

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова, А.А.Кондратов

Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: yuliya_sidorenko90@mail.ru)

Исследование влияния органического аминокпроизводного на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана в неполярном растворителе

Изучено влияние аминокпроизводного (АС) на седиментационную устойчивость частиц пигментированного диоксида титана в уайт-спирите. Установлено, что при увеличении концентрации АС вплоть до 0,005 моль/дм³ процессы седиментации уменьшаются не менее чем в 3 раза. Определено, что в тех же концентрационных пределах ($C_{AC} \leq 0,0035$ моль/дм³) происходит увеличение удельного количества частиц TiO₂ от 1048 до 1552–1619 и, за счет разрушения агрегатов, соответствующее уменьшение среднестатистического диаметра на 24 %. Доказано, что АС в неполярной среде растворителя проявляет свойства поверхностно-активного вещества смачивающего, дезагрегирующего и стабилизирующего действия по отношению к пигментированному TiO₂.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, АС, седиментационная устойчивость, диоксид титана, стабилизирующее действие, удельное количество частиц, среднестатистический диаметр.

При разработке наполненных лакокрасочных материалов необходимо обеспечить агрегативную и седиментационную устойчивость, что предотвращает образование плотного пигментного осадка при хранении эмали или краски. В связи с этим огромный практический интерес представляют дифильные соединения, играющие роль поверхностно-активных веществ (ПАВ) стабилизирующего действия. При этом эффективность свойств ПАВ определяется структурой и длиной углеводородного радикала, а также природой и содержанием полярных групп [1–2].

В настоящей работе приведены и обсуждены экспериментальные исследования влияния органического аминокпроизводного на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана.

Объекты исследования

Объектом исследования являлось органическое аминокпроизводное — смесь первичных и вторичных аминов класса АС (молекулярная масса — 283 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 30), синтезированная лабораторией ФХМИ СКГУ [3].

Структура аминоксодержащего аддитива (АС): R'–NH₂ и R'–NH–R'', где R' — бутил; R'' — 2-этил-2-гексенил (в отношении 1:3).

В качестве растворителя использовали уайт-спирит (ГОСТ 3134–78) — смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, полученную прямой перегонкой нефти (плотность 0,790 г/см³ (при 20 °С), массовая доля ароматических углеводородов не более 16 %, содержание механических примесей и воды отсутствует), производитель — ТОО «Фонд-2», Казахстан.

В качестве пигмента применялся диоксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9804–84) рутильной формы (массовая доля диоксида титана рутильной формы — 95 %), производитель — ЧАО «Крымский титан», Украина.

Методика проведения эксперимента

Влияние концентрации аминоксодержащего аддитива на седиментационную устойчивость суспензий диоксида титана в уайт-спирите определяли пипеточным методом. Сущность данного метода заключалась в отборе строго определенного объема оседающей суспензии через различные промежутки времени на высоте h и нахождении массы твердофазных частиц в отобранной пробе.

В опытах варьировали содержание АС ($C_{AC} = 0 \div 0,014$ моль/дм³ на массу пигмента), время отбора суспензии ($\tau = 10 \div 28800$ с). Массу диоксида титана в суспензиях задавали постоянной — 3,86 г. Исследования проводили при комнатной температуре 20 °С.

Для более полного смачивания порошка диоксида титана и стабилизации всех равновесных характеристик суспензию перемешивали 30 мин.

Пробирку с суспензией закрепляли в неподвижный штатив и, через установленные промежутки времени, отбирали 1,5 мл суспензии, опуская пипетку на глубину 2/3 пробирки. Пробу помещали

в фарфоровую чашку, доведенную до постоянной массы, и выпаривали до полного испарения легколетучего растворителя. Остатки нелетучей органической части суспензии сжигали в муфельной печи при 600 °С. Далее находили массу пигмента с точностью до 0,001 г.

