

# Electrosurface properties of aqueous suspensions of modified titanium dioxide in solution polymethacrylic acid

Roman Petryshyn, Zinovij Yaremko,  
Mykhaylo Soltys

Department of Physical and Colloidal Chemistry,  
Ivan Franko National University of Lviv, UKRAINE str. Kyryla  
& Mefodiya, 6, E-mail: petryshyn\_roman@list.ru

The decisive factors that allow to adjust purposefully the properties of aqueous suspensions of amphoteric oxides are pH and polyelectrolytes additives.

Dependences of zeta potential and particle radius of aqueous suspensions of modified titanium dioxide of rutyl type on pH suspensions for various concentrations of polymethacrylic acid with molar mass of  $35 \cdot 10^3$  g / mol have been studied. Powder particles have a rounded shape with an average diameter of 0.23  $\mu\text{m}$ , its surface being modified by inorganic oxides (4  $\text{Al}_2\text{O}_3\%$  and 2%  $\text{SiO}_2$ ) and adjoined organic groups, and its specific surface area is 14.6  $\text{m}^2/\text{g}$ .

The electrosurface properties and aggregative stability of aqueous suspensions of titanium dioxide in the wide range of pH change and concentration of polymethacrylic acid have been investigated. Dependence of zeta potential of titanium dioxide particles on pH medium has a typical appearance for aqueous suspensions of amphoteric oxides with the isoelectric point at 6.2.

Additives of polymethacrylic acid displace an isoelectric point in an acid region. Aggregative stability of investigated suspensions correlates well with electrosurface properties of suspensions while particle radius dependence on pH medium reaches its maximum in the isoelectric point.

Using modified method with 2-pK model ionization of surface hydroxyl groups with owing to which the dependence of surface hydroxyl groups concentration on the pH of initial solutions in the presence of polymethacrylic acid macromolecules in suspensions has been established.

The influence of the concentration of polymethacrylic acid on the electrosurface properties of titanium dioxide suspensions has been studied and it has been found that the influence of polymethacrylic acid macromolecules on electrosurface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide helps to differentiate three distinct areas of pH: 2 – 4, 4-10 and 10-12.

Increasing concentrations of polymethacrylic acid in suspension leads to a significant decline in the share of neutral surface hydroxyl groups and redistribution of both positively and negatively charged hydroxyl groups

# Електроповерхневі властивості водних суспензій модифікованого діоксиду титану в розчинах поліметакрилової кислоти

Роман Петришин, Зіновій Яремко,  
Михайло Солтис

Кафедра фізичної та колоїдної хімії, Львівський  
національний університет імені Івана Франка, УКРАЇНА,  
м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6,  
E-mail: petryshyn\_roman@list.ru

*Вивчені електроповерхневі властивості та агрегативна стабільність водних суспензій діоксиду титану в широкому діапазоні зміни pH середовища та концентрації поліметакрилової кислоти. Використовуючи 2-pK модель модифікованим методом знайдені константи іонізації поверхневих гідроксильних груп. Досліджено вплив концентрації поліметакрилової кислоти на електроповерхневі властивості суспензій діоксиду титану і встановлено, що збільшення концентрації поліметакрилової кислоти у суспензіях суттєво зменшує частку нейтральних поверхневих гідроксильних груп та зумовлює перерозподіл позитивно заряджених та негативно заряджених гідроксильних груп.*

**Ключові слова** – діоксид титану, константи іонізації, 2-pK модель, агрегативна стійкість, електроповерхневі властивості, поліметакрилова кислота.

## I. Вступ

Діоксид титану володіє унікальними фізичними та хімічними властивостями, які зумовлюють його широке використання у виробництві пігментів, наповнювачів, адсорбентів, компонентів кераміки тощо. Вимоги до композицій, що містять діоксид титану, постійно зростають, тому проблема цілеспрямованого регулювання їхніх властивостей залишається актуальною, незважаючи на величезну кількість наукових досліджень, критичний огляд яких зроблено у праці [1]. Формування на поверхні подвійного електричного шару і надання суспензіям необхідних електроповерхневих властивостей є головним чинником регулювання фізико-хімічних та технологічних властивостей суспензій діоксиду титану, зокрема їхньої агрегативно-седиментаційної стійкості.

## II. Експериментальна частина

У дослідженнях були використані порошок діоксиду титану рутильного типу, поверхня якого модифікована неорганічними оксидами (4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 2 %  $\text{SiO}_2$ ) і привитими органічними групами для надання необхідних оптичних властивостей і регулювання гідрофобно-гідрофільного балансу та поліметакрилова кислота (ПМАК) – добре розчинний у воді аніонний поліелектроліт з середньов'язкісною молярною масою  $35 \cdot 10^3$  г/моль. Частинки порошку мають округлу форму з середнім діаметром 0,23  $\mu\text{m}$ , а його питома поверхня дорівнює 14,6  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Для приготування суспензій діоксиду титану до наважки порошку діоксиду титану додавали розчин з відповідним рН середовища і перемішували протягом 2 годин. Вміст твердої фази в суспензії дорівнював 2 г/л. Суспензії діоксиду титану із вмістом ПМАК готували наступним чином. Спочатку отримували суспензії діоксиду титану, пізніше до цих суспензій додавали необхідну кількість концентрованого розчину ПМАК і перемішували на механічній мішалці протягом 6 годин для досягнення адсорбційної рівноваги.

