

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

**Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**БУРКА ОЛЕГ АНДРІЙОВИЧ**



УДК 544.722.2:544.35.03:544.353.3

**Дисертація**

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

**02.00.04 - фізична хімія**

*Хімічні науки*

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Бурка О. А.

Науковий керівник:  
Солтис Михайло Миколайович  
доктор хімічних наук, професор

**Львів - 2017**

## АНОТАЦІЯ

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

### *Зміст анотації:*

Міжмолекулярні взаємодії в багатокомпонентних системах на базі поверхнево-активних речовин різноманітної природи, з точки зору широкого та багатопланового їх застосування, є актуальною теоретичною і фундаментальною проблемою фізичної хімії молекулярних розчинів. Встановлення закономірностей асоціативних процесів у бінарних системах ПАР – поліелектроліт (ПЕЛ) і вивчення їхнього впливу на фізико-хімічні властивості і характеристики нанорозмірних дисперсій титан (IV) оксиду (агрегативно-седиментаційну стійкість, електроповерхневий потенціал, реологічну поведінку) є сучасною актуальною проблемою.

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.

Методами нефелометрії, потенціометрії, тензіометрії та капілярної віскозиметрії встановлено фізико-хімічні закономірності електростатичної і гідрофобної міжмолекулярних взаємодій у водних бінарних розчинах вищевказаних ПАР і ПМАК. Показано, що збільшення концентрації ПАР (ЛСН, НФОПЕЕ) спричиняє пониження поверхневого натягу і посилення

міжмолекулярної взаємодії у системах ЛСН-ПМАК, НФОПЕЕ-ПМАК та синергізму між компонентами, а у разі суміші АПДА-ПМАК спостерігається зростання поверхневого натягу, котре зумовлене зменшенням ефективної об'ємної концентрації АПДА в результаті її зв'язування у нерозчинні у воді гідрофобні комплекси.

У системі АПДА-ПМАК електростатична взаємодія позитивно-заряджених молекул АПДА з негативно зарядженими карбоксильними групами ПМАК спричиняє згортання макромолекулярних клубків та підвищення їх гідрофобності, а гідрофобна взаємодія призводить до перезарядки згорнутих макромолекул і збільшення їхнього заряду. Внаслідок взаємодії аніоногенної ЛСН і ПМАК проявляється збільшення густини від'ємного заряду макромолекул ПМАК і як наслідок збільшення об'єму макромолекул і зменшення дисоціації карбоксильних груп. У випадку бінарних розчинів неіоногенної НФОПЕЕ і ПМАК протікають процеси, котрі зумовлюють зміну активності іонів водню, де таким процесом виступає гідрофобна взаємодія макромолекул ПМАК і молекул ПАР, яка призводить до згортання макроклубків поліметакрилової кислоти, збільшення їх від'ємного об'ємного заряду та конденсацію іонів водню на іонізованих карбоксильних групах ПМАК.

З використанням методів седиментаційного аналізу, макроелектрофорезу, скануючої електронної мікроскопії та ротаційної віскозиметрії було досліджено вплив асоціативних взаємодій ПАР-ПМАК на електроповерхневі властивості, міжчастинкову взаємодію та реологічні властивості в дисперсіях титан (IV) оксиду у водних бінарних розчинах поверхнево-активних речовин та поліметакрилової кислоти. У бінарних розчинах АПДА-ПМАК проявляється складний і непередбачуваний характер зміни фізико-хімічних властивостей дисперсій титан (IV) оксиду, а у разі бінарних систем НФОПЕЕ-ПМАК і ЛСН-ПМАК значних змін у стійкості не виявлено. Показано, що реологічна поведінка дисперсій, яка визначається наявністю просторової структури, залежить від зменшення відносного об'єму дисперсійного середовища з підвищенням концентрації частинок  $TiO_2$  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.

*Список публікацій:*

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Федущинська Л. Б. Вплив рН та іонної сили на асоціативні процеси у водних розчинах ПАР / Л. Б. Федущинська, З. М. Яремко, О. А. Бурка, М. М. Солтис // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 4. – С. 157-160.
2. Бурка О. Особливості впливу бінарних сумішей ПАР на стабільність водних суспензій діоксиду титану/ О. Бурка, Л. Федущинська, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 305-311.
3. Бурка О. Асоціативні взаємодії поліметакрилової кислоти з аніонною поверхнево–активною речовиною у водних розчинах / О. Бурка, З. Яремко, Л. Федущинська, М. Солтис // Вісник Львівського університету. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 374-381.
4. Яремко З. М. Межмолекулярное взаимодействие полиметакриловой кислоты с N-алкил-1,3-пропилдиамином в водных растворах / З. М. Яремко, О. А. Бурка, Л. Б. Федущинская, 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-propanediyamine / 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)
5. Яремко З. М. Межмолекулярное взаимодействие полиметакриловой кислоты с нонилфеноксиполи(этокси)этанолом в водных растворах / З. М. Яремко, О. А. Бурка, Л. Б. Федущинская, 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)

6. Бурка О. Агрегативно-седиментаційна стійкість суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти і поверхнево-активних речовин / О. Бурка, Л. Федущинська, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 400-407.

7. Яремко З.М. Гидрофобные взаимодействия в водных растворах полиметакриловой кислоты и лауретсульфата натрия / З. М. Яремко, Л. Б. Федущинская, 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).

8. Яремко З. Формування просторової структури осадів суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин / Л. Федущинська, О. Бурка, Р. Петришин, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2014.– Вип. 55. – Ч. 2.– С. 486-493.

