

визначає полярність середовища. Загалом, полярність полімеризаційної композиції залежить від фракцій індивідуальних компонентів. Із збільшенням показника розчинності, тобто із зменшенням концентрації інертних розчинників ЦГ та ДК в суміші органічної фази, формуються суспензії менших розмірів і для них характерне вузьке розподілення за розмірами. Найоднорідніші частинки одержані при вмісті суміші ЦГ та ДК у реакційній композиції 10 мас.%.

Висновки. Дослідженнями встановлена можливість регулювання форми та розмірів гідрофільних гранульних кополімерів на основі ГЕМА-ПВП зміною реакційних параметрів їх синтезу і визначені умови одержання полімерів з найменшою полідисперсністю.

1. Arshady R., Ledwith A. *Suspension polymerization and its application to the preparation of polymer supports* // *React. Polym.* – 1983. – Vol.1. – P. 159–174. 2. Kotha A., Raman R., Ponrathnam S., Kumar K., Shewale J. *Beaded reactive polymers. Effect of triacrylates as crosslinkers on the physical properties of glycidyl methacrylate copolymers and immobilization of penicillin G acylase* // *Applied Biochemistry and Biotechnology.* – 1998. – Vol. 74. – P. 191–203. 3. Jayakrishnan A., Thanoo B. *Suspension polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in the presence of polymeric diluents: a novel route to spherical highly porous beads for biomedical applications* // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1990. – Vol. 24. – P. 993–1004. 4. Скорохода В., Семенюк Н., Суберляк О. *Технологічні аспекти одержання сферичних гранул кополімерів гідроксіетилметакрилату з ПВП* // *Вопр. хімії и хим. технологии.* – 2004. – №3. – С.88–91. 5. Скорохода В.Й., Семенюк Н.Б., Суберляк О.В. *Структура та сорбційна здатність кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом* // *Полімерний журнал.* – 2004. – Т.26. – №2. – С.86–92.

УДК 678.743

О.В. Суберляк, В.Є. Левицький, А.М. Шибанова, В.С. Моравський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА АГРЕГАТИВНУ СТІЙКІСТЬ ВОДНОДИСПЕРСІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Суберляк О.В., Левицький В.Є., Шибанова А.М., Моравський В.С., 2007

Встановлено вплив фізико-хімічних факторів на агрегативну стійкість дисперсій ZnO та TiO₂ у водяних середовищах. Визначено коефіцієнт сповільнення коагуляції залежно від концентрації пігментів.

Influence of physical and chemical factors is set on aggregation firmness of the ZnO and TiO₂ dispersions. The coefficient of deceleration of coagulation is certain depending on concentration of pigments.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Технологічні та експлуатаційні властивості воднодисперсійних матеріалів, які містять тверді частинки різної природи, зокрема пігменти на основі титанових та цинкових білил, значною мірою визначаються стійкістю таких систем до розшарування під дією термодинамічних та електростатичних факторів [1]. Широке використання різноманітних воднодисперсійних систем зумовлює спрямований пошук речовин для їх стабілізації. Серед них найширше використання знайшли різноманітні поверхневоактивні речовини як низькомолекулярні, так і високомолекулярні. На теперішній час одним з ефективних способів підвищення стійкості таких систем є електростерична стабілізація, яка типова для більшості біологічних систем. При цьому термодинамічна стабільність системи визначається одночасною електростатичною та стеричною стабілізацією, а також можливою стабілізацією шляхом витіснення і переважно досягається введенням високомолекулярних речовин. У цьому разі частина макромолекул за допомогою хімічного прищеплення або внаслідок фізичної адсорбції знаходиться на поверхні твердої фази, а інша частина – у розчині [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Стабільність досліджуваних воднодисперсійних матеріалів, ступінь агрегації диспергованих частинок пігментів у таких системах залежить від деяких фізико-хімічних факторів, а саме, від природи компонентів, характеру взаємодії між твердою поверхнею і полімером, концентраційних факторів тощо.