На основании полученных данных были построены типичные кинетические зависимости седиментации (рис. 1). На зависимости седиментационного осаждения частиц пигмента изучаемых систем можно выделить два участка: первый участок — последовательное осаждение частиц пигмента TiO_2 ; второй — выход кривых на насыщение к моменту завершения процесса осаждения.

Динамика осаждения частиц пигмента характеризуется скоростью седиментации, которую находили графически. Для этого к первому прямолинейному участку проводили касательную и рассчитывали тангенс угла наклона. Скорость (г/с) определяли по уравнению: $V = \text{tg } \alpha$.

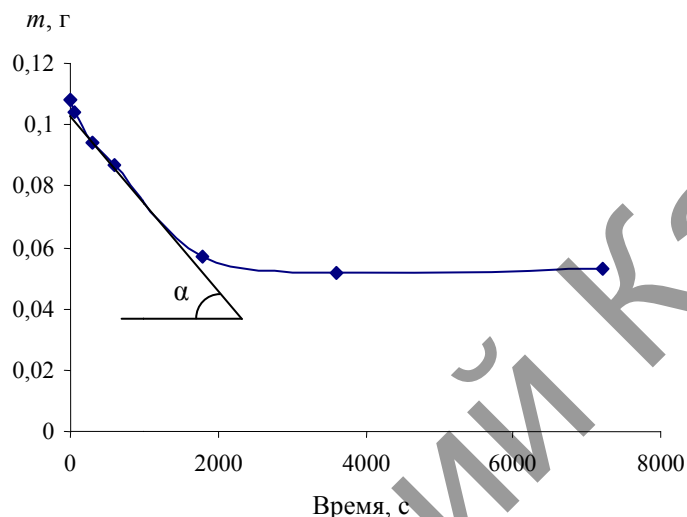
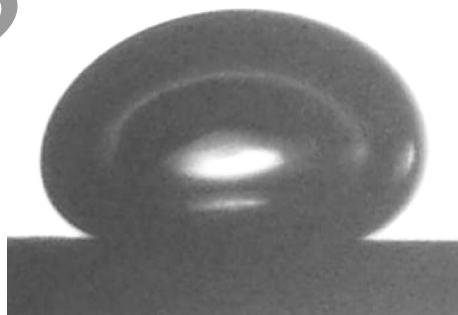


Рисунок 1. Типичная зависимость массы пигмента от времени его осаждения, $C_{\text{ПАВ}} = 0 \%$

Дисперсный состав пигментированного диоксида титана в суспензиях определяли компьютерно-оптическим методом по среднестатистическому диаметру d и удельному количеству частиц N [4].

Для измерения краевых углов смачивания использовали метод адгезированного пузырька воздуха. Методика эксперимента была разработана так, чтобы получить изображение газового пузырька (рис. 2), подведенного под нижнюю поверхность кристалла (диоксид титана), погруженного (на незначительную глубину) в исследуемый раствор [5].



$$C_{\text{АС}} = 0,0035 \text{ моль/дм}^3; T = 293 \text{ К}$$

Рисунок 2. Краевой угол на границе «раствор АС – воздух – диоксид титана»

Геометрические параметры пузырька — высоту h и диаметр основания d фиксировали на проецируемом изображении. Значения $\cos \theta'$ рассчитывали по формуле

$$\cos \theta' = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

Краевой угол θ между твердой поверхностью и касательной к точке соприкосновения трех фаз находили, используя выражение

$$\theta = 180^\circ - \theta'$$

Результаты и их обсуждение

В аминоксодержащих суспензиях диоксида титана в уайт-спирите (рис. 3) при увеличении концентрации АС вплоть до $0,005 \text{ моль/дм}^3$ процессы седиментации уменьшаются не менее чем в 3 раза (в сравнении с базовым вариантом без АС). При дальнейшем повышении концентрации АС скорость осаждения частиц пигмента оставалась неизменной и стабилизировалась на минимальном уровне — $0,0003 \text{ г/с}$.

