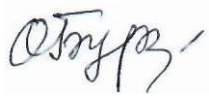
Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

БУРКА ОЛЕГ АНДРІЙОВИЧ



УДК 544.722.2:544.35.03:544.353.3

АСОЦІАТИВНІ ВЗАЄМОДІЇ ПАР - ПОЛІМЕТАКРИЛОВА КИСЛОТА ТА ЇХ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ ТИТАН (IV) ОКСИДУ

02.00.04 - фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів-2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Солтис Михайло Миколайович
доктор хімічних наук, професор
кафедри фізичної та колоїдної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Офіційні опоненти доктор хімічних наук, професор
Тьортих Валентин Анатолійович
завідувач відділу хемосорбції та гібридних матеріалів
Інституту хімії поверхні імені О. О. Чуйка
НАН України, м. Київ

доктор хімічних наук, професор
Опейда Йосип Олексійович
головний науковий співробітник відділу хімії окислювальних процесів
відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
імені. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Львів

Захист відбудеться "_14_" _лютого_ 2018 р. о _16.00_ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 35.051.10 у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розісланий "_27_" __грудня__ 2017 р

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Яремко З. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розробка теоретичних основ і методик регулювання фізико-хімічних властивостей та реологічної поведінки дисперсій оксидних та напівпровідникових матеріалів у змішаних розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) - поліелектроліт є актуальним завданням для створення нових і вдосконалення наявних нанокомпозитних матеріалів, а також екологічно чистих водоемульсійних сумішей. Особливого значення набуває проблема створення нових композицій на основі полімерів і неорганічних напівпровідників, зокрема, титан (IV) оксиду. Такі композити можуть бути використані для виготовлення чутливих елементів та сенсорів моніторингу довкілля, гібридних сонячних комірок, як матеріали електрохромних дисплеїв та ін. Ключовим в таких розробках є питання підвищення агрегативної стабільності частинок в нанотехнологічних процесах. Крім цього, такі дослідження мають і загальнонаукове значення, оскільки дають змогу вияснити механізми формування граничних шарів на поверхні нанорозмірних частинок, встановити зв'язок локальних та інтегральних електроповерхневих властивостей з агрегативною стійкістю і топологічною структурою дисперсних систем.

Вирішальне значення у формуванні необхідних параметрів дисперсних систем відіграє міжчастинкова та міжфазна взаємодії на межі тверда фаза - рідке дисперсійне середовище. Інтенсивність взаємодій у дисперсіях залежить від природи поверхні, зокрема її мозаїчності, ступінь якої зростає із збільшенням дисперсності. Для регулювання властивостей таких дисперсних систем перспективним є використання бінарних водних розчинів ПАР різної хімічної природи та поліелектролітів синтетичного походження, зокрема поліметакрилової кислоти (ПМАК).

Характер взаємодій у змішаних розчинах ПАР - поліелектроліт залежить від співвідношення електростатичної та гідрофобної складових. Однак вплив цих взаємодій на фізико-хімічні властивості дисперсій титан (IV) оксиду залишається далеко не з'ясованим. Тому вивчення асоціативної взаємодії в таких системах для вибору і обґрунтування оптимального складу дисперсій різного призначення є важливою актуальною задачею.

Зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема, "Асоціативні взаємодії у системі ПАР - поліелектроліт та їхній вплив на властивості нанодисперсій" (№ державної реєстрації 0109U002076) 2011 рік, "Міжмолекулярна та міжфазна взаємодії у нанорозмірних дисперсіях оксидів металів і бінарних розчинів ПАР - поліелектроліт" (№ державної реєстрації 0112U001283) 2014 рік, "Гібридні наносистеми на основі кон'югованих полімерів та неорганічних напівпровідників з оптоелектронними і сенсорними властивостями" (№ державної реєстрації 0115U003562) 2015-2017 рік. Автор дисертаційної роботи є одним з виконавців цих тем.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення фізико-хімічних закономірностей електростатичної та гідрофобної взаємодії у бінарних розчинах ПАР - поліелектроліт та вивчення їхнього впливу на властивості дисперсій на основі титан (IV) оксиду.

Для досягнення мети необхідно:

– провести комплексний порівняльний аналіз міжмолекулярної взаємодії поверхнево-активних речовин різної хімічної природи з поліелектролітом синтетичного походження – поліметакриловою кислотою;

– встановити співвідношення електростатичної та гідрофобної взаємодій у бінарних розчинах ПАР - поліелектроліт (поліметакрилова кислота) та обґрунтувати їхню роль у розвитку асоціативних процесів;

– оцінити вплив міжмолекулярної взаємодії у досліджуваних системах на інтенсивність міжфазної взаємодії у водних дисперсіях титан (IV) оксиду;

– встановити основні чинники, відповідальні за їхні властивості, зокрема стабільність, електрокінетичний потенціал та реологічну поведінку дисперсій титан (IV) оксиду.

Об'єкт досліджень – міжмолекулярна взаємодія у системі ПАР - поліелектроліт, міжфазна взаємодія на межі тверда фаза - дисперсійне середовище та фізико-хімічні властивості нанорозмірних дисперсій.

Предмет досліджень – електростатична та гідрофобна взаємодії ПАР різної природи (аніоногенної – натрій лауретсульфату; неіногенної – нонілфенокси-полі(етокси)етанолу; катіоногенної – N-алкіл-1,3-пропілдіаміну) з поліметакриловою кислотою та їхній вплив на стабільність, електроповерхневі властивості (ζ-потенціал) та реологічну поведінку водних дисперсій титан (IV) оксиду.

Методи досліджень – нефелометрія, кондуктометрія, потенціометрія, тензіометрія, електрофорез та вдосконалені в процесі виконання роботи нові методи дослідження водних систем ПАР-поліелектроліт і розчинів індивідуальних компонентів, зокрема, використання потенціометричного титрування для оцінки вкладу електростатичної та гідрофобної взаємодій у фізико-хімічні властивості бінарних розчинів ПАР-поліелектроліт; седиментаційний метод аналізу і метод сканувальної електронної мікроскопії для визначення розміру частинок; метод капілярної віскозиметрії для визначення в'язкості водних бінарних розчинів ПАР-поліелектроліт; метод ротаційної віскозиметрії для оцінки структурно-механічних властивостей дисперсних систем; комп'ютерні методи обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведено комплексне дослідження фізико-хімічних властивостей бінарних водних розчинів ПАР різної природи і поліелектроліту – ПМАК та обґрунтовано роль електростатичної і гідрофобної взаємодії у розвитку асоціативних процесів у досліджуваних системах. За наявністю максимуму на залежності оптичної густини бінарних розчинів від концентрації ПАР вперше встановлено переважаючий напрямок процесів агрегації-деагрегації. Показано вплив міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах ПАР-ПМАК на міжфазну взаємодію у суспензіях титан (IV) оксиду. Встановлено, що максимальна стійкість водних дисперсій титан (IV) оксиду спостерігається в області концентрацій ПАР, вищих ККМ, а саме для ЛСН – 3,9 ммоль/л; НФОПЕЕ – 2,9 ммоль/л; АПДА – 2,6 ммоль/л. В індивідуальних розчинах ПМАК і ЛСН щільність укладки частинок у концентрованих суспензіях зростає порівняно з водними суспензіями (до 5% TiO_2), а в індивідуальних розчинах АПДА і НФОПЕЕ – зменшується. На основі вивчення закономірностей формування просторової структури та реологічних властивостей дисперсій TiO_2 методом реологічної поведінки оцінено граничну напругу зсуву, яка характеризує руйнування агрегатів частинок, що становить 0,98-8,33 Па та визначено значення максимального реального об'ємного наповнення для зруйнованої і незруйнованої структур, яке складає 0,24-0,29.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані результати можуть бути використані для розробки методик регулювання фізико-хімічних властивостей

та реологічної поведінки суспензій неорганічних напівпровідників, зокрема титан (IV) оксиду у змішаних розчинах ПАР - поліелектроліт з метою отримання нових нанокомпозитних матеріалів, гібридних полімерних композитів, для підвищення стабільності частинок в нанотехнологічних процесах. Дослідження також мають загальнонаукове значення, оскільки дають змогу з'ясувати механізми формування граничних шарів на поверхні дисперсних частинок, встановити зв'язок локальних та інтегральних електроповерхневих властивостей зі стійкістю і топологічною структурою дисперсних систем. Отримані результати доповнюють теорію міжмолекулярної взаємодії в розчинах, закономірності адсорбційних явищ у приповерхневих шарах і мають цінність як ґрунтовні наукові узагальнення в галузі фізико-хімії дисперсних систем. Використаний науковий доробок здобувача вже використовується у лекційному курсі та під час виконання лабораторних робіт з нормативного курсу "Колоїдна хімія", спеціальних дисциплін «Поверхневі явища» та «Самоорганізовані системи», які читаються студентам хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

Особистий внесок співшукача полягає у самостійному виконанні експериментальної частини роботи, аналізі та обробленні отриманих результатів. Обґрунтування мети та завдань досліджень, обговорення експериментального матеріалу та формулювання висновків дисертаційної роботи проведені разом з науковим керівником проф. Солтисом М. М., проф. Яремком З. М., ст. наук. співр. Федушинською Л. Б., головн. наук. співр. Аксіментьєвою О. І., ст. нук. співр. Закордонським В. П. Тензіометричні, потенціометричні, фотометричні, віскозиметричні, седиментаційні, електрокінетичні та реологічні дослідження досліджуваних водних бінарних розчинів ПАР-поліелектроліт (ПМАК) та дисперсій титан (IV) оксиду на їх основі були проведені на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка під керівництвом проф. Солтиса М. М.