Як модифікатор воднодисперсійних матеріалів на основі титанових та цинкових білил і одночасно як їх стабілізатор у цій роботі використовуватиметься полівінілпіролідон (ПВП), який є поверхнево активним дифільним полімером, що здатен адсорбуватись на поверхні пігментів [3], і який у водних розчинах за рахунок утворення гідратних оболонок навколо карбаматних груп здатен частково іонізуватись [4]. У зв'язку з такими особливостями поведінки макромолекул ПВП передбачається можливість за його безпосередньої участі як електростатичної, так і стеричної стабілізації у досліджуваних системах, а також при певних концентраціях ПВП та пігментів – стабілізації витісненням.

Мета. Встановити вплив фізико-хімічних факторів на агрегацію та седиментаційну стійкість воднодисперсійних матеріалів на основі оксидів цинку та титану.

Результати досліджень та їх обговорення. Стійкість до седиментації оцінювали седиментаційним дисперсним аналізом пігментів з використанням методу неперервного зважування седиментаційного осаду з використанням торсійних ваг [5].

Кінетичні криві седиментації пігментів в присутності ПВП і без нього зображені на рис. 1, 2.

Як бачимо, осадження оксиду титану відбувається дещо повільніше, ніж оксиду цинку, що може бути наслідком як меншого розміру частинок, так і специфічної взаємодії оксиду титану з водою, внаслідок якої можливе утворення міцел двох типів: $(k \text{TiO}_2 \cdot n \text{TiO} \cdot (n-x) \text{H}^+)^- \cdot x \text{H}^+$ та $(k\text{TiO}_2 \cdot (n+m) \text{Ti}(\text{OH})_3^+ \cdot (n-x)\text{OH} \cdot (m-y)\text{Cl}^-) \cdot x\text{OH} \cdot y\text{Cl}^-$.

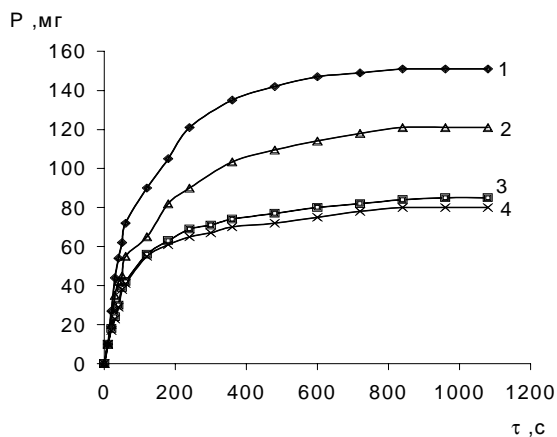


Рис. 1. Криві седиментації для дисперсій TiO_2 в розчинах ПВП різних концентрацій – (%):
1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2,5

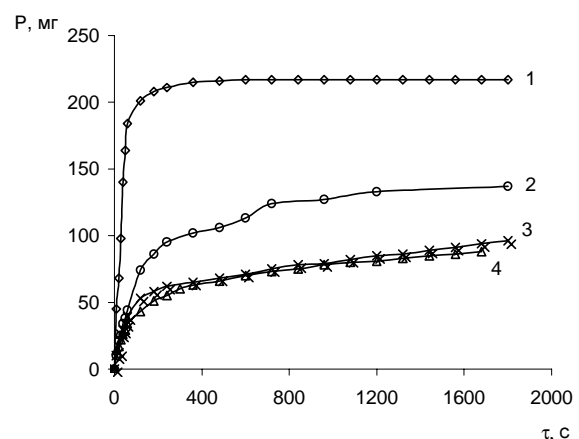


Рис. 2. Криві седиментації для дисперсій ZnO в розчинах ПВП різних концентрацій – (%):
1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2,5

У цей же час, потрібно відзначити, що ПВП істотно впливає на седиментаційну стійкість дисперсій. Як бачимо, дисперсії ZnO і TiO_2 швидше осаджуються у воді, ніж у водному розчині ПВП. При цьому потрібно звернути увагу на те, що оптимальною концентрацією ПВП у водному розчині є 1 %. Саме при цій концентрації швидкість осадження частинок значно зменшується, а подальше підвищення концентрації ПВП не значно впливає на характер седиментаційних кривих.

