Вилкова Н.Г.¹, Мишина С.И.², Депутатов Е.Д.²

Влияние водородного показателя среды на свойства и устойчивость пен, содержащих диоксид титана в качестве стабилизатора

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

²Пензенский государственный университет
(Россия, Пенза)

doi 10.18411/gq-30-11-2019-13

idsp sciencerussia-30-11-2019-13

Аннотация

В работе исследованы свойства пен, содержащих гидрофобизованные частицы диоксида титана в качестве стабилизатора. Показана зависимость устойчивости указанных дисперсных систем от водородного показателя. Устойчивые пены со временем жизни в гравитационном поле более четырех суток получены из суспензий гидрофобизованного гексиламином диоксида титана при pH=5.

Ключевые слова: пены, оксид титана, водородный показатель, устойчивость.

Пены используются во многих важнейших производствах как в виде конечных, так и промежуточных продуктов. Например, в процессах флотации, тушения пожаров, пищевой промышленности и других областях. Исследование систем Пикеринга – пен, стабилизированных твёрдыми частицами, является перспективным направлением в области современной коллоидной химии.

Установлено, что устойчивость данных дисперсных систем может быть значительно повышена за счет использования твердых стабилизаторов вместо поверхностно-активных веществ, поскольку частицы, как правило, способны необратимо адсорбироваться на границе раздела воздух-вода. Новый метод получения очень устойчивых пен основан на гидрофобизации *in situ* [1] первоначально гидрофильных частиц, чтобы обеспечить их адсорбцию на поверхности пузырьков воздуха. Показано, что короткоцепочечные карбоновые кислоты, алкилгаллаты (алкиловые эфиры галловой кислоты) и алкиламины являются подходящими амфифилами для гидрофобизации поверхности различных неорганических веществ. С помощью этих амфифилов могут быть получены ультрастабильные пены различного химического состава.

В работах [2, 3] исследовали устойчивость золь кремнезема в зависимости от pH среды, концентрации электролита и твердой фазы. По данным этих авторов при pH 0,6-1,8 добавление электролитов не влияло заметно на агрегативную устойчивость золя, т.к. в кислой области устойчивость данных дисперсных систем обусловлена наличием структурированных слоев воды у поверхности частиц, а их заметное разрушение возможно лишь при введении значительных количеств электролитов в результате высаливающего действия. С ростом pH выше изоэлектрической точки в результате диссоциации силанольных групп растет отрицательный заряд на поверхности частиц кремнезема; увеличивается вклад в устойчивость электростатических сил и уменьшается структурных, а золь становится более чувствительным к действию электролитов [2, 3]. При контакте поверхности кремнезема с раствором ПАВ органический ион адсорбируется на поверхности. Адсорбция короткоцепочечного ПАВ ($C < 8$), например, гексиламина, идет до тех пор, пока на поверхности кремнезема не образуется монослой ПАВ. Возможный механизм адсорбции при pH = 10 (уравнения 1–2) [4]:

В качестве твердой фазы-стабилизатора пены в данной работе применен диоксид титана. Интерес к данному веществу связан с его физическими и химическими свойствами, такими как смачиваемость, оптические свойства, биологическая совместимость. В работе [5] изучены кислотно-основные характеристики TiO_2 , которые позволяют определить заряд поверхности TiO_2 и его адсорбционные возможности. Получена экспериментальная зависимость заряда поверхности TiO_2 от pH раствора при различных концентрациях фонового электролита KNO_3 от 0,001 моль/л до 0,1 моль/л, при этом значения pH точки нулевого заряда были равны соответственно 6,3 и 5,8 ($\pm 0,2$). В работе [6] также установлено, что с повышением pH золь меняет заряд и проходит через изоэлектрическую точку при pH=5.

Известно, что частицы твердого стабилизатора адсорбируются на поверхности вода/воздух, образуя межфазный слой, который замедляет процесс диффузионного переноса газа в пене. Основными факторами, которые определяют устойчивость пен в присутствии твердой фазы, являются [2-8]: необратимая адсорбция частиц-стабилизаторов на границе раздела вода-воздух; капиллярное давление в пенной пленке, содержащей твердые стабилизаторы; стерические или электростатические взаимодействия в адсорбционных слоях; механическая прочность и упругость структур, которые формируются в дисперсионной среде обычно в результате взаимодействия твердых частиц, поверхностно-активных веществ и воды.

