
20	3.9	—
50	—	1.1
100	—	1.4
200	—	1.8

рюється із суспензій діоксиду титану без ПАР, становить  $2.0 \text{ см}^3/\text{г}$ . Вплив розчинів ПМАК-70 і ATLAS-G3300 на седиментаційно-агрегативну стійкість суспензій оцінювався також за відносною зміною оптичної густини суспензії

$$\Delta D = 1 - \frac{D_{30}}{D_0}, \quad (14)$$

де  $D_0$  і  $D_{30}$  — оптична густина суспензії в початковий момент і через 30 хв відповідно. Для розчинів ATLAS-G3300 ця величина дорівнює 0.1, для ПМАК-70 — 0.3 і для суспензії без ПАР — 0.9.

Таким чином, дослідження залежності адсорбції низько- чи високомолекулярних ПАР на дисперсних адсорбентах від вмісту твердої фази в системі дозволяє визначити ступінь редиспергування порошків у розчинах та оцінити число первинних частинок у агрегатах.

На завершення необхідно проаналізувати деякі випадки. Якщо величина адсорбції не залежить від вмісту адсорбента, то можливі два варіанти: адсорбент є агрегативно стійким у досліджуваному середовищі і не утворює агрегатів частинок, або розчин ПАР не може редиспергувати та стабілізувати частинки дисперсій. В обох цих випадках в умовах адсорбційних дослідів ефективна питома поверхня не змінюється. Можливо також, що при безмежному зменшенні вмісту адсорбента редиспергування проходить не повністю до первинних частинок, а до їх агрегатів з певною кількістю первинних частинок  $k_0$ . Тоді замість (13) маємо співвідношення

$$\frac{k}{k_0} = \left( \frac{A_s \cdot S_0}{A_m} \right)^3, \quad (15)$$

тобто відношення максимально можливої адсорбції до адсорбції при певному вмісті адсорбента дає відношення числа первинних частинок в агрегатах в адсорбційній системі до числа первинних частинок в граничних агрегатах. Одержана інформація також представляє певну цінність, бо показує динаміку росту розмірів агрегатів із збільшенням вмісту адсорбента в системі.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована адсорбция полиметакриловой кислоты с молекулярной массой  $70 \cdot 10^3$  и додецилбензолсульфоната натрия на высокодисперсном порошке диоксида титана в зависимости от содержания адсорбента в системе. На основании этих данных рассчитано число первичных частиц диоксида титана в агрегатах в условиях проведения адсорбционных опытов. Показано, что размеры агрегатов из частиц диоксида титана зависят от содержания твердой фазы в системе и растворы додецилбензолсульфоната натрия являются более эффективными диспергаторами и стабилизаторами, чем растворы полиметакриловой кислоты.

**SUMMARY.** The adsorption of polymethacrylic acid with molecular weight of  $70 \cdot 10^3$  and ATLAS-G3300 was studied on the highly dispersed powder of titanium dioxide within the dependence of adsorbent content in the system. On the base of this data was calculated the number of initial particles of titanium dioxide in the aggregates under the conditions of adsorption experiment. It is shown, that the size of aggregates from titanium dioxide particles depends from the content of solid phase in the system. The solutions of ATLAS-G3300 are more effective dispersing and stabilizing agents then the solutions of polymethacrylic acid.

1. Яремко З. М., Федущинская Л. Б., Никипанчук Д. М. // Коллоидн. журн. -1995. -57, № 2. -С. 268—271.
2. Фролов Ю. Г., Гродский А. С. // Журн. Всесоюз. об-ва им. Д.И. Менделеева. -1989. -34, № 2. -С. 182—191.