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:**

1. Асоціативні взаємодії у бінарних розчинах поліметакрилової кислоти – поверхнево-активні речовини різної хімічної природи. Бурка О. А., Федущинська Л. Б., Яремко З. М., Солтис М. М. / Тези доповідей XII Української конференції з високомолекулярних сполук. – Київ, 18-21 жовтня 2010. – Київ: ІХВМС. – С. 158. (*стендова доповідь*)

2. Вплив рН та іонної сили на міцелоутворення у розчинах ПАВ. Любов Федущинська, 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. (*стендова доповідь*)

3. 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. (*стендова доповідь*)

4. Колоїдно-хімічні властивості водних суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах ПАР-поліметакрилової кислоти. 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. (*стендова доповідь*)

5. 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. (*стендова доповідь*)

6. 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 4<sup>th</sup> COMPOSITUM conference – Hybrid Nanocomposites and their Applications (September 11–14, 2012 Kyiv – Ukraine). Kyiv, 2012. – P. 127. (*стендова доповідь*)

7. Міжмолекулярні взаємодії у водних бінарних розчинах N-алкіл-1,3-пропільдіаміну та поліметакрилової кислоти. Олег Бурка, Михайло Солтис, Зіновій Яремко / Збірник наукових праць: 16-а наукова конференція “Львівські хімічні читання 2017”, Львів, 28-31 травня 2017. Львів, 2017. – С. Ф8. (*стендова доповідь*)

8. 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. (*усна доповідь*)

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

1. Яремко З. М. Межмолекулярные взаимодействия лауретсульфата натрия с N-алкил-1,3-пропилдиамином в водных растворах по данным потенциометрии и фотометрии / З. М. Яремко, Л. Б. Федущинская, О. А. Бурка, М. Н. Солтыс // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 2. – С. 260–263. (Yaremko 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).

## SUMMARY

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

### *Content annotation:*

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 viscometry set physical and chemical laws of coulomb 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.

The system APDA-PMAA coulomb interaction of positively charged molecules APDA of negatively charged carboxyl groups PMAA causes coagulation macromolecular tangles and increase their hydrophobicity and hydrophobic interaction leads to recharge folded macromolecules and increase their charge. As a result of the interaction of anionic SLS and PMAA evident increase in negative charge density PMAA macromolecules and consequently volume increase and decrease the dissociation of macromolecules carboxyl groups. In the case of binary solutions and nonionic NPOPEE PMAA a process that supersedes the activity of hydrogen ions, which in this process serves hydrophobic interaction of macromolecules PMAA and surfactant molecules, which leads to clotting makroklubkiv polimetakrylovoyi acid, increasing their negative space charge and ion condensation hydrogen ionized carboxyl groups PMAA.

By using the method of sedimentation analysis, macroelectroforez, scanning electron microscopy and rotary viscosimetry was the influence of associative interactions of SAS-PMAA on electrosurface properties, interparticle interactions and rheological properties dispersions of titanium (IV) oxide in aqueous binary solutions of surfactants and polimetacrylic acid. In binary solutions APDA-PMAA appears complex and unpredictable changes in physical and chemical properties of dispersions of titanium (IV) oxide, and in the case of binary systems NPOPEE-PMMAK and SLS-PMAA significant changes in stability were found. Showing matched rheological behavior of the dispersions is determined by the presence of spatial structure depends on the relative decrease in the volume of the dispersion medium with increasing concentration of  $\text{TiO}_2$  particles and express the effects of interparticle interactions.

*Key words:* intermolecular interactions, the theory of solutions, adsorption, surfactants, polymethacrylic acid, titanium (IV) oxide interparticle interaction, coulomb and hydrophobic interactions, rheology of dispersions.

List of publications:

**Proceedings in which basic scientific results published dissertation:**

1. Fedushyns'ka L. B. Vplyv pH ta ionnoyi syly na asotsiatyvni protsesy u vodnykh rozchynakh PAR / L. B. Fedushyns'ka, Z. M. Yaremko, O. A. Burka, M. M. Soltys // Voprosy khymyy y khym. tekhnolohyy. – 2010. – № 4. – S. 157-160.
2. Burka O. Osoblyvosti vplyvu binarnykh sumishey PAR na stabil'nist' vodnykh suspenziy dioksydu tytanu/ O. Burka, L. Fedushyns'ka, Z. Yaremko, M. Soltys // Visnyk L'viv. un-tu. Ser. khim. – 2010. – Vyp. 51. – S. 305-311.
3. Burka O. Asotsiatyvni vzayemodiyi polimetakrylovoyi kysloty z anionnoyu poverkhnevo-aktyvnoyu rehovynoyu u vodnykh rozchynakh / O. Burka, Z. Yaremko, L. Fedushyns'ka, M. Soltys // Visnyk L'vivs'koho universytetu. Ser. khim. – 2011. – Vyp. 52. – S. 374-381.
4. Yaremko Z. M. Intermolecular interactions of polymethacrylic acid with N-alkyl-1,3-propanediyamine / 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.
5. 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.
6. Burka O. Ahrehatyvno-sedymentatsiyina stiykist' suspenziy dioksydu tytanu v binarnykh rozchynakh polimetakrylovoyi kysloty i poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn / O. Burka, L. Fedushyns'ka, Z. Yaremko, M. Soltys // Visnyk L'viv. Un-tu. Ser. khim. – 2012. – Vyp. 53. – S. 400-407.
7. 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.
8. Yaremko Z. Formuvannya prostorovoyi struktury osadiv suspenziy dioksydu tytanu v binarnykh rozchynakh polimetakrylooyi kysloty ta poverkhnevo-

aktyvnykh rehovyn / L. Fedushyns'ka, O. Burka, R. Petryshyn, M. Soltys // Visnyk L'viv. un-tu, Ser. khim. – 2014.– Vyp. 55. – Ch. 2.– S . 486-493.