Співавторами опублікованих автором наукових праць за темою дисертаційної роботи є: д.х.н., професор кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Солтис М. М.; д.х.н., професор, завідувач кафедри безпеки життєдіяльності Львівського національного університету імені Івана Франка Яремко З. М.; к.х.н., доцент кафедри безпеки життєдіяльності Львівського національного університету імені Івана Франка Петришин Р. С.; старший науковий співробітник, к.х.н. Федушинська Л. Б.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на XII, XIII, XVI наукових конференціях "Львівські хімічні читання" (Львів, 2009, 2011, 2017); XII українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 2010); V Міжнародній конференції "Сучасні проблеми фізичної хімії" (Донецьк, 2011); VII відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, 2012); Всеукраїнській з міжнародною участю конференції молодих вчених "Хімія, фізика та технологія поверхні" (Київ, 2012); XIII Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 4-th COMPOSITUM conference – Hybrid Nanocomposites and their Applications (Київ, 2012).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи, основні положення, теоретичні узагальнення та висновки опубліковані в 9 друкованих наукових працях (з них 5 статей у наукових фахових виданнях України, що відповідають вимогам МОН; 4 статті – у міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз даних (ISI,

SCOPUS)), а також представлені у матеріалах тез 8 вітчизняних та зарубіжних науково-практичних конференцій та симпозіумів.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 5 розділів, висновку, списку використаних літературних джерел (122 найменування) та додатка. Основний зміст роботи викладений на 120 сторінках друкованого тексту, містить 35 рисунків та 7 таблиць. Загальний обсяг роботи складає 136 сторінок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання дослідження, визначені об'єкт та предмет досліджень, висвітлені наукова новизна та практичне застосування триманих результатів.

У **першому розділі** проведено огляд літературних джерел і теоретичних аспектів, котрі присвячені міжмолекулярним взаємодіям у водних бінарних розчинах поверхнево-активних речовин різної природи та поліелектроліту поліметакрилової кислоти і дослідженню їхнього впливу на властивості дисперсних систем на основі неорганічного напівпровідника титан (IV) оксиду.

У **другому розділі** описано характеристики вихідних речовин: поверхнево-активних речовин (ПАР), поліметакрилової кислоти (ПМАК), титан (IV) оксиду (TiO_2). У дослідженні було використано рутильно-модифікований титан (IV) оксид та досліджувані ПАР: аніоногенну ПАР – натрій лауретсульфат (ЛСН), катіоногенну ПАР – N-алкіл-1,3-пропілдіамін (АПДА) та неіоногенну ПАР – нонілфеноксиполі(етокси)етанол (НФОПЕЕ). Також описано методики підготовки експериментальних зразків, методики та обладнання, використане під час проведення експериментальних досліджень.

У **третьому розділі** представлено результати досліджень міжмолекулярних взаємодій водних бінарних розчинів поверхнево-активних речовин та поліелектроліту (ПЕЛ), з'ясовано вплив добавок полімеру на співвідношення електростатичної та гідрофобної складових у загальний вклад міжмолекулярної взаємодії.

Нами досліджені взаємодії у водних розчинах протилежно заряджених макромолекул ПЕЛ – поліметакрилової кислоти (ПМАК) з молекулами катіонної ПАР – АПДА. Оскільки важливі властивості іоногенних ПАР і ПМАК суттєво залежать від pH середовища, то співвідношення цих речовин і будуть в першу чергу визначати кислотно-основний баланс їхніх бінарних розчинів. Аналіз залежностей pH досліджуваних розчинів від концентрації ПАР виявив цікаву особливість: в координатах pH середовища – логарифм концентрації АПДА для індивідуальних розчинів АПДА спостерігається зростання pH, а у бінарних розчинах ПМАК-АПДА можна виділити дві лінійні ділянки, співвідношення між якими залежить від концентрації карбоксильних груп ПМАК (рис. 1).

З метою пояснення одержаних результатів знаходимо співвідношення активності іонів водню в бінарних розчинах ПМАК-АПДА a_{123} до активності іонів водню в індивідуальних розчинах АПДА a_{13} і залежність різниці pH індивідуальних бінарних розчинів від добутку активностей АПДА і ПМАК

$$\frac{a_{123}}{a_{13}} = \frac{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{30}}{a_{23}} \quad (1)$$

$$pH_3 - pH_4 = \Delta pH = \lg\left(\frac{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}{a_{23}}\right) + \lg(a_{20} \cdot a_{30}) \quad (2)$$

де K_1 – константа рівноваги для індивідуального розчину ПМАК, K_2 – константа рівноваги для індивідуального розчину АПДА, K_3 – константа рівноваги, яка характеризує електростатичну взаємодію протилежно заряджених ПМАК і АПДА, a_{20}, і a_{30} – активності карбоксильних груп ПМАК і молекул АПДА у вихідних розчинах відповідно, a_{23}– активність комплексів карбоксильних груп ПМАК з амінними групами АПДА.

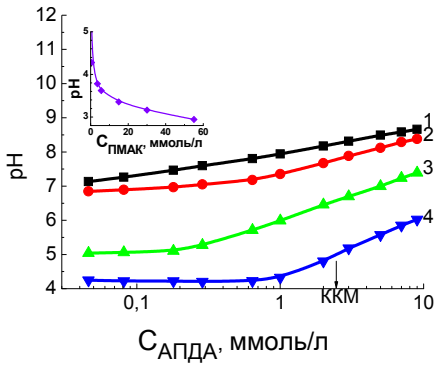


Рис. 1 – Залежність pH бінарних розчинів ПМАК – АПДА від концентрації ПАР для різних концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Одержане рівняння (2) передбачає лінійну залежність ΔpH від $\lg(a_{20} \cdot a_{30})$ і на рис. 2 подані знайдені такі, які за низьких концентрацій АПДА і ПМАК підтверджують лінійну залежність. В області порівняно невисоких концентрацій така відповідність експериментальних результатів вказує на переважаючу роль електростатичної взаємодії в бінарних розчинах ПМАК-АПДА. Поряд з цим, як видно з рис. 2, залежність ΔpH від логарифму добутку концентрацій АПДА і ПМАК характеризується максимумом.

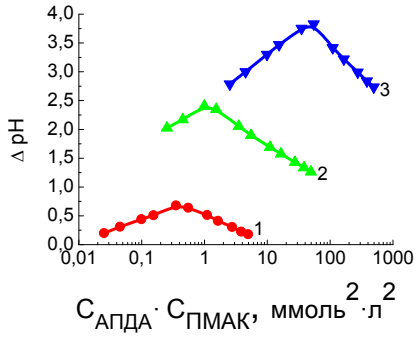


Рис. 2 – Залежність ΔpH від логарифму добутку концентрацій АПДА і ПМАК за концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0,55; 2) 5,5; 3) 55.

Зауважимо, що наявність максимуму на будь-якій залежності свідчить про протікання в системі хоча би двох процесів, які зумовлюють протилежні ефекти. В досліджуваних бінарних розчинах зі збільшенням концентрації АПДА, ймовірно, один процес сприяє збільшенню концентрації іонів водню в об’ємі системи, інший – її зменшенню. Першим з цих процесів є електростатична взаємодія протилежно заряджених груп ПЕЛ і ПАР. Зв’язування іонізованих карбоксильних груп ПЕЛ призводить до зменшення негативного об’ємного заряду макромолекул ПМАК,

сприяє іонізації інших груп $COOH$ і збільшенню концентрації іонів водню в об'ємі бінарного розчину. Тому за низьких концентрацій АПДА в бінарних розчинах зміни pH невеликі порівняно з індивідуальними розчинами ПАР, а за концентрації ПМАК 55 ммоль/л вони навіть відсутні: зв'язування іонів водню молекулами АПДА компенсується додатковою іонізацією карбоксильних груп ПМАК.

Другим процесом, який впливає на зміну концентрації іонів водню в досліджуваних розчинах, є гідрофобна взаємодія молекул ПАР з гідрофобними ділянками макромолекул ПМАК. Ця взаємодія передбачає згортання макромолекулярних клубків ПЕЛ, збільшення їх від'ємного об'ємного заряду, конденсацію іонів водню на іонізованих карбоксильних групах і зменшення концентрації іонів водню. Як видно з рис. 2, зі збільшенням концентрації ПМАК максимум на залежності $\Delta pH - \lg(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК})$ зміщується вправо і ефект гідрофобної взаємодії проявляється за нижчих концентрацій ПАР.

Отже, концентраційні залежності pH бінарних розчинів ПЕЛ-ПАР дозволяють розділити вклад електростатичної і гідрофобної взаємодій в процесах міжмолекулярних взаємодій. До максимуму на залежності $\Delta pH - \lg(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК})$ переважає електростатична взаємодія, а після максимуму – гідрофобна.

Дослідження оптичної густини бінарних розчинів АПДА-ПМАК підтверджує існування в розчинах агрегатів молекул, які зумовлюють розсіювання світла (рис. 3). Індивідуальні розчини ПМАК і АПДА в досліджуваній області концентрацій були оптично прозорими, а зі збільшенням концентрації АПДА каламутність бінарних розчинів збільшується і підвищення вмісту ПМАК розширяє індукційний проміжок на концентраційній залежності оптичної густини.