Целью работы является получение гидрофобизованных частиц диоксида титана и устойчивых пен, содержащих указанную твердую фазу в качестве стабилизатора.

В качестве модификатора поверхности частиц твердой фазы использовали катионный ПАВ - гексилламин $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ (99%, фирмы «Acros Organics»). Молярная масса 101,19 г/моль, плотность 0,766 г/см³.

Степень относительной гидрофобизации поверхности оксида титана n_g , ммоль/г рассчитывали по формуле (3):

$$n_g = \frac{n}{m}, \quad (3)$$

где n – количество вещества гидрофобизатора (модификатора, ПАВ), ммоль; m – масса твёрдых частиц, г.

Исследование свойств пен, содержащих диоксид титана, показало что наиболее устойчивые системы образовывались при значениях водородного показателя $pH=5$ (таблица 1), который близок к изоэлектрической точке оксида.

Таблица 1

Устойчивость пен, содержащих гидрофобизованный диоксид титана

№	Состав исходной суспензии	pH	Время жизни пены	Высота столба $H, \text{см}$
1	19,2% TiO_2 + 76,6 ммоль/л гексиламина	5	$t > 4-7$ суток	1
2	20% TiO_2 + 76,6 ммоль/л гексиламина	5	$t > 3$ суток	1
3	10% TiO_2 + 76,6 ммоль/л	5	$t > 3$ суток	2
4	6,3% TiO_2 + 76,6 ммоль/л	5	$t > 3$ суток	0,7
5	10% TiO_2 + 122,5 ммоль/л + 2 моль/л NaCl	3	$t \approx 1-2$ сек	0,1
6	10% TiO_2 + 122,5 ммоль/л + 2 моль/л $CaCl_2$	3	$t \approx 1-2$ сек	0,1
7	20% TiO_2 + 122,5 ммоль/л + 1 моль/л NaCl	9	$t \approx 1-2$ сек	0,1

Как видно из приведенной таблицы, формирование устойчивых к разрушению слоев пены наблюдали при изменении массового содержания твердой фазы от 6,3% до 20% (суспензии 1-4) и значении водородного показателя, равного 5. В кислой и щелочной средах (суспензии 5,6 и 7) наблюдали образование тонких, разрушающихся в течение 1-2 секунд слоев пены. Подобным образом наиболее устойчивые системы образовывались при значениях водородного показателя, который близок к изоэлектрической точке гидроксида алюминия. Точка нулевого заряда частиц $Al(OH)_3$, приготовленных действием щелочей на соль алюминия, соответствует $pH=6,7$ [12]. Отметим также, что устойчивые пены получались только при добавлении масляной кислоты к раствору сульфата алюминия и дальнейшем изменении pH до 4,8-5 раствором гидроксида натрия.

Ранее установлено, что пены, содержащие оксид кремния, становились устойчивее при повышении краевого угла смачивания твердых частиц (Θ) до 40^0-45^0 . В суспензиях составов 0,15% TiO_2 + 15 ммоль/л гексиламина и 6% TiO_2 + 76,6 ммоль/л гексиламина краевые углы смачивания составляли $43,40^0$ и $40,75^0$. В отличие от пен, стабилизированных кремнеземом, формирование устойчивой пены, содержащей оксид титана, при краевом угле смачивания твердых частиц $\theta=43,4^0$ и $pH=10$ не наблюдали. Известно, что добавление электролита может привести к повышению краевого угла смачивания TiO_2 .

В частности, в суспензии состава 20% (масс.) TiO_2 + 123 ммоль/л Нех + 1 моль/л NaCl ($pH=9$) значения краевого угла достигали 45^0 , а пена разрушалась в течение нескольких секунд. Однако при таком же значении краевого угла смачивания наблюдали максимальную устойчивость дисперсных систем, содержащих кремнезем. Возможной причиной обусловленных различий является процесс гелеобразования в дисперсионной среде пен, содержащих оксид кремния. Отсутствие структурирования в дисперсионной среде пены, содержащей гидрофобизованный оксида титана, может являться причиной малой устойчивости образующихся дисперсных систем.