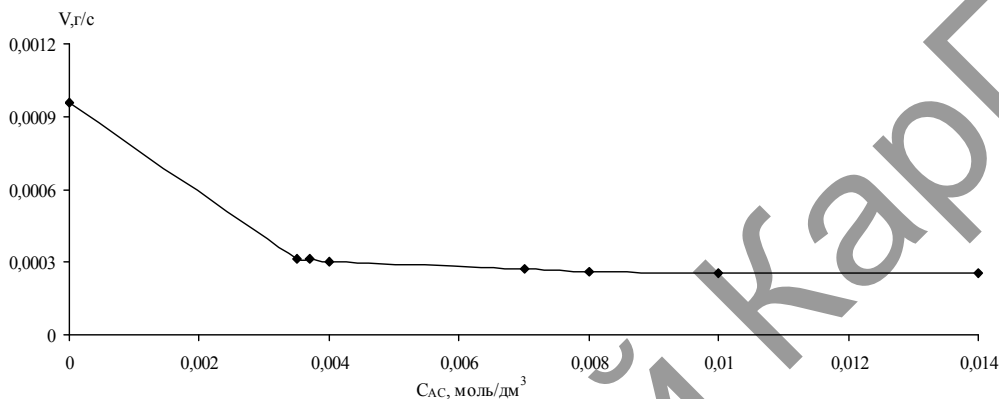


Рисунок 3. Зависимость скорости седиментации частиц пигмента от концентрации АС в уайт-спирите

Установленные закономерности седиментации согласуются с характером изменения дисперсного состава твердой фазы и одновременно находят объяснения с позиции дезагрегирующего и стабилизирующего эффектов вводимого АС (рис. 4).

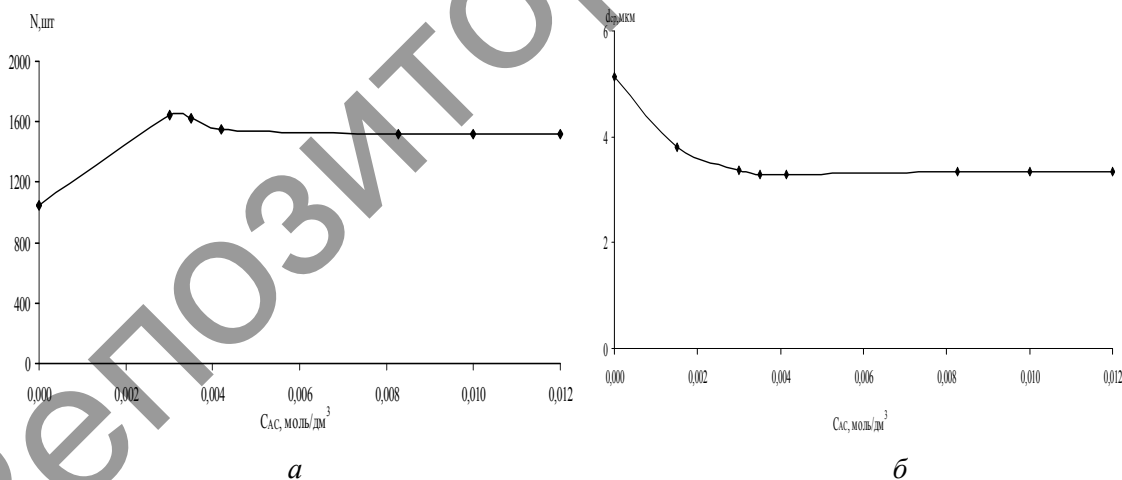


Рисунок 4. Влияние содержания аминоксодержащего на удельное количество частиц TiO_2 (а) и среднестатистический диаметр частиц TiO_2 (б)

В тех же концентрационных пределах ($C_{AC} \leq 0,0035 \text{ моль/дм}^3$) фиксировали увеличение удельного количества частиц TiO_2 от 1048 до 1552–1619 и, за счет разрушения агрегатов, соответствующее уменьшение среднестатистического диаметра на 24 % (от 5,13 до 3,28 мкм).