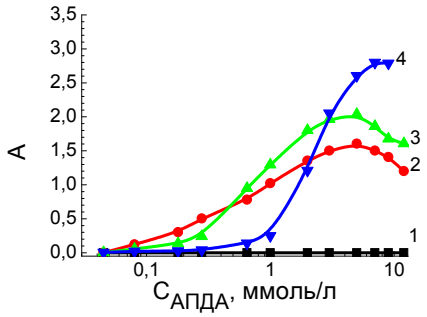


Рис. 3 – Залежність оптичної густини бінарних розчинів АПДА-ПМАК від концентрації ПАР для різних концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Наявність індукційного періоду зумовлена тим, що зі збільшенням концентрації ПМАК необхідна більша кількість молекул ПАР для згортання макромолекулярних клубків і їхнього агрегування. Як видно з рис. 3, криві на залежності оптичної густини характеризуються максимумом, положення якого також залежить від співвідношення концентрацій ПАР і ПЕЛ. Положення цих максимумів знаходиться в області концентрацій ПАР, більших за ККМ.

Як було вказано вище, наявність максимуму на залежності оптичної густини свідчить про протікання в них, по крайній мірі, двох процесів, які зумовлюють протилежні ефекти. Перший процес сприяє агрегуванню сформованих асоціатів, другий – перешкоджає їхньому агрегуванню. Електростатична взаємодія позитивно заряджених молекул АПДА з негативно зарядженими карбоксильними групами

ПМАК приводить до згортання макромолекулярних клубків, збільшенню їхньої гідрофобності, подальшому агрегуванню в ізоелектричній точці і збільшенню каламутності бінарних розчинів. Гідрофобна взаємодія, що проявляється зі збільшенням концентрації АПДА, сприяє перезарядці згорнутих макромолекул, збільшенню їхнього заряду, сповільненню інтенсивності агрегування і зменшенню каламутності бінарних розчинів

Поряд з цим, нами проведено дослідження міжмолекулярних взаємодій в бінарних водних розчинах аніоногенної ПАР – лауретсульфату натрію (ЛСН), який проявляє властивості сильного електроліту та аніонного слабкого поліелектроліту – ПМАК, котра є хорошим модельним об'єктом для вивчення як електростатичної взаємодії внаслідок дисоціації карбоксильних груп $COOH$, так і гідрофобної взаємодії, обумовленої наявністю CH_3-гідрофобної групи.

В бінарних розчинах ПМАК і ЛСН створюються сприятливі умови для гідрофобної взаємодії вуглеводневого ланцюга ЛСН з гідрофобною групою CH_3 полікислоти, де електростатичне відштовхування однойменно заряджених груп перешкоджає асоціації їхніх молекул, однак гідрофобна взаємодія в певних умовах може її спричинити. Іонізовані молекули ЛСН, зв'язані вуглеводневими ланцюгами з гідрофобними групами ПМАК, будуть обумовлювати збільшення густини негативного заряду в об'ємі макромолекули ПМАК і внаслідок чого така поведінка буде викликати два ефекти – збільшення об'єму макромолекул і зменшення ступеня дисоціації груп $COOH$. Тому макромолекули в бінарних розчинах перейдуть у новий рівноважний стан, змінивши свій об'єм і ступінь іонізації порівняно з макромолекулами в індивідуальних розчинах. Прояви таких ефектів нами підтверджено експериментально віскозиметричними вимірюваннями.

Такі експерименти не дали змогу виявити зміну в'язкості індивідуальних розчинів ЛСН зі збільшенням концентрації, однак додавання ЛСН до розчинів ПМАК спричиняє значне зростання в'язкості бінарних розчинів (рис. 4, криві 2-7), що, очевидно, зумовлене зміною об'єму макромолекул.

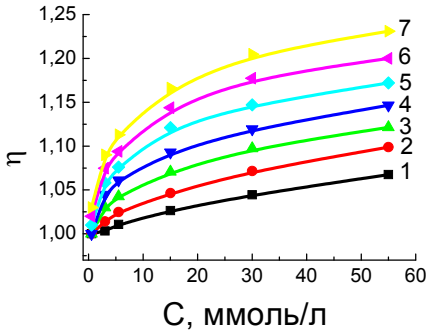


Рис. 4 – Залежність відносної в'язкості бінарних розчинів ПМАК і ЛСН від концентрації карбоксильних груп ПМАК з різним вмістом ЛСН, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0; 6 – 4,0; 7 – 9,0.

Використовуючи класичне рівняння Ейнштейна, яке описує зв'язок відносної в'язкості з об'ємною часткою макромолекул в індивідуальних та бінарних розчинах, знаходимо залежність відносного збільшення об'єму макромолекул (рис. 5). З цього рисунку видно, що зі збільшенням співвідношення ЛСН:ПМАК об'єм макромолекул в бінарних розчинах суттєво зростає порівняно з їхнім об'ємом в індивідуальних розчинах.

При зростанні концентрації ЛСН більше молекул ПАР можуть утворювати гідрофобні зв'язки і сприяти відносному збільшенню об'єму макромолекул ПЕЛ.

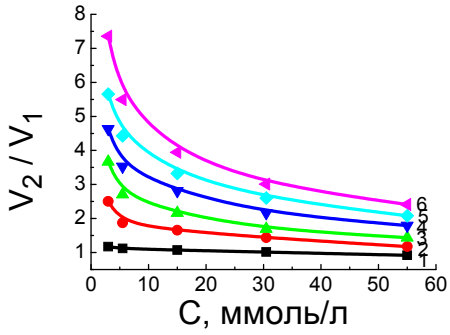


Рис. 5 – Залежність відносного збільшення об'єму макромолекул ПМАК в бінарних розчинах ПМАК і ЛСН від концентрації карбоксильних груп ПМАК з різним вмістом ЛСН, ммоль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 9,0.

Про зміну ступеня дисоціації груп $COOH$ можна судити, виходячи зі зміни відношення відповідних активностей іонів водню, що проявляється відповідною зміною pH середовища.

Аналіз залежності $\Delta pH = f(C)$ дає змогу оцінити зміну ступеня дисоціації карбоксильних груп. Коли б такої зміни не було, то б $\Delta pH = 0$. Однак, реально ця залежність описується максимумом, величина якого зростає з підвищенням вмісту ЛСН в бінарному розчині. При найменшій концентрації ЛСН 0,05 ммоль/л максимум не простежується внаслідок незначної зміни концентрації іонів водню.

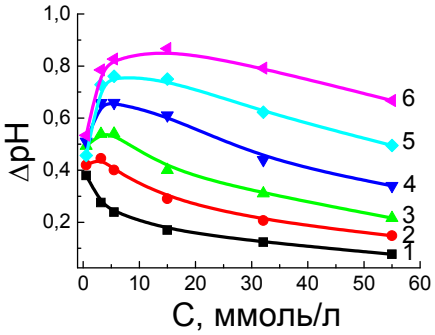


Рис. 6 – Залежність ΔpH бінарних розчинів ПМАК і ЛСН від концентрації карбоксильних груп ПМАК з різним вмістом ЛСН, ммоль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 9,0.

Поряд з проведеними вище результатами досліджень значний інтерес представляє вивчення міжмолекулярної взаємодії поліелектроліту та неіоногенної ПАР – нонілфеноксиполі(етокси)етанолу (НФОПЕЕ). Аналіз концентраційних залежностей pH таких систем виявив, що pH індивідуальних розчинів НФОПЕЕ і ПМАК при збільшенні їхніх концентрацій зменшується (рис. 7, крива 1 і вставка на ньому відповідно), а pH бінарних розчинів із збільшенням концентрації обох компонентів не тільки не зменшується, а за високих концентрацій навіть зростає (рис. 7, криві 2-4).

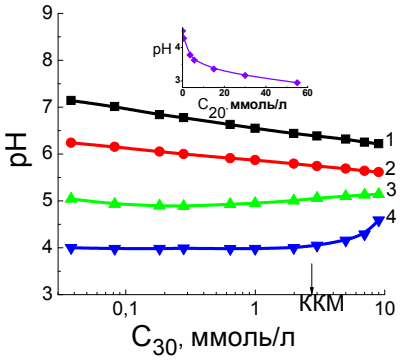


Рис. 7 – Залежності pH бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від концентрації ПАР для концентрацій карбоксильних груп поліелектроліту, ммоль/л: 1 – 0; 2– 0,55; 3 – 5,5; 4 – 55.

Встановлена на основі аналізу виявлених рівноваг у бінарних розчинах ПМАК і НФОПЕЕ залежність (3) ΔpH від $\lg(a_{30}/a_{20})$ передбачає лінійну залежність (рис. 8).

$$\Delta pH \approx \lg\left(\frac{K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{31}}{K_2 \cdot a_{21} \cdot a_{30}}\right) \approx -\lg\left(\frac{K_2 \cdot a_{21} \cdot a_{30}}{K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{31}}\right) \approx -\lg\left(\frac{K_2 \cdot a_{21}}{K_1 \cdot a_{31}}\right) - \lg\left(\frac{a_{30}}{a_{20}}\right) \qquad (3)$$

де K_1 – константа рівноваги для індивідуального розчину ПМАК, K_2 – константа рівноваги для індивідуального розчину НФОПЕЕ, a_{20} і a_{30} – активності карбоксильних груп ПМАК і молекул НФОПЕЕ у вихідних розчинах, a_{21} і a_{31} – активності іонізованих карбоксильних груп ПМАК і молекул НФОПЕЕ відповідно.