**Scientific papers certifying testing results of the dissertation:**

1. Asotsiatyvni vzayemodiya u binarnykh rozchynakh polimetakrylova kyslota – poverkhnevo-aktyvni rehovyny riznoyi khimichnoyi pryrody. Burka O. A., Fedushyns'ka L. B., Yaremko Z. M., Soltys M. M. / Tezy dopovidey XII Ukrayins'koyi konferentsiyi z vysokomolekulyarnykh spoluk. – Kyyiv, 18-21 zhovtnya 2010. – Kyyiv: IKHVMS. – S. 158. (stendova dopovid')

2. Vplyv pH ta ionnoyi syly na mitseloutvorennya u rozchynakh PAR. Lyubov Fedushyns'ka, Zinoviy Yaremko, Oleh Burka, Mykhaylo Soltys / Zbirnyk naukovykh prats': 12-a naukova konferentsiya "L'vivs'ki khimichni chytannya 2009", L'viv, 1-4 chervnya 2009. – L'viv: Vydavnychyy tsentr LNU im. Ivana Franka, 2009. – S. F11. (stendova dopovid')

3. Asotsiatyvni ta ahrehatyvni protsesy u vodnykh binarnykh rozchynakh polimetakrylovoyi kysloty i poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn. Oleh Burka, Zinoviy Yaremko, Lyubov Fedushyns'ka, Mykhaylo Soltys / Zbirnyk naukovykh prats': 13-a naukova konferentsiya "L'vivs'ki khimichni chytannya 2011", L'viv, 28 travnya – 1 chervnya 2011. L'viv, 2011. – S. F6. (stendova dopovid')

4. Koloyidno-khimichni vlastyvosti vodnykh suspenziy dioksydu tytanu v binarnykh rozchynakh PAR – polimetakrylova kyslota. Zinoviy Yaremko, Oleh Burka, Mykhaylo Soltys, Lyubov Fedushyns'ka / Zbirnyk naukovykh prats': 13-a naukova konferentsiya "L'vivs'ki khimichni chytannya 2011", L'viv, 28 travnya – 1 chervnya 2011. L'viv, 2011. – S. F59. (stendova dopovid')

5. Konformatsiyini zminy makromolekul polimetakrylovoyi kysloty, adsorbovanykh na poverkhni dioksydu tytanu. Burka O. A., Yaremko Z. M., Fedushyns'ka L. B., Soltys M. M. / VII-a vidkryta ukrayins'ka konferentsiya molodykh vchenykh z vysokomolekulyarnykh spoluk: tezy dopovidey. Kyyiv, 15-18 zhovtnya 2012. Kyyiv, 2012. – S. 80. (stendova dopovid')

6. Mizhfazna vzayemodiya oksydiv metaliv - vodni rozchyny polimetakrylovoyi kysloty. 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 4<sup>th</sup> COMPOSITUM conference – Hybrid Nanocomposites and their Applications (September 11–14, 2012 Kyiv – Ukraine). Kyiv, 2012. – P. 127. (stendova dopovid')

7. Mizhmolekulyarni vzayemodiyi u vodnykh binarnykh rozchynakh N-alkil-1,3-propandyaminu ta polimetakrylovoyi kysloty. Oleh Burka, Mykhaylo Soltys, Zinoviy Yaremko / Zbirnyk naukovykh prats': 16-a naukova konferentsiya "L'vivs'ki khimichni chytannya 2017", L'viv, 28-31 travnya 2017. L'viv, 2017. – S. F8. (stendova dopovid')

8. Koloyidno-khimichni protsesy ta rivnovahy u model'nykh biolohichnykh systemakh. Mykhaylo Soltys, Zinoviy Yaremko, Oleh Burka / Zbirnyk naukovykh prats': 16-a naukova konferentsiya "L'vivs'ki khimichni chytannya 2017", L'viv, 28-31 travnya 2017. L'viv, 2017. – S. P10. (usna dopovid')

**Proceedings which further reflect the scientific results of the dissertation:**

1. Yaremko 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.

## ЗМІСТ

<b>ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ .....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП .....</b>	<b>7</b>
<b>РОЗДІЛ 1. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ У ЗМІШАНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН І ПОЛЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСІЙ .....</b>	<b>12</b>
1.1 Міжмолекулярні взаємодії в бінарних розчинах ПАР-ПЕЛ .....	12
1.2 Властивості бінарних сумішей ПАР-ПЕЛ .....	13
1.3 Структури полімер-сурфактантних асоціатів .....	17
• Бінарні суміші неіоногенна ПАР-ПЕЛ .....	19
• Бінарні суміші аніоногенна ПАР-ПЕЛ .....	21
• Бінарні суміші катіоногенна ПАР-ПЕЛ .....	22
• Конформаційні зміни ПЕЛ в присутності ПАР .....	24
1.4 Особливості впливу асоціативних взаємодій у бінарних розчинах ПАР-ПЕЛ на властивості нанорозмірних дисперсних систем .....	26
<b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ .....</b>	<b>30</b>
2.1 Характеристика вихідних речовин .....	30
• Поверхнево-активні речовини .....	30
• Електроліти .....	31
• Порошки оксидів металів .....	32
2.2 Підготовка експериментальних зразків .....	33
• Виготовлення вихідних розчинів .....	33
• Виготовлення бінарних сумішей ПАР-ПМАК .....	33
• Виготовлення суспензій титан (IV) оксиду для проведення седиментаційного аналізу та визначення дзета- потенціалу .....	33