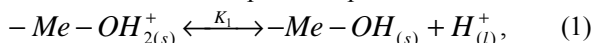
Електроповерхневі властивості суспензій оцінювали за дзета-потенціалом частинок, для визначення якого використовували метод макроелектрофорезу. Агрегативну стійкість суспензій діоксиду титану оцінювали за найімовірнішим радіусом частинок у суспензіях, який визначали седиментаційним методом.

### III. Результати та їхнє обговорення

Вирішальними чинниками, які дозволяють цілеспрямовано регулювати властивості водних суспензій амфотерних оксидів, є рН середовища та добавки поліелектролітів. Нами досліджені залежності дзета-потенціалу та радіуса частинок частинок суспензій діоксиду титану від рН суспензій для різних концентрацій ПМАК.

Залежність дзета-потенціалу частинок діоксиду титану від рН середовища має типовий вигляд для водних суспензій амфотерних оксидів із ізоелектричною точкою  $pH_0 = 6,2$ . Добавки ПМАК зміщують ізоелектричну точку в кислу область. Агрегативна стабільність досліджуваних суспензій добре корелює із електроповерхневими властивостями суспензій і залежність радіуса частинок від рН середовища має максимум в області ізоелектричної точки.

Для обґрунтування одержаних залежностей нами вивчені електроповерхневі властивості цих суспензій шляхом експериментального визначення констант кислотно-основних поверхневих рівноваг



де  $-Me-OH_{2(s)}^+$  – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок адсорбції протону із рідкої об'ємної фази;  $-Me-OH_{(s)}$  – нейтральна поверхнева гідроксильна група;  $-Me-O_{(s)}^-$  – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок дисоціації гідроксильної групи і переходу протону в рідку об'ємну фазу,  $K_1$  і  $K_2$  – константи іонізації, які є кількісною мірою кислотності та основності поверхневих гідроксильних груп. Суть цього методу полягає в тому, що експериментально визначають залежність рН суспензій від рН вихідних розчинів, на основі яких ці суспензії готували. На основі цих результатів будують графік експериментально знайденої залежності різниці рН суспензій і рН

вихідного розчину ( $\Delta pH_e = pH_{susp} - pH_{sol}$ ) від рН вихідного розчину. На основі поверхневих рівноваг (1) і (2) цю різницю рН суспензій і рН вихідних розчинів можна розрахувати теоретично  $\Delta pH_e$ .

Для визначення констант  $K_1$  і  $K_2$  нами був використаний метод найменших квадратів, суть якого полягає у пошуку мінімуму функції

$$F = \sum_{i=1}^n [\Delta pH_e(i) - \Delta pH_e(i)]^2 = \min, \quad (3)$$

де  $n$  – кількість експериментальних точок визначення рН суспензій.

На основі знайдених констант  $K_1$  і  $K_2$  встановлені залежності концентрації поверхневих гідроксильних груп від рН вихідних розчинів за наявності макромолекул ПМАК у суспензіях. На цих залежностях можна виділити три області рН: 2–4, 4–10 і 10–12. На першій та третій ділянках концентрації усіх поверхневих груп суттєво залежать від рН вихідних розчинів, а на другій ділянці майже не залежать від рН вихідних розчинів. У водних суспензіях діоксиду титану без добавок ПМАК спостерігають протилежні залежності, а саме на другій ділянці концентрації усіх поверхневих груп суттєво залежать від рН вихідних розчинів, а на першій та третій не змінюються із зміною рН.

Адсорбція макромолекул ПМАК на поверхні діоксиду титану суттєво змінює розподіл між поверхневими гідроксильними групами. Із збільшенням концентрації ПМАК у суспензіях на всіх трьох ділянках суттєво зменшується кількість і частка поверхневих груп  $-Ti-OH$  і відбувається перерозподіл між позитивно та негативно зарядженими групами  $-Ti-OH_2^+$  і  $-Ti-O^-$ .

### Висновок

Добавки поліметакрилової кислоти до водних суспензій діоксиду титану суттєво змінюють їхні електроповерхневі властивості. За характером впливу адсорбції макромолекул ПМАК на електроповерхневі властивості водних суспензій діоксиду титану можна виділити три області рН: 2–4, 4–10 і 10–12. Збільшення концентрації ПМАК у суспензіях зумовлює суттєве зменшення частки нейтральних поверхневих гідроксильних груп та перерозподіл позитивно заряджених та негативно заряджених гідроксильних груп.

### Література

- [1] Farrokhpay S. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. /S. Farrokhpay //Adv. Colloid Interface Sci., 2009. – Vol. 151, N. 1-2. – P. 24-32.