З наведених на рис. 8 залежностей бачимо, що із збільшенням концентрації НФОПЕЕ спостерігається лінійна залежність $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$ (пряма 1), однак збільшення концентрації поліелектроліту (криві 2, 3) на цій залежності чітко дає дві лінійні ділянки.

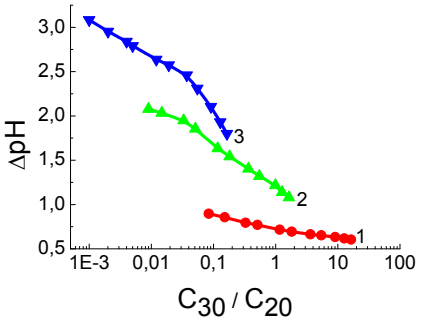


Рис. 8 – Залежність ΔpH бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від логарифму співвідношення концентрацій поверхнево-активної речовини і карбоксильних груп поліелектроліту, для концентрацій карбоксильних груп ПМАК ммоль/л: 1 – 0,55; 2 – 5,5 і 3 – 55.

Перегин на залежності $\Delta pH = f(C_{30}/C_{20})$ свідчить про те, що в бінарних розчинах, відбуваються процеси, які спричиняють зміну активності іонів H^+, очевидно зумовлені гідрофобною взаємодією, яка спричиняє ланцюжок послідовних процесів: згортання макромолекулярних клубків ПЕЛ $\rightarrow$ підвищення від'ємного об'ємного заряду макромолекул $\rightarrow$ конденсацію іонів водню на іонізованих карбоксильних групах і, як наслідок, зменшення концентрації іонів водню в об'ємі

бінарних розчинів.

Підвищення вмісту карбоксильних груп ПМАК (рис. 8) зміщує перегин на залежності $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$ в сторону менших співвідношень концентрацій, проте для найменшої концентрації ПМАК такий перегин не виявлено, оскільки для малих концентрацій карбоксильних груп ПМАК і НФОПЕЕ зміна концентрації іонів водню в їхніх бінарних розчинах внаслідок гідрофобної взаємодії молекул ПАР з макромолекулами полікислоти незначна і експериментально не визначається. Нахил прямих на другій ділянці залежності $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$ після перегину збільшується з ростом концентрації карбоксильних ПМАК. Це вказує на посилення ефектів гідрофобної взаємодії в розчинах з високими концентраціями ПЕЛ і ПАР. Отже, дослідження концентраційних залежностей pH бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ дає змогу виокремити внесок гідрофобної взаємодії в асоціативні процеси, який суттєво проявляється після перегину на залежності $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$.

Дослідження оптичної густини бінарних розчинів ПМАК-НФОПЕЕ свідчать про існування асоціатів, які здатні розсіювати світло (рис. 9), в той час як індивідуальні розчини ПМАК і НФОПЕЕ в досліджуваній області концентрацій оптично прозорі. З підвищенням вмісту НФОПЕЕ каламутність бінарних розчинів зростає, а при високих концентраціях карбоксильних груп навіть проходить через максимум.

Наявність індукційного періоду підтверджує те, що за вищих концентрацій карбоксильних груп необхідно більше молекул ПАР для формування асоціативних комплексів. Криві на залежності оптичної густини (рис. 9) бінарних розчинів для високих концентрацій ПМАК характеризуються максимумом, положення якого залежить від співвідношення НФОПЕЕ:ПМАК. Положення цих максимумів знаходиться в області концентрацій ПАР, вищих за критичну концентрацію міцелоутворення.

Якщо за низьких концентрацій гідрофобна взаємодія сприяє згортанню макромолекул і формуванню асоціативних утворень, які в подальшому агрегують, то за високих концентрацій ПАР гідрофобна взаємодія молекул НФОПЕЕ зі згорнутими макромолекулами ПМАК визиває їхню ліофілізацію і підвищення стабільності. Сукупна дія цих двох чинників сприяє появі максимуму на залежності оптичної густини бінарних розчинів від концентрації НФОПЕЕ, висота і положення якого залежить від співвідношення концентрацій поліелектроліту і поверхнево-активної речовини.

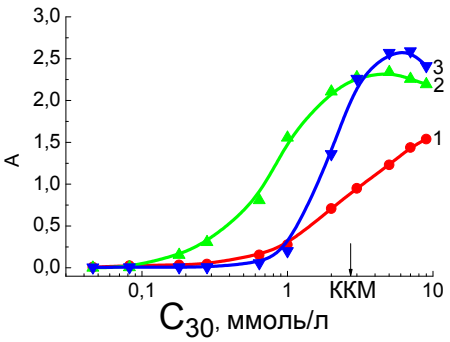


Рис. 9 – Залежність оптичної густини бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від концентрації ПАР для концентрацій карбоксильних груп полікислоти, ммоль/л: 1 – 0,55; 2 – 5,5; 3 – 55.

У **четвертому розділі** відображено результати дослідження впливу міжмолекулярних взаємодій на дзета-потенціал, міжчастинкову взаємодію в малоконцентрованих та у концентрованих дисперсіях титан (IV) оксиду.

Внаслідок адсорбції змінюються електроповерхневі властивості, які можна оцінити за зміною електрокінетичного потенціалу (дзета-потенціалу). Тому нами було проведено дослідження дзета-потенціалу дисперсій титан (IV) оксиду, отриманих на основі бінарних водних сумішей поверхнево-активних речовин різної природи та ПМАК.

У випадку ЛСН-ПМАК залежно від концентрації ЛСН при збільшенні кількості доданого поліелектроліту на усьому концентраційному інтервалі, спостерігається закономірне пониження заряду частинок внаслідок адсорбції на поверхні TiO_2 аніоногенних ПАР – натрій лауретсульфату та поліметакрилової кислоти. Оскільки ці компоненти мають однойменний заряд, то підсилюють негативно заряджену поверхню титан (IV) оксиду. Дещо подібні залежності отримано у випадку використання бінарної суміші для неіоногенної ПАР НФОПЕЕ і ПМАК.

Оскільки властивості бінарних розчинів катіоногенної ПАР – АПДА з аніонним поліелектролітом – ПМАК визначаються співвідношенням ефектів, які зумовлені як електростатичною так і гідрофобною взаємодіями, то такі ефекти спричиняють складні і непередбачувані зміни дзета-потенціалу суспензій TiO_2 .При підвищенні вмісту ПМАК відбувається зв’язування катіоногенної АПДА, внаслідок чого її ефективна концентрація в об’ємі зменшується і тому маємо пониження дзета-потенціалу. При концентраціях ПМАК 5,50-55,0 ммоль/л і за концентрацій АПДА понад ККМ, відбувається фазове розшарування системи і в цих умовах визначення ζ -потенціалу було неможливе.

Міжчастинкову взаємодію можна оцінити за розмірами агрегатів частинок та їхньою полідисперсністю. Нами проведено дослідження стабільності суспензій титан (IV) оксиду, отриманих на основі бінарних водних сумішей поверхнево-активних речовин різної природи та ПМАК.

Було встановлено, що найкраща стійкість досліджених систем забезпечується при концентраціях поверхнево-активних речовин, що перевищують критичну концентрацію міцелоутворення. Для усіх перелічених ПАР експериментально знайдений радіус частинок r_i перевищує радіус первинних частинок порошку r_0 (0,23 мкм), який був знайдений електронно-мікроскопічним методом. Така картина підтверджує те, що внаслідок приготування суспензій не відбувається повного подрібнення агрегатів частинок, котрі існують у порошках на повітрі, і формуються рівноважні агрегати з первинних частинок.

Коли у водних дисперсіях без додавання поверхнево-активної речовини агрегати складаються приблизно із 404 первинних частинок, то при додаванні ПАР відбувається руйнування агрегатів і за концентрацій сурфактанту більше ККМ, агрегати складаються з 85 (для НФОПЕЕ), 14 (для АПДА) і 5 (для ЛСН) первинних частинок. При додаванні до ПАР 5,5 ммоль/л поліелектроліту (поліметакрилова кислота) агрегати титан (IV) оксиду частково руйнуються і містять 10 (НФОПЕЕ-ПМАК), 5 (АПДА-ПМАК) та 3 (ЛСН-ПМАК) частинок.

Додавання поверхнево-активних речовин у всіх випадках значно зменшує кількість первинних частинок в агрегатах, особливо добавки аніоногенної ЛСН, однак досягнути повного подрібнення агрегатів не вдається, оскільки здебільшого виникають агрегати, що складаються з 3-4 первинних частинок. Додавання поліелектроліту, в нашому випадку ПМАК, до водних дисперсій титан (IV) оксиду

сприяє стабілізації системи.

Поруч з підвищенням ступеня подрібнення порошку значно зменшується параметр полідисперсності суспензій, що відображає міру відхилення реальних розмірів агрегатів від середнього їх розміру. Таке зменшення полідисперсності суспензій є закономірним наслідком підвищення їх стабільності і зменшення під впливом поверхнево-активних речовин інтенсивності агрегаційних взаємодій, котрі спричиняють формування частинок різних розмірів.

В бінарних водних сумішах аніоногенної ПАР ЛСН і ПМАК при усіх концентраціях полімеру добавки ПАР майже не впливають на розмір частинок, а характери зміни радіусів частинок та початкової оптичної густини суспензій добре узгоджуються між собою.