•	Виготовлення суспензій титан (IV) оксиду для проведення реологічних вимірювань .....	34
2.3	Методики проведення експериментальних досліджень .....	34
•	Визначення молекулярної маси ПМАК .....	34
•	Визначення концентрації ПМАК .....	34
•	Визначення густини титан (IV) оксиду пікнометричним методом .....	35
•	Вимірювання поверхневого натягу .....	36
•	Вимірювання електропровідності .....	36
•	Вимірювання рН .....	37
•	Віскозиметричні дослідження .....	37
•	Седиментаційний аналіз .....	37
•	Реологічні вимірювання .....	38
•	Сканувальна електронна мікроскопія .....	38
•	Визначення дзета-потенціалу .....	39
•	Рентгенофазовий аналіз .....	39
<b>РОЗДІЛ 3. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР ТА ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ .....</b>		<b>41</b>
3.1	Міжмолекулярні взаємодії у водних розчинах катионогенної ПАР АПДА і ПМАК .....	41
3.2	Міжмолекулярні взаємодії у водних розчинах аніоногенної ПАР ЛСН і ПМАК .....	50
3.3	Міжмолекулярні взаємодії у водних розчинах неіоногенної ПАР НФОПЕЕ і ПМАК .....	56
3.4	Поверхневі властивості водних бінарних сумішей ПАР і поліелектроліту ПМАК .....	64
<b>РОЗДІЛ 4. МІЖЧАСТИНКОВА ВЗАЄМОДІЯ В ДИСПЕРСІЯХ ТИТАН (IV) ОКСИДУ У ВОДНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР-ПМАК .....</b>		<b>73</b>

4.1 Електроповерхневі властивості дисперсій титан (IV) оксиду у водних бінарних розчинах ПАР-ПМАК .....	73
4.2 Міжчастинкова взаємодія в малоконцентрованих дисперсіях титан (IV) оксиду в водних бінарних розчинах ПАР-ПМАК .....	76
4.3 Особливості міжчастинкової взаємодії у концентрованих дисперсіях титан (IV) оксиду в водних бінарних розчинах ПАР-ПМАК .....	88
<b>РОЗДІЛ 5. РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН І ПОЛЕЛЕКТРОЛІТУ .....</b>	<b>93</b>
5.1 Концентраційний фактор і реологічна поведінка мінеральних дисперсій .....	93
5.2 Реологічні властивості дисперсій титан (IV) оксиду в бінарних водних розчинах ЛСН-ПМАК .....	94
5.2.1 Гідродинамічний підхід .....	94
5.2.2 Комірчаста модель структури .....	99
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>107</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>109</b>
<b>ДОДАТОК .....</b>	<b>122</b>

## ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

<b>ПАР</b>	поверхнево-активна речовина
<b>ККМ</b>	критична концентрація міцелоутворення
<b>ККМ<sub>σ</sub></b>	критична концентрація міцелоутворення, визначена тензіометрично
<b>ККМ<sub>χ</sub></b>	критична концентрація міцелоутворення, визначена кондуктометрично
<b>ККА</b>	критична концентрація асоціації
<b>ЛСН</b>	натрій лауретсульфат, аніоногенна поверхнево-активна речовина
<b>НФОПЕЕ</b>	нонілфеноксиполі(етокси)етанол, неіоногенна поверхнево-активна речовина
<b>АПДА</b>	N-алкіл-1,3-пропілдіамін, катіоногенна поверхнево-активна речовина
<b>ПЕЛ</b>	поліелектроліт
<b>ПМАК</b>	поліметакрилова кислота
<b>N<sub>agr.</sub></b>	число агрегації
<b>ПЕШ</b>	подвійний електричний шар
<b>η</b>	в'язкість
<b>a</b>	активність
<b>K</b>	константа рівноваги
<b>r</b>	радіус частинок
<b>φ</b>	об'ємна частка
<b>Ψ</b>	об'ємний параметр
<b>D</b>	структурно-силовий параметр
<b>P</b>	напруга зсуву
<b>φ<sub>m</sub></b>	максимально можливе об'ємне наповнення
<b>k</b>	константа форми частинок
<b>N<sub>0</sub></b>	загальна кількість місць
<b>Dr</b>	швидкість деформації

<b>m</b>	маса
<b><math>\rho</math></b>	густина
<b>SEM</b>	сканувальна електронна мікроскопія
<b><math>R_a</math></b>	ефективний радіус
<b><math>\zeta</math></b>	електрокінетичний потенціал (дзета-потенціал)

## ВСТУП

Актуальність роботи. 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 вивчити 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 взаємодія 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 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 досліджень. 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 агрегативну 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; неіоногенної – нонілфеноксі-полі(етокси)етанолу; катіоногенної – N-алкіл-1,3-пропілдіаміну) з поліметакриловою кислотою та їхній вплив на стабільність, електроповерхневі властивості ( $\zeta$ -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.

Показано вплив міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах ПАР-ПМАК на міжфазну взаємодію у суспензіях титан (IV) оксиду.