Це, найвірогідніше, можна пояснити тим, що при концентрації 1% створюються оптимальні умови для утворення адсорбційно-сольватних шарів макромолекул ПВП на поверхні пігментів, що є, на нашу думку, визначальним фактором агрегативної стійкості твердих частинок у цих системах. Адсорбційно-сольватні шари макромолекул ПВП перешкоджають зближенню і злипанню частинок дисперсної фази. Механізм стабілізуючої дії адсорбційно-сольватних шарів можна пояснити

осмосом молекул води, які прагнуть проникнути в щілину між частинками внаслідок підвищеної концентрації макромолекул ПВП в цій області, що призводить до “зависання” частинок у водяному середовищі, тобто до зростання агрегативної стійкості. Також потрібно звернути увагу на те, що саме така концентрація ПВП є критичною концентрацією міцелоутворення для цього полімеру у водних розчинах. Утворення адсорбційних шарів макромолекул ПВП на поверхні досліджуваних пігментів підтверджується результатами, наведеними в таблиці.

Характеристики твердої поверхні та величина адсорбції полівінілпіролідону

№ з/п	Пігмент	Адсорбція, $\Gamma \cdot 10^{-4}$, г/г	Радіус частинок г, мкм	Питома поверхня $S_{\text{пит}}$, м ² /г	Товщина адсорбційного шару, Å
1.	TiO ₂ (a)	7,8	4,5	1,1	6500
2.	TiO ₂ (p)	8	4	1,42	6700
3.	ZnO	12	5	1,15	6850

Як бачимо, граничне значення адсорбції (Γ) макромолекул ПВП і товщина адсорбційного шару у випадку оксиду цинку більші, ніж для оксиду титану як рутильної, так і анатазної форми. Такі значення адсорбції обумовлюють поряд з іншими механізмами можливість і стеричної стабілізації досліджуваних дисперсій макромолекулами ПВП.

У той же час, присутність макромолекул ПВП призводить до зростання в'язкості середовища (рис. 3), що поряд з іншими факторами, також підвищує і седиментаційну стійкість розглядуваних дисперсій.

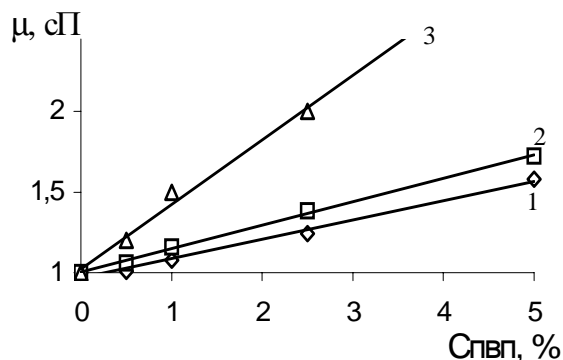


Рис. 3. Вплив концентрації полівінілпіролідону на в'язкість його водних розчинів залежно від молекулярної маси: 1 – 12000; 2 – 28000; 3 – 30000

Однак в'язкість водних розчинів полівінілпіролідону не є основним фактором, який впливає на седиментаційну стійкість досліджуваних дисперсій, оскільки її значення істотно зростає зі збільшенням концентрації ПВП у розчині. Це спостерігається і при концентраціях, більших за 1%, при яких вплив вмісту ПВП на седиментаційну стійкість дисперсій не є відчутним. Поряд з цим, молекулярна маса ПВП істотно впливає на в'язкість розчинів – із збільшенням молекулярної маси закономірно зростає в'язкість розчину.

На основі результатів седиментаційного аналізу точніше агрегативну стійкість дисперсій оцінюють методом, що ґрунтується на визначенні коефіцієнта сповільнення коагуляції [6] і враховує характеристики дисперсійного середовища, в'язкісні, концентраційні та температурні фактори.

Значення коефіцієнта сповільнення коагуляції W дисперсій оксиду цинку та оксиду титану залежно від концентрації дисперсій зображені на рис. 4, 5.