Добавки поверхнево-активної речовини НФОПЕЕ у присутності в суспензіях ПМАК майже не впливають на розмір частинок і незначно на величину дзета-потенціалу. В бінарному розчині при концентрації поліметакрилової кислоти 55 ммоль/л і вмісті НФОПЕЕ більше від ККМ, відбувається фазове розділення компонентів системи внаслідок гідрофобної взаємодії, і тому провести седиментаційний аналіз було неможливо. Коефіцієнт полідисперсності для досліджуваних дисперсій в водних бінарних сумішах НФОПЕЕ-ПМАК від вмісту ПАР для концентрацій ПМАК 0,55-5,50 ммоль/л проходить через максимум. Зміна початкової оптичної густини суспензій залежно від вмісту НФОПЕЕ добре корелює зі зміною розміру частинок.

Додавання катіонної поверхнево-активної речовини АПДА до 0,55 ммоль розчину поліметакрилової кислоти при невеликих концентраціях АПДА погіршує стабільність дисперсій, при збільшенні її (АПДА) вмісту радіус частинок діоксиду титану проходить через максимум.

Стійкість суспензій діоксиду титану залежить від складу бінарної суміші та співвідношення компонентів, які визначають співвідношення інтенсивностей електростатичної чи гідрофобної взаємодії між макромолекулами ПМАК та молекулами ПАР. Вплив таких ефектів на стабільність суспензій титан (IV) оксиду у вищенаведених водних бінарних розчинах добре ілюструють СЕМ зображення, які дають можливість оцінити морфологію поверхні і також охарактеризувати розмір і форму частинок. Відповідні дані наведені на рис. 10 (а-е) та підсумовані в табл. 1.

Встановлено, що частинки TiO_2 у водних дисперсіях, виготовлених з використанням досліджуваних поверхнево-активних речовин та їх сумішей, мають сферичну форму. Проведений СЕМ аналіз, крім візуального спостереження різниці між станом поверхні, на яку була нанесена водна дисперсія діоксиду титану (рис. 10а), та поверхнями, на які також було нанесено суспензії TiO_2, приготовлені на основі індивідуальних розчинів ЛСН (рис. 10б), ПМАК (рис. 10в) та бінарних розчинів ЛСН-ПМАК (рис. 10г), НФОПЕЕ-ПМАК (рис. 10д) та АПДА-ПМАК (рис. 10е), показує суттєву різницю у взаємному розташуванні частинок та ступені їх агрегування, при цьому в усіх випадках зберігається їх сферична форма.

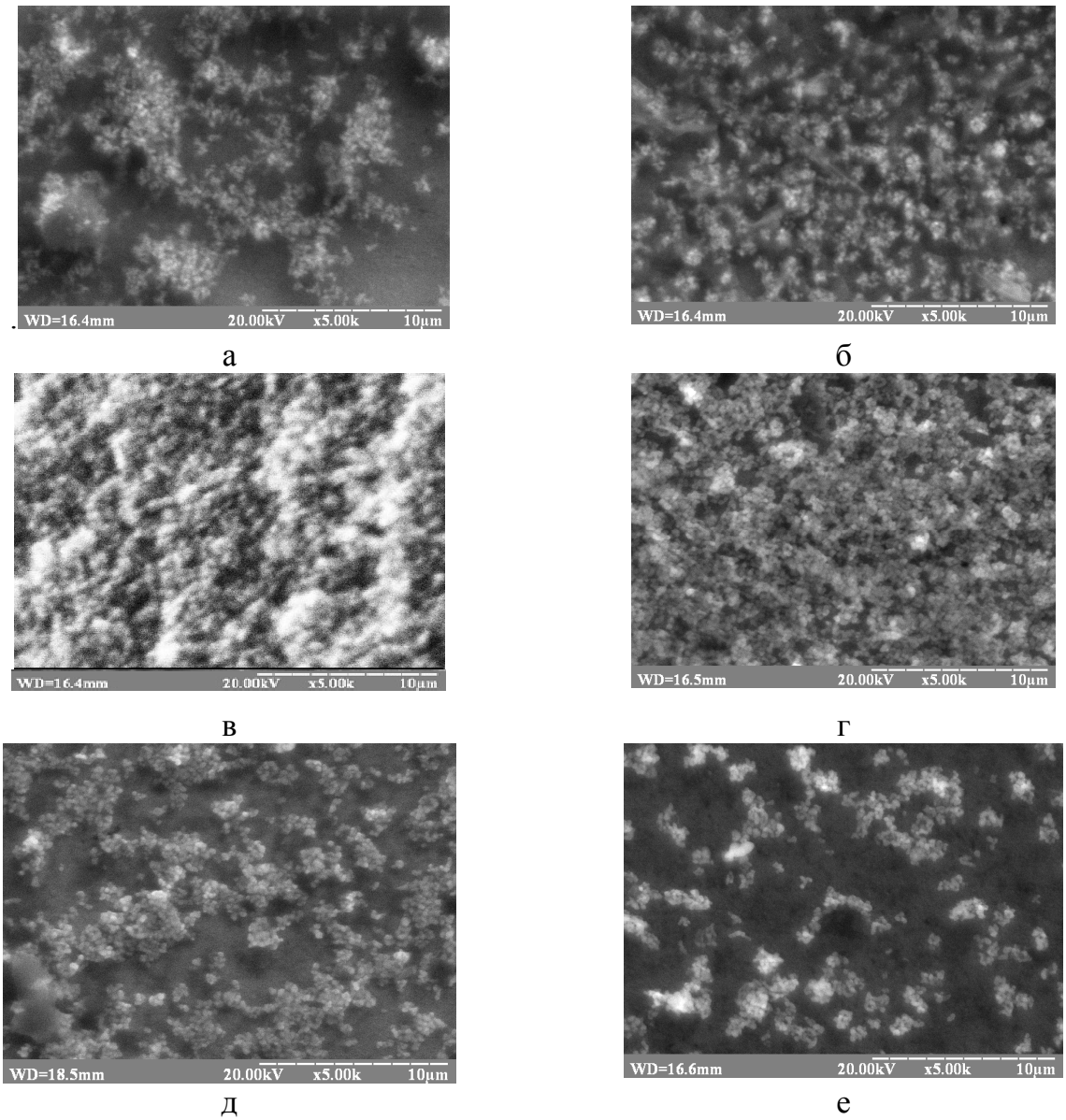


Рис. 10 – СЕМ зображення поверхні шару титан (IV) оксиду в розчинах:
а) H_2O; б) ЛСН; в) ПМАК; г) ЛСН-ПМАК; д) НФОПЕЕ-ПМАК; е) АПДА-ПМАК при вмісті ПАР вищих за ККМ і $C_{ПМАК}$ = 5,5 ммоль/л.

Табл. 1 – Вплив сурфактантів на розмір і морфологію частинок TiO_2 ($C_{ПАР}$ > ККМ – найкраща стабільність, $C_{ПМАК}$ = 5,5 ммоль/л)

Система	Розмір частинок, мкм (за даними сканувальної електронної мікроскопії)	Розмір частинок, мкм (за даними седиментаційного аналізу)
Без сурфактанта	2,5 ± 0,7	2,0
ЛСН	1,0 ± 0,3	0,5
ПМАК	0,8 ± 0,2	0,5
ЛСН-ПМАК	0,6 ± 0,2	0,4
НФОПЕЕ-ПМАК	2,0 ± 0,5	0,6
АПДА-ПМАК	3,5 ± 0,8	1,1

Так, розмір агломерованих частинок TiO_2, виходячи із даних СЕМ зображень складає: для води – 2,5 мкм, для ЛСН – 1,0 мкм, для ПМАК – 0,8 мкм для ЛСН-

ПМАК – 0,6 мкм, для НФОПЕЕ-ПМАК – 2,0, для АПДА-ПМАК – 3,5 мкм (див. табл. 1).

Отже, СЕМ дослідження показують, що найменші розміри частинок титан (IV) оксиду спостерігаються при їх диспергуванні у воді за наявності суміші аніоногенних ПАР – натрій лауретсульфату та поліелектроліту – поліметакрилової кислоти, середній розмір частинок зменшується у 4-5 разів. Ці результати добре підтверджують результати седиментаційного аналізу та зміни електрокінетичних властивостей дисперсій, які свідчать про підсилення негативного заряду поверхні титан (IV) оксиду.

У разі суміші катіонної поверхнево-активної речовини АПДА та ПМАК спостерігається зворотний ефект – підсилення агрегативних процесів внаслідок електростатичної взаємодії між компонентами, внаслідок чого розміри частинок значно зростають порівняно з водними дисперсіями без добавок ПАР (табл. 1). Для суміші неіоногенної ПАР та поліелектроліту (НФОПЕЕ-ПМАК) не спостерігається суттєвої зміни у розмірі частинок.

П'ятий розділ присвячений реологічним дослідженням дисперсій титан (IV) оксиду в присутності бінарної суміші аніоногенна ПАР - поліелектроліт.

Значну увагу останнім часом зосереджують на системах з високим вмістом дисперсної фази, тобто висококонцентрованих дисперсних системах. Важливою особливістю таких систем є чітко виражені процеси міжчастинкових взаємодій та формування просторової сітки коагуляційної природи, що в свою чергу забезпечує високу стійкість таких систем.