За наявності максимуму на залежності оптичної густини бінарних розчинів від концентрації ПАР вперше встановлено переважаючий напрямок процесів агрегації-деагрегації.

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 нанокompозитних матеріалів, гібридних полімерних композитів, для підвищення стабільності частинок в нанотехнологічних процесах.

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. Федущинською 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 Михайла Миколайовича.

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 роботи поданий у 9 статтях, опублікованих у фахових виданнях, з них 4 у міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз (ISI, SCOPUS); та 8 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та об’єм роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (122 найменувань на 13 сторінках). Матеріали роботи викладені на 125 сторінках, містять 35 рисунків і 7 таблиць.

# РОЗДІЛ 1

## МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ І ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

(Огляд літератури)

Міжмолекулярні взаємодії в багатокomпонентних системах на основі поверхнево-активних речовин різноманітної природи, з погляду широкого та багатопланового їхнього застосування, є актуальною фундаментальною проблемою фізичної хімії розчинів. Дослідження закономірностей асоціативних процесів у бінарних системах ПАР - ПЕЛ і вивчення їхнього впливу на фізико-хімічні властивості і характеристики нанорозмірних мінеральних дисперсних систем є актуальним через стрімкий розвиток нанотехнологій.

### 1.1 Міжмолекулярні взаємодії в бінарних розчинах ПАР-ПЕЛ

Розчини поверхнево-активних речовин і полімерів використовують в широкому діапазоні в комерційних цілях і їхня поведінка як в об'ємі розчину так і на межі розділу фаз представляє великий інтерес. Головні типи полімер-сурфактантних взаємодій можуть бути згруповані у відносно слабкі міжмолекулярні взаємодії між полімерними ланцюгами і головними функціональними групами ПАР, або у сильні електростатичні взаємодії між протилежно зарядженими поліелектролітами і головними групами сурфактантів. Однак гідрофобні взаємодії між полімером і ланцюгом ПАР є завжди присутні і можуть бути в деяких системах домінантними інтерактивними силами [1].

Полімер-сурфактантні суміші [2] можна розділити на дві основні категорії:

- 1) системи, що містять нейтральний полімер і аніонну ПАР, називають слабовзаємодіючими;
- 2) системи, що містять іонний полімер і протилежно заряджену іонну ПАР, є так званими сильновзаємодіючими системами.

Суміші, що містять нейтральний полімер і катіонну поверхнево-активну

речовину, також існують, але не проявляють якоїсь незвичайної поведінки.

Міжмолекулярні взаємодії мають фундаментальне значення для розуміння того, як атоми і молекули організовані в рідинах і твердих тілах [3]. Як приклад розглянемо утворення міцел зарядженими молекулами ПАР. Оскільки міцели не утворюються в газовій фазі, то очевидно, що недостатньо розглядати взаємодії тільки між молекулами ПАР. Розчинник відіграє вирішальну роль в процесі міцелярного агрегування, а вода в цьому відношенні взагалі унікальна. Міцели не можуть виникати в розчиннику з низькою діелектричною проникністю внаслідок надто слабкого електростатичного відштовхування між ними. Вивчаючи атомні і молекулярні сили взаємодії можна не враховувати деякі сили, дія яких не відповідає розмірам молекул. Для аналізу таких систем є важливі як електростатичні сили, що виникають у разі взаємодії між електронами і протонами різноманітних молекул, так і гідрофобні взаємодії, що виникають між неполярними молекулами чи неполярними групами складних дифільних молекул, які знаходяться у водному середовищі. Як причину гідрофобної взаємодії [4, 5] розглядають зміни в структурі води, що відбуваються у разі розчинення в ній речовин з неполярними молекулами чи радикалами.

## **1.2 Властивості бінарних сумішей ПАР-ПЕЛ**

Важливою властивістю ПАР є їх здатність понижувати поверхневий натяг між водним розчином і будь-якою іншою фазою [3]. У випадку іонних ПАР ця властивість суттєво залежить від присутності в розчині полімеру. Вплив полімеру на поверхневий натяг водних розчинів залежить від концентрації ПАР (рис. 1.1).

Вимірювання поверхневого натягу полімер-сурфактантних сумішей при зміні концентрація полімеру і ПАР дають цікаві і дивовижні результати. Добре відомо, що критичні точки поверхневого натягу слабо взаємодіючої системи пов'язані з утворенням комплексів у об'ємі. Однак критичні точки в сильно взаємодіючих системах набагато менш зрозумілі і важливим відкритим питанням є те, які умови необхідні для формування піку.