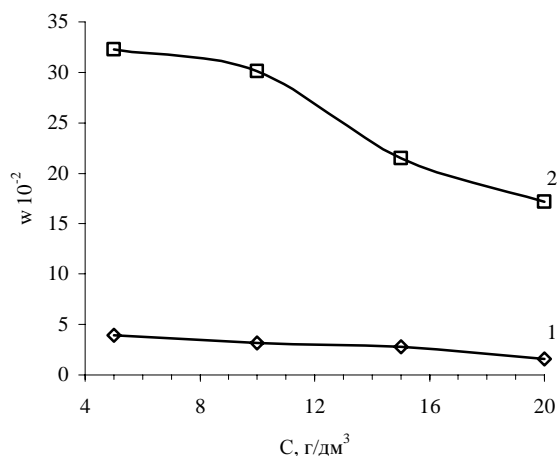


Рис. 4. Вплив концентрації оксиду цинку на коефіцієнт сповільнення коагуляції дисперсій залежно від природи дисперсійного середовища: 1 – вода, 2 – 1%-й водний розчин ПВП

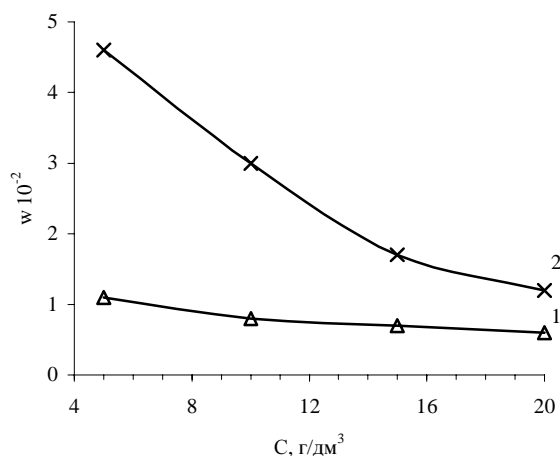


Рис. 5. Вплив концентрації оксиду титану на коефіцієнт сповільнення коагуляції дисперсій залежно від природи дисперсійного середовища: 1 – вода, 2 – 1%-й водний розчин ПВП

Як бачимо, зі збільшенням концентрації пігментів, як TiO_2 , так і ZnO коагуляція частинок пришвидшується та зменшується агрегативна і седиментаційна стійкість дисперсій у воді та водному розчині ПВП, про що свідчить зменшення коефіцієнта сповільнення коагуляції. При тому додавання ПВП призводить до зростання стабільності дисперсій, коефіцієнта сповільнення коагуляції. Потрібно відзначити, що вплив ПВП на стійкість дисперсій відчутніший у випадку менших концентрацій пігментів.

Висновки. Отже, наявність у водяних дисперсіях макромолекул ПВП значно підвищує агрегативну та седиментаційну стійкість пігментів як TiO_2 , так і ZnO за рахунок утворення адсорбційно-сольватних шарів макромолекул на їх поверхні. Оптимальною концентрацією ПВП для стабілізації таких дисперсій є його критична концентрація міцелоутворення, яка дорівнює 1%.

1. Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988.— 464 с.
 2. Неттер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М., 1986. – 487 с.
 3. Левицький В.Є., Сподар І.Д., Суберляк О.В. Дослідження адсорбції полівінілпіролідону на твердій поверхні // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, техн. речовин та їх застосування. – Львів. – 2003. – № 488. – С. 291–293.
 4. Суберляк О.В., Левицький В.Є., Годій А.Б. Особливості властивостей полівінілпіролідону в водних розчинах ванільних мономерів // Доп. АН України. – 2001 – № 1 – С. 141 – 146.
 5. Баранова В.І., Бибик Є.Є., Кожевнікова Н.М. і ін. Практикум по коллоидной химии. М., 1983. – 216 с.
 6. Яремко З.М., Федущинская Л.Б., Солтыс М.Н. Определение коэффициента замедления коагуляции частиц высокодисперсных суспензий по данным седиментационного анализа // Коллоидный журнал – 1981. – Т.43. – №6. – С.1200 – 1205.