Таким образом, именно уменьшение размеров частиц пигмента и вызывало снижение скорости их осаждения, происходящее под действием меньшей силы тяжести.

Расклинивающее действие АС (эффект Ребиндера) происходит в результате адсорбционного понижения прочности агрегатов при показателях $\Gamma_{уд} \leq 0,00009 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 5).

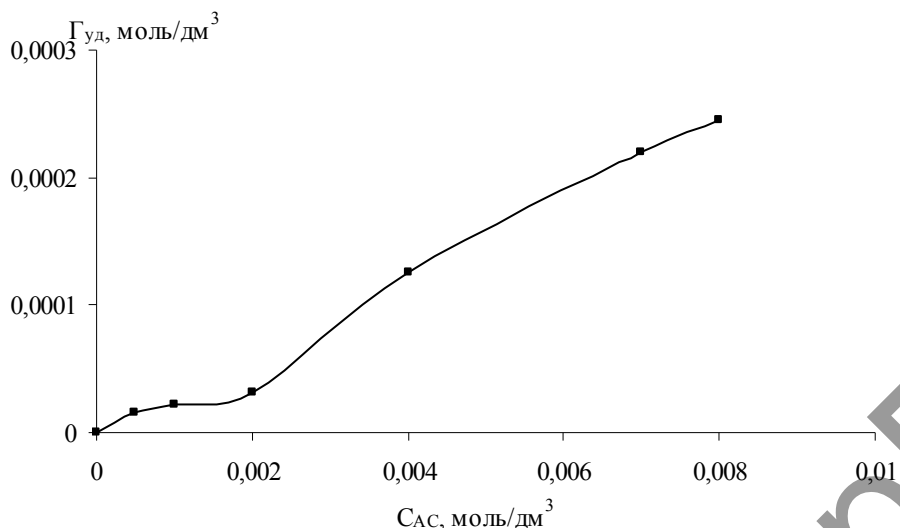


Рисунок 5. Зависимость удельной адсорбции от содержания АС в растворе

Дальнейшее концентрирование ПАВ способствовало формированию на новообразованных поверхностях частиц все более плотных адсорбционно-сольватных оболочек (рис. 6), которые обеспечивают стабилизацию системы. Последнее подтверждает лиофилизация поверхности диоксида титана (уменьшение значений краевых углов смачивания θ), максимум которой ($\Delta\theta$) составляет 10–12° в области концентраций АС от 0,0035 до 0,012 моль/дм³ (в сравнении с базовым вариантом — без ПАВ).

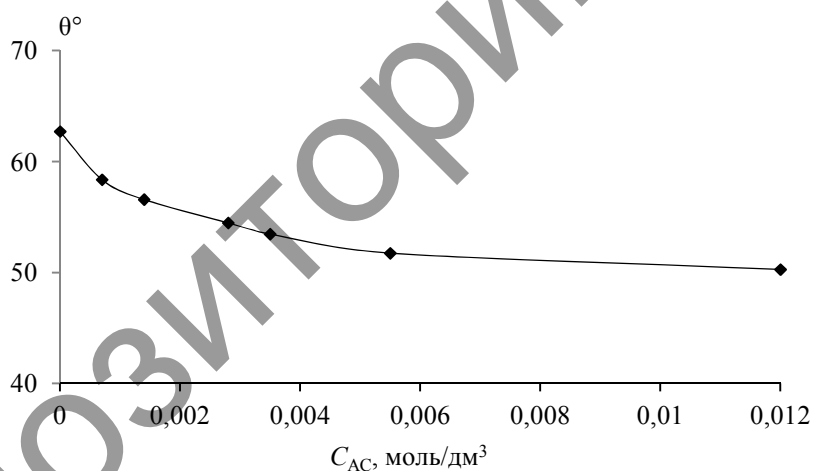


Рисунок 6. Влияние содержания аминокпроизводного в суспензии на величину краевого угла смачивания поверхности диоксида титана

Таким образом, результаты комплекса физико-химических исследований аминокпроизводного в системе «уайт-спирит – диоксид титана» доказывают, что синтезированный нами АС в неполярной среде растворителя проявляет свойства ПАВ смачивающего, дезагрегирующего и стабилизирующего действия по отношению к пигментированному TiO_2 .