Динаміка процесів агрегації та формування суцільної просторової структури реальних дисперсій буде залежати не лише від об'ємного наповнення системи та природи дисперсійного оточення, але значно від подрібнення та геометрії частинок, їх ліофобно-ліофільної мозаїки, умов деформування та інше. Тому оцінку граничного параметра наповнення φ_m для реальних систем здійснюють на основі аналізу кривої течіння дисперсії в рамках певної реологічної моделі. Переважно для цієї мети використовуються прості моделі, що ґрунтуються на аналізі гідродинамічних положень взаємодії частинки з дисперсійним оточенням.

Характеристична в'язкість $[\eta]$ також є важливим структурним і в'язкістним параметром дисперсної системи і описує гідродинамічний об'єм кінетичної одиниці, тобто агрегату, з ефективним радіусом R_a, чия величина залежить від радіусу r первинних частинок, їх кількості N у складі агрегату і фрактальної розмірності його структури. Для розрахунку R_a наведено вираз:

$$R_a = r \cdot N^{\alpha} \qquad (4)$$

де α – константа, яка для сферичних частинок становить 0,37÷0,50, α = 0,429.

Між $[\eta]$ та радіусом агрегату R_a і радіусом первинних частинок r існує зв'язок, який можна записати у вигляді:

$$[\eta] = 2{,}5 \cdot \left(\frac{R_a}{r}\right)^{3-\frac{1}{\alpha}} \qquad (5)$$

Для оцінювання $[\eta]$ і φ_m було використано рівняння Муні. Перевагою цього рівняння є його експонентний характер, що добре відображає відомий експериментальний факт, а саме, що в'язкість дисперсій при підвищенні вмісту дисперсної фази зростає за експоненціальною залежністю.

З даних табл. 2 бачимо, що значення φ_m, яке за визначенням відповідає

формуванню суцільної просторової дисперсійної структури, виявляє чітко окреслену залежність від швидкості деформації і φ_m виражається не як однозначно вказана величина для конкретної системи, а є динамічною характеристикою системи і висвітлює умови формування рівноважної структури дисперсії за умов динамічного впливу, параметри котрої визначаються співвідношенням швидкості руйнування зв'язків та швидкості тиксотропного їх відновлення.

Табл. 2 – Параметри $[\eta]$, φ_m рівняння Муні і значення R_a, N для досліджуваних дисперсій титан (IV) оксиду

D_r	0 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК + TiO_2				0,4 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК + TiO_2			
	$[\eta]$	φ_m	$R_a \cdot 10^6$, м	$N \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	φ_m	$R_a \cdot 10^6$, м	$N \cdot 10^{-3}$
3	105,5	0,077	61,8	346,08	122,0	0,065	76,8	573,67
5,4	97,3	0,077	54,8	260,96	111,7	0,066	67,4	422,89
16,2	74,9	0,086	37,1	104,99	88,0	0,075	47,1	183,69
48,6	64,5	0,092	29,6	62,26	71,2	0,083	34,3	87,86
145,8	43,9	0,127	16,7	16,41	49,0	0,119	19,7	23,92
437	25,9	0,251	7,6	2,58	31,6	0,187	10,2	5,18
1312	17,5	0,409	4,2	0,66	19,6	0,344	5,0	0,98

Продовження Табл. 2 – Параметри $[\eta]$, φ_m рівняння Муні і значення R_a, N для досліджуваних дисперсій титан (IV) оксиду

D_r	3,84 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК + TiO_2				7,0 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК + TiO_2			
	$[\eta]$	φ_m	$R_a \cdot 10^6$, м	$N \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	φ_m	$R_a \cdot 10^6$, м	$N \cdot 10^{-3}$
3	156,7	0,049	111,7	1380	157,5	0,051	112,5	1400
5,4	137,9	0,053	92,3	881,03	140,9	0,055	95,2	947,61
16,2	108,9	0,062	64,9	387,11	122,1	0,055	76,9	576,12
48,6	72,5	0,096	35,3	93,54	94,1	0,063	52,1	232,23
145,8	51,8	0,154	21,3	28,96	71,3	0,079	34,4	88,30
437	33,1	0,219	10,9	6,07	48,2	0,112	19,2	22,54
1312	23,6	0,286	6,6	1,89	28,9	0,216	8,9	3,82

Як можна бачити з даних табл. 2, у досліджуваному інтервалі швидкостей деформації для усіх досліджених систем ефективні розміри R_a кінетичних одиниць зменшуються на порядок. Також при цьому і зменшується число первинних частинок N більше ніж на 3 порядки. Беручи до уваги порядки одержаних значень R_a і N можна прийняти, що в області мінімальних швидкостей деформації D_r структурним елементом просторової сітки може бути об'ємне рихле утворення без форми, що складається із первинних частинок. Такий надагрегат є лабільним індивідуальним утворенням, яке у разі підвищення швидкості деформації руйнується з утворенням більш щільних агрегатів, але вже менших розмірів.

Нами було досліджено залежність в'язкості дисперсій титан (IV) оксиду у бінарних сумішах однойменно заряджених речовин натрій лауретсульфату (ЛСН) та

поліметакрилової кислоти (ПМАК) від прикладеної напруги зсуву. Реологічні дослідження проводили на ротаційному віскозиметрі Rheotest-2.1. Об'ємний вміст дисперсної фази варіювали в межах 0,087÷0,197; швидкість деформації – 3÷1312 c^{-1}, температура дослідження 25 ± 0,1 °С.

Дослідження поверхневих властивостей водних бінарних сумішей НФОПЕЕ-ПМАК, АПДА-ПМАК та ЛСН-ПМАК, які були проведені раніше, засвідчили, що у випадку НФОПЕЕ і АПДА їх бінарні розчини із ПМАК є нестабільними (спостерігалось утворення сильної каламуті, великої опалесценції, мікрофазове розділення розчину і навіть утворення осаду), а при комбінації ЛСН-ПМАК такі ефекти повністю відсутні, то реологічні дослідження були проведені лише для системи ЛСН-ПМАК. З метою вивчення впливу змішаних бінарних розчинів ЛСН-ПМАК на реологічні параметри дисперсій, було досліджено залежність в'язкості дисперсій TiO_2 від співвідношення компонентів ПАР-ПЕЛ. Вміст ПМАК у всіх системах був сталий і становив 55 моль/л, що в свою чергу забезпечувало високу стабільність дисперсій титан (IV) оксиду в індивідуальних розчинах полімеру. Концентрацію поверхнево-активної речовини ЛСН змінювали від 0,4 до 7,0 ммоль/л, що охоплює концентраційний інтервал від доміцелярних до надміцелярних розчинів натрій лауретсульфату.

Реологічні криві течіння дисперсій із різним об'ємним вмістом TiO_2 показано на рис. 11.

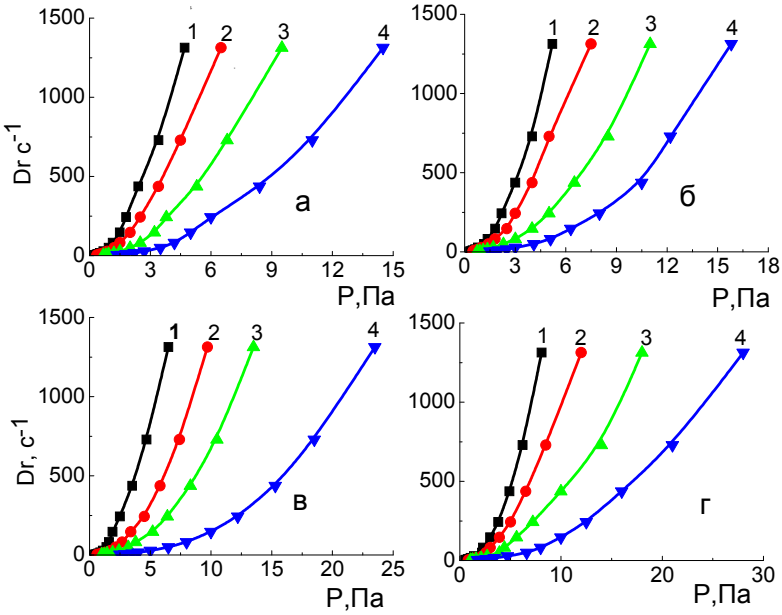


Рис. 11 – Криві течіння дисперсій титан (IV) оксиду в бінарних водних розчинах ЛСН-ПМАК за вмісту ЛСН, ммоль/л: а) 0; б) 0,40; в) 3,84; г) 7,0 при об'ємних наповненнях системи φ: 1) 0,087; 2) 0,125; 3) 0,160; 4) 0,192.

Як видно з рисунку, залежності швидкості деформації від напруги зсуву на кривих течії досліджених суспензій мають вигляд, притаманний для псевдопластичних систем.

Реологічна поведінка дисперсій визначається наявністю структури а також впливом на показники цієї структури таких чинників:

1) зменшення відносного об'єму дисперсійного середовища з підвищенням вмісту частинок дисперсної фази,

2) явно виражених ефектів взаємодії між частинками.

ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено особливості міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та ПАР: катіоногенної – АПДА, аніоногенної – ЛСН, неіоногенної – НФОПЕЕ та обґрунтовано її вплив на міжфазну взаємодію у суспензіях титан (IV) оксиду на їхній основі. Одержані результати вносять вагомий вклад у розв'язання наукового завдання щодо обґрунтування фізико-хімічних закономірностей міжмолекулярної взаємодії, удосконалення технологічних процесів одержання сучасних нанокомпозитних матеріалів.