Также одной из возможных причин отсутствия пенообразования является диспергирование суспензии оксида титана с образованием фракции частиц малых радиусов (≈ 2 мкм). Методом седиментационного анализа установлено, что при значении водородного показателя 9,5 доля частиц радиусом 2 мкм и менее составляла 25%, одновременно максимальный радиус $R_{\max} = 21$ мкм; значение краевого угла

смачивания частиц было равно $40,75^0$. В работе [13] проведен анализ влияния размера частиц на устойчивость. Показано, что мелкие частицы твердых веществ не приводят к формированию устойчивых пен, как и частицы больших размеров. Кроме того установлено [10,11], что максимальная устойчивость тонких слоев пены, полученной из суспензии: людокса и гексилamina соответствует гелеобразованию в пенной пленке и наблюдается при максимальной степени гидрофобизации твердых частиц, соответствующей краевому углу 46^0 . Необходимо подчеркнуть, что гидрофобизация кремнезема гексилaminом, превышающая краевой угол 50^0 , сопровождалась коагуляцией частиц в исходной суспензии и не приводила к образованию устойчивых пен. Подобный результат наблюдали и при гидрофобизации частиц аэросила. Вероятно, отсутствие гелеобразования в дисперсионной среде пены, образованной гидрофобным оксидом титана, не приводит к образованию устойчивой пены даже при больших (40^0 - 45^0) значениях краевого угла смачивания. При pH=2 и 3 низкие значения краевого угла смачивания частиц оксида титана ($\Theta = 14,68^0$) являются причиной малой устойчивости пен в кислой среде.

1. Gonzenbach U. T., Studart R. R., Tervoort E., Gauker L. J. Stabilization of foams with inorganic colloidal particles. *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – P. 10983-10988.
2. Фролов Ю.Г., Шабанова И.А., Савочкина Т.В. Влияние электролитов на устойчивость и гелеобразование кремнезема // Коллоидный журнал. – 1983. – Т.45. – №3. – С.509-514.
3. Шабанова И.А., Труханова Н.В. Процесс перехода золя в гель и ксерогель в коллоидном кремнеземе // Коллоидный журнал. – 1989. – Т.51. – №5. – С.1157-1163.
4. Denkov N.D., Ivanov I.B., Kralchevsky P.R., Wasan D.T. J. *Coll. Interface Sci.* – 1992. – V.150. – P.590.
5. Русакова С. М., Горичев И. Г., Артамонова И. В., Забенькина Е. О. Изучение свойств TiO₂ в контексте решения научно-практических проблем промышленного производства // Известия МГТУ «МАМИ». – 2010. – №2 (10). – С. 179-185.
6. Бессуднова Е.В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: дисс. ... канд. хим. наук. Институт катализа им. Г. К. Борескова, Новосибирск, 2014.
7. Aveyard R., Binks B. P., Clint J. Emulsions stabilized by solely colloidal particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 100-102. – P. 503-546.
8. Binks B.P., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5. – P. 865-869.
9. Kruglyakov P. M., Elaneva S. I., Vilkoval N. G., Karakashev S. I. About mechanism of foam stabilization by solid particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 165. – N. 2. – P. 108-116.
10. Vilkoval N. G., Elaneva S. I., Kruglyakov P. M., Karakashev S. I. Foam films from hexylamine stabilized by the silica particles // *Mendelev Communication*. – 2011. – V. 21. – N 6. – P. 344-345.
11. Vilkoval N. G., Elaneva S. I., Karakashev S. I. Effect of hexylamine concentration on the properties of foams and foam films stabilized by ludox // *Mendelev Communication*. – 2012. – V. 22. – N 4. – P. 227-228.
12. Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and the point of zero charge // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 253. – P. 77-87.
13. Vilkoval N. G., Nushtaeva A.V. Influence of hydrophobized solid particles on the reduction of the interfacial tension or surface tension // *Mendelev commun.* – 2013. – V. 23. – N 3. – P. 155-156

Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А.

Свойства нанокompозитов на основе полиэтилена и термозолы бытовых отходов

*Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана
(Азербайджан, Сумгайыт)*

doi 10.18411/gq-30-11-2019-14

idsp sciencerussia-30-11-2019-14

С каждым годом удельный вес полимерных материалов используемых в различных областях промышленности постоянно растет. Обусловлено это тем, что выпускаемые в промышленности полимеры по своему комплексу свойств удовлетворяют возросшим потребностям современной техники и технологии. Однако,