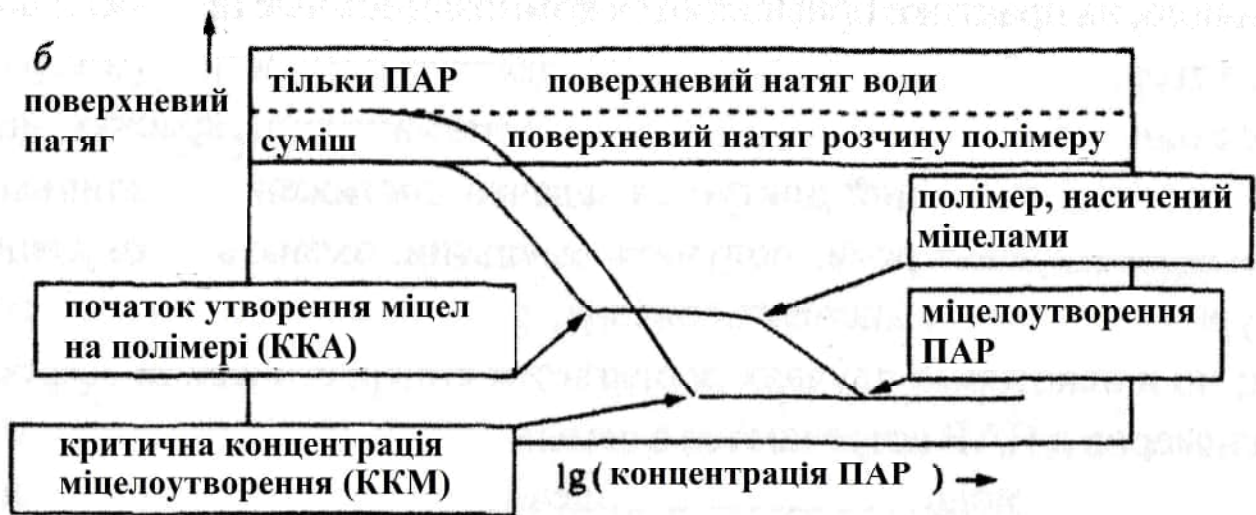


Рис. 1.1 – Схематичне представлення концентраційної залежності поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР-полімер.

Тут використовуючи модель поверхневого натягу із застосуванням асимптотичних методів, показано як структура поверхневого натягу та критичні концентрації залежать від відносної стабільності комплексів ПАР-полімер, і також що ні одна з критичних концентрацій не знаходиться в критичній концентрації агрегації [2].

За низьких концентрацій ПАР деколи, залежно від поверхневої активності полімеру, спостерігається пониження поверхневого натягу. При деякій концентрації на ізотермах поверхневого натягу спостерігається перегин і досягається більш чи менш постійне значення поверхневого натягу. Тоді в деякому концентраційному інтервалі, залежному від концентрації полімеру, значення поверхневого натягу залишається сталим. Далі спостерігається його пониження до величини, характерної для розчину ПАР у відсутності полімеру. Додавання полімеру до розчину ПАР може спричинити витіснення ПАР з міжфазової межі або, навпаки, посилити його адсорбцію залежно від відносної стабільності міжмолекулярних асоціатів (комплексів) ПАР - полімер в об'ємі і на міжфазній межі. Особливістю систем, що містять полімер та водорозчинну низькомолекулярну ПАР, є яскраво виражені асоціативні процеси, які супроводжуються утворенням міжмолекулярних асоціатів (агрегатів, комплексів)

[6-11]. Перебіг складних асоціативних процесів впливає на весь комплекс фізико-хімічних властивостей таких систем [12-14].

Такий вигляд концентраційної залежності поверхневого натягу розчинів ПАР у присутності полімеру можна пояснити наступним чином. При деякій концентрації, яку прийнято називати критичною концентрацією асоціації (ККА), починається асоціація молекул ПАР і полімеру. З цієї причини при подальшому підвищенні концентрації ПАР її активність не зростає і поверхневий натяг залишається сталим. При насиченні полімеру молекулами ПАР концентрація останнього і активність знову починають рости, а поверхневий натяг зменшується впритул до досягнення ККМ поверхнево-активної речовини, після чого в розчині починають формуватися звичайні міцели ПАР. За низьких концентрацій ПАР компоненти практично не взаємодіють між собою. В точці ККА відбувається сильна кооперативна взаємодія. При більш високих концентраціях залежність виходить на плато, а потім знову спостерігається підвищення концентрації вільних молекул ПАР або активності ПАР до тих пір, поки ізотерма зв'язування не накладеться з кривою, одержаною у відсутності полімеру.

Експериментальні результати досліджень асоціації в змішаних розчинах ПАР і полімеру можна узагальнити наступним чином:

1. ККА і ККМ слабо залежать від концентрації полімеру в широкому діапазоні концентрацій.
2. ККА і ККМ в першому наближенні не залежать від молекулярної мас полімеру. При дуже малій молекулярній масі взаємодія між компонентами слабне.
3. Протяжність плато на ізотермах зв'язування зростає лінійно з ростом концентрації полімеру.
4. Аніонні ПАР взаємодіють практично з усіма гомополімерами, взаємодія катіонних ПАР з полімерами виражена слабше. Неіонні і цвітеріонні ПАР рідко взаємодіють з гомополімерами.

Для опису властивостей сумішей полімеру і ПАР використовують підходи:

1. Взаємодія розглядається в рамках сильної кооперативної асоціації або зв'язування молекул ПАР з полімером.

2. Взаємодія представляється моделлю міцелоутворення на полімерному ланцюзі або поблизу нього. В цей же час модель зв'язування більше підходить для опису взаємодії ПАР і полімерів з гідрофобними групами, а для взаємодії ПАР з гідрофільними гомо полімерами переважно підходить модель міцелоутворення.

Структура агрегату в змішаних розчинах іонних ПАР і гомополімерів є загальноприйнятою моделлю “pearle necklace” (рис. 1.2): молекули ПАР утворюють вздовж полімерного ланцюга міцелоподібні кластери.