Список литературы

- 1 Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. — М.: Химия, 1979. — 176 с.
- 2 Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. — Петропавловск, 2005. — 184 с.

3 Патент РК № 14466. Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов // Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Корягина О.Г. — 2004.

4 Дюрягина А.Н., Сидоренко Ю.С., Исмагамбетова Д.Н., Островной К.А., Кондратов А.А. Использование компьютерных технологий при исследовании процессов дезагрегации пигментов в модифицированных дисперсных системах // Вестн. Караганд. ун-та. — 2013. — № 2(70). — С. 31–37.

5 Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 232 с.

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова, А.А.Кондратов

Полярсыз ерітіндідегі титан диоксидінің дисперсияның седиментациялық тұрақтылығына органикалық аминтуындының әсерін зерттеу

Мақалада аминтуындының (АС) уайт-спириттегі пигменттелген титан диоксидінің бөлшектерінің седиментациялық тұрақтылығына әсері зерттелді. АС концентрациясын $0,005 \text{ моль/дм}^3$ дейін көбейткеннің өзінде седиментация үрдістерінің 3 еседен кем емес артуы нақтыланды. Сол концентрациялық аралықтарда ($C_{AC} \leq 0,0035 \text{ моль/дм}^3$) TiO_2 бөлшектерінің меншікті мөлшерінің 1048-ден 1552–1619-ға дейін агрегаттардың бұзылуы есебінен орташа статистикалық диаметрдің 24 % азаюына сәйкес артатыны анықталды. Полярсыз ерітінді ортасында АС пигменттелген TiO_2 -ге қатысты суландырғыштық әрекеттер жасайтын беттік белсенді заттардың қасиеттерін көрсететіні дәлелденді.

A.N.Dyuryagina, K.A.Ostrovnoy, Yu.S.Byzova, A.A.Kondratov

Research of organic amine derivative's influence on sedimentation stability of dispersions of the titan dioxide in unpolar solvent

Amine derivative's (AC) influence on sedimentation stability of particles of the pigmented titan dioxide in white spirit is studied. It is established that at increase in concentration the AC up to $0,005 \text{ mole/dm}^3$ processes of sedimentation decrease not less than by 3 times. It is defined that in the same concentration limits ($C_{AC} \leq 0,0035 \text{ mole/dm}^3$) the increase in specific quantity of particles of TiO_2 from 1048 to 1552–1619 and, due to destruction of the units, the corresponding reduction of average diameter by 24 %. It is proved that the AC in the unpolar environment of solvent shows properties of surface-active substance of moistening, dis-aggregating and stabilizing actions in relation to pigmented TiO_2 .

References

- 1 Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Primenenie poverhnostno-aktivnyh veshhestv v lakokrasochnoj promyshlennosti*, Moscow: Khimiya, 1979, 176 p.
- 2 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. *Modificirovanie kompozitov poverhnostno-aktivnymi veshhestvami*, Petropavlovsk, 2005, 184 p.
- 3 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korytina O.G. *Patent RK № 14466. Sposob polucheniya ingibitora kislotnoy korrozii metallov*, 2004.
- 4 Dyuryagina A.N., Sidorenko Yu.S., Ismagambetova D.N., Ostrovnoy K.A., Kondratov A.A. *Vestnik Karagandinskogo universiteta*, 2013, 2(70), p. 31–37.
- 5 Summ B.D., Goryunov Yu.V. *Fiziko-himicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya*, Moscow: Khimiya, 1976, 232 p.