2. Показано, що електростатична взаємодія позитивно заряджених молекул катіонної ПАР N-алкіл-1,3-пропілдіаміну (АПДА) з негативно зарядженими карбоксильними групами ПМАК приводить до згортання макромолекулярних клубків, збільшенню їхньої гідрофобності, подальшого агрегування в ізоелектричній точці, а гідрофобна взаємодія, що проявляється зі збільшенням концентрації АПДА, спричиняє перезарядку згорнутих макромолекул і збільшення їхнього заряду.

3. Встановлено, що внаслідок гідрофобної взаємодії аніоногенної ПАР натрій лауретсульфату з поліметакриловою кислотою виникає збільшення густини негативного заряду макромолекул ПМАК, що в свою чергу спричиняє два ефекти: збільшення об'єму макромолекул і зменшення дисоціації карбоксильних груп. Зі збільшенням співвідношення концентрації ЛСН до концентрації ПМАК об'єм макромолекул ПЕЛ в бінарних розчинах суттєво зростає порівняно з об'ємом макромолекул в індивідуальних розчинах ПМАК.

4. Показано, що в бінарних розчинах ПМАК і неіоногенної НФОПЕЕ відбуваються процеси, які обумовлюють зміну активності іонів водню. Таким процесом є гідрофобна взаємодія молекул ПАР з макромолекулами поліелектроліту, яка спричиняє низку послідовних процесів: згортання макромолекулярних клубків ПМАК, підвищення від'ємного об'ємного заряду макромолекул, конденсацію іонів водню на іонізованих карбоксильних групах.

5. Показано, що міжмолекулярна взаємодія у бінарних розчинах ПАР-ПМАК зумовлює зміни міжфазної взаємодії у суспензіях титан (IV) оксиду. Визначальним чинником цих змін є концентрація ПМАК у випадку ніоногенної та аніоногенної ПАР та співвідношення концентрацій ПМАК і АПДА у випадку катіоногенної ПАР. У бінарних розчинах НФОПЕЕ-ПМАК та ЛСН-ПМАК суттєвих змін в агрегативній стійкості суспензій титан (IV) оксиду від їхньої концентрації не виявлено, а в бінарних розчинах АПДА-ПМАК залежно від концентрації ПАР проявляються неоднозначні зміни в агрегативній стійкості досліджуваних суспензій, зумовлені балансом електростатичної та гідрофобної взаємодії.

6. Встановлено, що реологічна поведінка дисперсій титан (IV) оксиду зумовлена наявністю просторової структури і впливом на параметри цієї структури двох чинників, а саме: зменшення відносного об'єму дисперсійного середовища зі збільшенням концентрації дисперсних частинок TiO_2 і явно виражених ефектів міжчастинкової взаємодії.

7. Виявлені фізико-хімічні закономірності взаємодій бінарних розчинів ПАР-ПМАК можуть бути використані для розробки методів регулювання фізико-хімічних властивостей суспензій титан (IV) оксиду та нанокомпозитів на їхній основі, які можна використовувати для виготовлення чутливих елементів та сенсорів моніторингу довкілля, гібридних сонячних комірок, електрохромних дисплеїв тощо.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Яремко З.М. Межмолекулярное взаимодействие полиметакриловой кислоты с N–алкил–1,3–пропилдиамином в водных растворах / З.М. Яремко, **О.А. Бурка**, Л.Б. Федушинская, М.Н. Солтыс // Журнал физич. химии. – 2012. – Т. 86. – № 2. – С. 280–285. (Yaremko Z.M. Intermolecular interactions of polymethacrylic acid with N–alkyl–1,3–propanedyamines / Z.M. Yaremko, O.A. Burka, L.B. Fedushynskaya, M.N. Soltys // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 86.– №2. – P. 223–228.) (*Особистий внесок здобувача – приготування зразків, вимірювання pH, дослідження оптичних властивостей розчинів, обробка результатів, участь у написанні статті*).

2. Яремко З.М. Межмолекулярное взаимодействие полиметакриловой кислоты с нонилфеноксиполи(этокси)этанолом в водных растворах / З.М. Яремко, **О.А. Бурка**, Л.Б. Федушинская, М.Н. Солтыс // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – № 9. – С. 1517–1522. (Yaremko Z.M. Intermolecular interactions of polymethacrylic acid with nonylphenoxypoly(etoxy)ethanol in water solutions / Z.M. Yaremko, O.A. Burka, L.B. Fedushynskaya, M.N. Soltys // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – Vol. 82. – № 9. – P. 1552–1557.) (*Особистий внесок здобувача – приготування розчинів, вимірювання pH, дослідження оптичних властивостей розчинів, обробка результатів, участь у написанні статті*).

3. Яремко З.М. Межмолекулярные взаимодействия лауретсульфата натрия с N–алкил–1,3–пропилдиамином в водных растворах по данным потенциометрии и фотометри / З.М. Яремко, Л.Б. Федушинская, **О.А. Бурка**, М.Н. Солтыс // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 2. – С. 260–263. Y(aremko Z. M. Molecular Interactions of Sodium Laureth Sulfate with N–Alkyl–1,3–Propanediamine in Aqueous Solutions, Based on Potentiometric and Photometric Data / Z. M. Yaremko, L. B. Fedushinskaya, O. A. Burka, and M. N. Soltys // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2014. – Vol. 88, No. 2. – P. 246–249.) (*Особистий внесок здобувача – приготування розчинів, вимірювання pH, оптичних властивостей, обробка результатів, участь у написанні статті*).

4. Яремко З.М. Гидрофобные взаимодействия в водных растворах полиметакриловой кислоты и лауретсульфата натрия / З.М. Яремко, Л.Б. Федушинская, **О.А. Бурка**, М.М. Солтыс // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 9. – С. 1348–1351. (Yaremko Z. M. Hydrophobic interactions between polymethacrylic acid and sodium laureth sulfate in aqueous solutions / Z.M. Yaremko, L.B. Fedushinskaya, O.A. Burka, M.M. Soltys // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2014. – Vol. 88, No. 9. – P. 1510–1513.) (*Особистий внесок здобувача – приготування розчинів, вимірювання pH, віскозиметричні дослідження, обробка результатів, участь у написанні статті*).

5. Федушинська Л.Б. Вплив pH та іонної сили на асоціативні процеси у водних розчинах ПАР / Л.Б. Федушинська, З.М. Яремко, **О.А. Бурка**, М.М. Солтис // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 4. – С. 157-160. *(Особистий внесок здобувача – приготування розчинів, тензіометричні та кондуктометричні дослідження, обробка результатів, участь у написанні статті*)

6. **Бурка О.** Особливості впливу бінарних сумішей ПАР на стабільність водних суспензій діоксиду титану/ О. Бурка, Л. Федушинська, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 305-311. (*Особистий внесок здобувача – приготування розчинів та дисперсних систем, дослідження стійкості, обробка результатів, участь у написанні статті*).

7. **Бурка О.** Асоціативні взаємодії поліметакрилової кислоти з аніонною поверхнево–активною речовиною у водних розчинах / О. Бурка, З. Яремко, Л. Федушинська, М. Солтис // Вісник Львівського університету. Сер. хім. – 2011. –

Вип. 52. – С. 374–381. (*Особистий внесок здобувача – приготування розчинів, потенціометричні визначення, кондуктометричні та віскозиметричні дослідження, обробка результатів, участь у написанні статті*).

8. **Бурка О.** Агрегативно–седиментаційна стійкість суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти і поверхнево–активних речовин / О. Бурка, Л. Федушинська, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львів. ун–ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 400–407. (*Особистий внесок здобувача – приготування розчинів і дисперсій, дослідження стабільності систем, обробка результатів, участь у написанні статті*).

9. Яремко З. Формування просторової структури осадів суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин /З. Яремко, Л. Федушинська, **О. Бурка**, Р. Петришин, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2014.– Вип. 55. – Ч. 2.– С . 486–493. (*Особистий внесок здобувача – приготування дисперсій порошку, дослідження стабільності систем та щільності укладки частинок, обробка результатів, участь у написанні статті*).

10. Асоціативні взаємодії у бінарних розчинах поліметакрилова кислота – поверхнево-активні речовини різної хімічної природи. **Бурка О. А.**, Федушинська Л. Б., Яремко З. М., Солтис М. М. / Тези доповідей XII Української конференції з високомолекулярних сполук. – Київ, 18-21 жовтня 2010. – Київ: ІХВМС., 2010. – С. 158.

11. Вплив pH та іонної сили на міцелоутворення у розчинах ПАР. Любов Федушинська, Зіновій Яремко, **Олег Бурка**, Михайло Солтис / Збірник наукових праць: 12-а наукова конференція “Львівські хімічні читання 2009”, Львів, 1-4 червня 2009. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2009. – С. Ф11.

12. Асоціативні та агрегативні процеси у водних бінарних розчинах поліметакрилової кислоти і поверхнево-активних речовин. **Олег Бурка**, Зіновій Яремко, Любов Федушинська, Михайло Солтис / Збірник наукових праць: 13-а наукова конференція “Львівські хімічні читання 2011”, Львів, 28 травня – 1 червня 2011. – Львів, 2011. – С. Ф6.

13. Колоїдно-хімічні властивості водних суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах ПАР – поліметакрилова кислота. Зіновій Яремко, **Олег Бурка**, Михайло Солтис, Любов Федушинська / Збірник наукових праць: 13-а наукова конференція “Львівські хімічні читання 2011”, Львів, 28 травня – 1 червня 2011. – Львів, 2011. – С. Ф59.