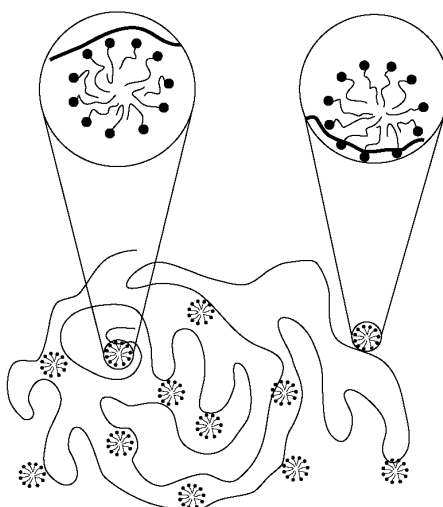


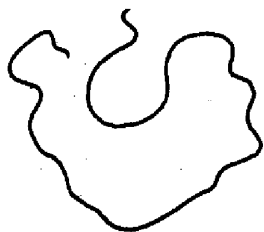
Рис. 1.2 – Модель “pearle necklace”, яка описує асоціацію ПАР з полімером.

Розмір міцел на полімері співпадає з розмірами, характерними для міцел у водних розчинах ПАР за відсутності полімеру; числа агрегації також близькі або ненабагато нижчі, ніж у відсутності полімеру в системі. За зв'язування ПАР або міцелоутворення на полімерному ланцюзі відповідають взаємодій різноманітної природи. В багатьох відношеннях ці взаємодії аналогічні до взаємодій, котрі приводять до міцелоутворення за відсутності полімеру. Про це свідчать дані, отримані при дослідженні впливу довжини алкільного ланцюга ПАР на взаємодію з полімером, структури і динаміки міцел і солюбілізації. Зміна вільної енергії системи при асоціації в основному визначається гідрофобними взаємодіями алкільних ланцюгів з гідрофобними групами полімеру.

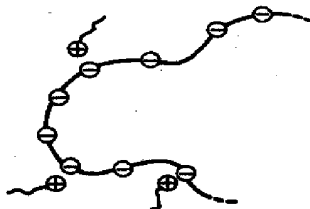
### 1.3 Структури полімер-сурфактантних асоціатів

Різноманітні морфології полімер-сурфактантних комплексів можуть бути візуалізовані [15] залежно від молекулярної структури полімеру і ПАР та природи взаємодії між розчинником, ПАР і полімером. Схематично такі морфології зображено на рис. 1.3. Структура А позначає тільки полімер, маючи на увазі, що відсутні полімер-сурфактантні взаємодії. Це може виникнути в ситуації коли поверхнево-активна речовина і полімер є носіями одностипних іонних зарядів. Це також може бути спричинене у випадку якщо полімер є відносно жорстким і зі стеричних причин не вступає у взаємодію з іонними або неіонними поверхнево-активними речовинами. Також може виникнути ситуація, в якій як і полімер так і ПАР є незаряджені, і ніяких атракційних яскравих взаємодій між ними не відбувається. Структура В позначає систему, в якій полімер і поверхнево-активна речовина, навпаки є носіями заряду. Їхня взаємна асоціація спричинена електростатичними взаємодіями. Вони спричиняють утворення комплексу з малим зарядом і пониження гідрофільності. І це в кінцевому рахунку призводить до осадження цих комплексів з розчину. Структура С також має місце в системах, що містять протилежно заряджені поверхнево-активну речовину і полімер. В цьому випадку ПАР ініціює внутрішньо-молекулярне подолання всередині полімерної молекули шляхом взаємодії з декількома місцями в одній молекулі або міжмолекулярне подолання шляхом взаємодії з декількома місцями на різних полімерних молекулах.

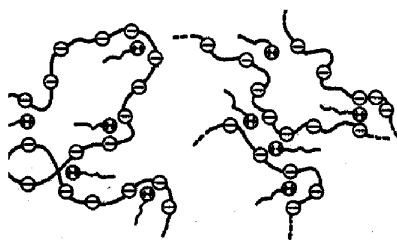
Структура D відображає випадок, коли полімер являє собою статистичний кополімер або мультиблок-кополімер з відносно короткими блоками. В цьому випадку молекула полімеру приймає конформацію в розчині, яка характеризується сегрегацією несхожих сегментів або блоків різної полярності. Залежно від того чи полімер являє собою статистичний полімер або блок-кополімер, сегрегація в полімері може набувати різних форм, в тому числі формування полімерних міцел. У будь-якому випадку можна уявити собі молекули ПАР, що знаходяться на межі розділу відокремлених областей.



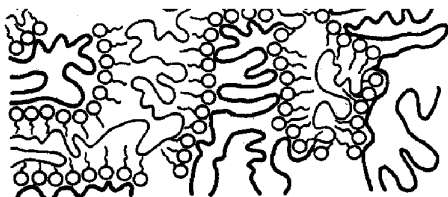
А. Полімерна молекула не взаємодіє з ПАР з електростатичних або стеричних причин. Наприклад, ПАР і полімер обидва є аніонні або катіонні.



В. Полімер і ПАР є протилежно заряджені. Поодинокі молекули ПАР пов'язані лінійно по довжині молекули полімеру.



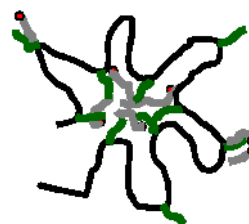
С. Полімер і ПАР є протилежно заряджені. Окремі молекули одної ПАР зв'язуються багаторазово по різні сторони на окремих молекулах полімеру, що призводить до утворення внутрішніх мостиків.