14. Конформаційні зміни макромолекул поліметакрилової кислоти, адсорбованих на поверхні діоксиду титану. **Бурка О. А.**, Яремко З. М., Федушинська Л. Б., Солтис М. М. / VII-а відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук: тези доповідей. Київ, 15-18 жовтня 2012. – Київ, 2012. – С. 80.

15. Міжфазна взаємодія оксидів металів - водні розчини поліметакрилової кислоти. M. M. Soltys, Z. M. Yaremko, L. B. Fedushynska, N. H. Tkachenko, R. S. Petryshyn, **O. A. Burka** / Proceedings of XIII Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 4th COMPOSITUM conference – Hybrid Nanocomposites and their Applications (September 11–14, 2012 Kyiv – Ukraine). – Kyiv, 2012. – P. 127.

16. Міжмолекулярні взаємодії у водних бінарних розчинах N-алкіл-1,3-пропандиаміну та поліметакрилової кислоти. **Олег Бурка**, Михайло Солтис, Зіновій Яремко / Збірник наукових праць: XVI-а наукова конференція “Львівські хімічні

читання 2017”, Львів, 28-31 травня 2017. Львів, 2017. – С. Ф8.

17. Колоїдно-хімічні процеси та рівноваги у модельних біологічних системах. Михайло Солтис, Зіновій Яремко, **Олег Бурка** / Збірник наукових праць: 16-а наукова конференція “Львівські хімічні читання 2017”, Львів, 28-31 травня 2017. – Львів, 2017. – С. П10.

АНОТАЦІЯ

Бурка О. А. Асоціативні взаємодії ПАР–поліметакрилова кислота та їх вплив на властивості водних дисперсій титан (IV) оксиду. – на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 “Фізична хімія” – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Міжмолекулярні взаємодії в багатокомпонентних системах на базі поверхнево-активних речовин різноманітної природи, з погляду їхнього практичного застосування, є актуальною теоретичною і фундаментальною проблемою фізичної хімії молекулярних розчинів.

У дослідженнях було використано аніоногенну ПАР – натрій лауретсульфат (ЛСН), неіоногенну ПАР – нонілфеноксиполі(етокси)етанол (НФОПЕЕ), катіоногенну ПАР – N-алкіл-1,3-пропілдіамін (АПДА), аніонний поліелектроліт синтетичного походження – поліметакрилову кислоту (ПМАК), дрібнодисперсний порошок титан (IV) оксиду рутильної модифікації.

Внаслідок проведених комплексних досліджень фізико-хімічних властивостей бінарних водних розчинів ПАР-поліметакрилова кислота обґрунтовано роль електростатичної і гідрофобної взаємодії у розвитку асоціативних процесів у досліджуваних системах. У системі АПДА-ПМАК переважає електростатична взаємодія, яка спричиняє згортання макроклубків ПМАК та підвищення їх гідрофобності. Внаслідок взаємодії аніоногенної ЛСН з ПМАК проявляється збільшення густини від’ємного заряду макромолекул і, як наслідок, збільшення їх об’єму та зменшення дисоціації карбоксильних груп. У бінарних розчинах неіоногенної НФОПЕЕ і ПМАК протікають процеси, які зумовлюють зміну активності іонів водню внаслідок гідрофобної взаємодії.

Вивчено вплив міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах ПАР-ПМАК на міжчастинкову взаємодію у суспензіях титан (IV) оксиду та встановлено переважаючу роль процесів агрегації-дезагрегації. Показано, що реологічна поведінка дисперсій, яка визначається наявністю просторової структури, залежить від зміни відносного об’єму дисперсійного середовища і явно виражених ефектів міжчастинкової взаємодії.

Ключові слова: міжмолекулярна взаємодія, теорія розчинів, адсорбція, ПАР, поліметакрилова кислота, титан (IV) оксид, міжчастинкова взаємодія, електростатична та гідрофобна взаємодія, реологія дисперсій.

АННОТАЦИЯ

Бурка О. А. Ассоциативные взаимодействия ПАВ-полиметакриловая кислота и их влияние на свойства водных дисперсий титан (IV) оксида. – на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 "Физическая химия" - Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2017.

Межмолекулярные взаимодействия в многокомпонентных системах на базе поверхностно-активных веществ различной природы, с точки зрения их практического применения, является актуальной теоретической и фундаментальной проблемой физической химии молекулярных растворов.

В исследованиях были использованы анионогенное ПАВ – натрий лауретсульфат (ЛСН), неионогенное ПАВ – нонилфеноксиполи(этокси) этанол (НФОПЭЭ), катионогенное ПАВ – N-алкил-1,3-пропилдиамин (АПДА), анионный полиэлектролит синтетического происхождения – полиметакриловую кислоту (ПМАК), мелкодисперсный порошок титан (IV) оксида рутильной модификации.

Вследствие проведенных комплексных исследований физико-химических свойств бинарных водных растворов ПАВ-полиметакриловая кислота обосновано роль электростатического и гидрофобного взаимодействий в развитие ассоциативных процессов в исследованных системах. В системе АПДА-ПМАК преобладает электростатическое взаимодействие, которое влечет свертывание макроклубков ПМАК и увеличение их гидрофобности. Вследствие взаимодействия анионогенного ЛСН с ПМАК проявляется уменьшение плотности отрицательного заряда макромолекул и, как следствие, увеличение их объема и уменьшение диссоциации карбоксильных групп. В бинарных растворах неионогенного НФОПЕЕ и ПМАК протекают процессы, которые обусловливают изменение активности ионов водорода вследствие гидрофобного взаимодействия.

Изучено влияние межмолекулярного взаимодействия в бинарных растворах на межчастичное взаимодействие в суспензиях титан (IV) оксида и установлено преобладающую роль процессов аггрегации-дезаггрегации. Показано, что реологическое поведение дисперсий, которое определяется присутствием пространственной структуры, зависит от изменения относительного объема дисперсионной среды и явно выраженных эффектов межчастичного взаимодействия.

Ключевые слова: межмолекулярное взаимодействие, теория растворов, адсорбция, ПАВ, полиметакриловая кислота, титан (IV) оксид, межчастичное взаимодействие, электростатическое и гидрофобное взаимодействие, реология дисперсий.

SUMMARY

Burka O. A. Associative interaction surfactant-polymethacrylic acid and their influence on the properties of aqueous dispersions of titanium (IV) oxide. – Manuscript.

Dissertation for a degree in chemical sciences, specialty 02.00.04 "Physical Chemistry" - Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv National Ivan Franko University, Lviv, 2017.

Intermolecular interactions in multicomponent systems based on surfactants of different nature in terms of the broad and multifaceted their application is relevant theoretical and fundamental problem of physical chemistry of molecular solutions. Investigation of associative processes in binary systems in Surfactant-Polyelectrolyte and study their impact on the physical and chemical properties and characteristics dispersions of nanoscale titanium (IV) oxide (stability, electrokinetic parameter rheological behavior) is an advanced topical issue.

The anionic surfactant – sodium laurethsulphate (SLS), nonionic surfactant – nonylphenoxypoly(etoxy)ethanol (NPOPEE), cationic surfactant – N-alkyl-1,3-propildiamine (APDA), anionic synthetic polyelectrolyte – polymethacrylic acid (PMAA) and fine powder titanium (IV) oxide rutile modification were used in investigations.

By methods of nephelometry, potentiometry, tensiometry and capillary viscosimetry set physical and chemical laws of electrostatic and hydrophobic intermolecular interactions in aqueous binary solutions of above surfactants and PMAA. It is shown that increasing the concentration of surfactant (SLS, NPOPEE) causes a decrease in surface tension and the strengthening intermolecular interactions in systems SLS-PMAA, NPOPEE-PMAA and synergy between components, and if the mixture APDA-PMAA an increase in surface tension, which caused a decrease effective against capacious concentration APDA from its binding hydrophobic insoluble complexes.

Due to the complex research of the physical and chemical properties of binary aqueous solutions, surfactant-polymethacrylic acid, the role of electrostatic and hydrophobic interaction in the development of associative processes in the systems studied was substantiated. In the APDA-PMAA system, electrostatic interactions prevail, which causes bending of PMAA makrocoils and increasing their hydrophobicity.

As a result of the interaction of anionic SLS with PMAA, an increase in the negative charge density of macromolecules increases, and as a consequence, an increase in their volume and a decrease in the dissociation of carboxylic groups. In binary solutions of nonionic NPOPEE and PMAA processes occur, which determine the change in the activity of hydrogen ions due to hydrophobic interaction.

The influence of intermolecular interaction in binary SAS-PMAA solutions on interparticle interaction in suspensions of titanium (IV) oxide has been studied and the predominant role of aggregation-disaggregation processes has been established. It is shown that the rheological behavior of dispersions, which is determined by the presence of a spatial structure, depends on the change in the relative volume of the dispersion

medium and the explicit effects of the interparticle interaction.

Key words: intermolecular interactions, the theory of solutions, adsorption, surface tension, surfactants, polymethacrylic acid, titanium (IV) oxide interparticle interaction, styling density, electrostatic and hydrophobic interaction, potential energy, rheology of dispersions, hydrodynamic approach, cellular model structure.

Підписано до друку 03.11.2017 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Умовн. друк. арк. 1,5. Обл.-видав. арк. 1,22.
Тираж 100 прим. Зам. № 215.

ТзОВ “Растр-7”
79005, м. Львів, вул. Кн.Романа, 9/1
тел./факс: (032) 235-52-05
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи:
ЛВ № 22 від 19.11.2002 р.