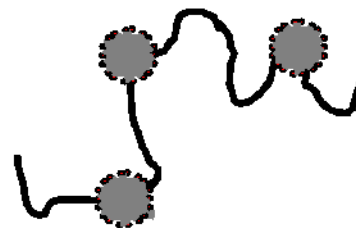
Д. Полімер є незаряджений або мультіблок кополімер. Молекули ПАР орієнтуються на межах доменів поділу полімерних сегментів різної полярності.



Е. Полімер є гідрофобно модифікований. Індивідуальні молекули ПАР зв'язуються з однією або більше гідрофобними групами полімеру або кількома молекулами полімеру.



Ф. Полімер є гідрофобно модифікований. Кластери молекул ПАР взаємодіють з декількома гідрофобними групами на одній молекулі полімеру.



Г. Полімер є гідрофобно модифікований. Кластери молекул ПАР взаємодіють з кожним гідрофобним фрагментом на одній молекулі полімеру.



Н. Полімерні сегменти частково проникають і обернені навколо полярних груп ПАР в міцелах. Одна молекула полімеру може асоціювати з однією або кількома міцелами ПАР.

Рис. 1.3 – Схематичне зображення різних типів асоціативних полімер-сурфактантних структур

Структури Е, Ф, Г відносяться до гідрофобно-модифікованих полімерів. У цьому випадку, розмір гідрофобного елемента, його щільність розташування

вдovж полімеру, відносні концентрації поверхнево-активної речовини і полімеру впливають на природу асоціативних структур. В загальному випадку за низького вмісту ПАР, структура E може бути отримана з поодинокими молекулами ПАР або дуже малих кластерів сурфактантів (димерів, тримерів), що взаємодіють з одним або більше гідрофобними елементами, без спричинення конформаційних змін в полімері. Коли концентрація поверхнево-активної речовини збільшується, дещо більші кластери ПАР формують супутні агрегати з декількома гідрофобними елементами, що належать до тієї ж молекули полімеру, спричиняючи суттєву зміну полімерної конформації. За великих концентрацій ПАР є можливим отримання структури G, де агрегати сурфактанта формуються навколо кожного гідрофобного елемента.

Структура H позначає комплекс, що складається із полімерної молекули, обгорнутої навколо міцели ПАР з полімерними сегментами частково проникненими в головну полярну область міцели, тим самим зменшуючи контакт міцелярного ядра з водою. Така структура може описати взаємодію неіонного полімеру з міцелами поверхнево-активної речовини. Таку структуру також можна представити у випадку взаємодії іонного полімеру з протилежно зарядженими міцелами.

#### *Бінарні суміші неіоногенна ПАР - ПЕЛ*

Поліакрилова і поліметакрилова кислоти формують комплекси з міцелами алкілу і алкілфенілу [16, 17] монозаміщених неіоногенних поліетиленгліколів. Комплекси між ними виникають з двох причин:

1. Наявності водневих зв'язків між недисоційованими карбоксильними групами полікислот і атомами кисню ПЕГ.
2. Гідрофобних взаємодій в системі.

Типова характеристика взаємодії полікислот з міцелоутворюючими похідними поліетиленгліколей полягає у формуванні комплексів за концентрації ПАР, нижче її власної критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Також було досліджено комплексоутворення ПМАК чи ПАК з міцелами ПЕГ-

монолаурату (ПЕГМЛ) і було показано, що асоціація ПМАК з міцелами ПЕГМЛ супроводжується екзотермічним ефектом. Утворений комплекс здатний зв'язувати деякі фрагменти поверхнево-активної речовини [18]. В комплексоутворенні беруть участь дисоційовані карбоксильні групи ПАК і атоми кисню поверхнево-активної речовини. Міцели ПАР являють собою своєрідний місток, що сполучає полімерні ланцюги. З використанням методу спінового зонду було показано, що локальна рухливість вуглеводневого ядра міцели в комплексі не залежить від щільності зшивки і є значно нижча в кислих, ніж в лужних середовищах. В кислих середовищах у комплексоутворенні беруть участь більше міцел поверхнево-активних молекул, ніж в лужних середовищах [19]. У разі надлишку полікислоти, ПЕГМЛ-міцели розподілені серед макромолекул ПМАК за принципом “все або нічого”, тобто деякі макромолекули пов'язані з максимально можливою кількістю ПЕГМЛ, в той час як інші молекули ПМАК є вільні.

Як відомо ПМАК і ПАК утворюють полікомплекси з поліетиленгліколем у водних розчинах. На відміну від системи неіонна ПАР-ПАК для системи неіоногенна ПАР-ПМАК критична концентрація агрегації (ККА) складається кількісно із некооперативного зв'язування і ККА рівноважного кооперативного зв'язування. З підвищенням концентрації ПАР рН розчину зростає і спостерігається пік, появу котрого можна пояснити послабленням макроклубка внаслідок підвищення зв'язування і перегруповування комплексу ПАР-ПМАК в області концентрацій з високим вмістом ПАР [20]. Вводячи гідрофобні групи в ПЕГ-ланцюг, вони значно стабілізують полікомплекси навіть тоді, коли ПЕГ-похідні не формують міцел. Регулюючи гідрофільно-гідрофобний баланс в заміщених поліетиленгліколях, можна змінювати їх критичну концентрацію міцелоутворення у водних розчинах.

Внаслідок взаємодії полімеру і неіоногенної поверхнево-активної речовини [20] у водному розчині співвідношення компонентів є особливим випадком суміші двох інтерактивних полімерів, в яких прикріплення алкільного ланцюга в кінці молекули поліетиленоксиду робить їх унікальними. Ця взаємодія

включає в себе наявність водневих зв'язків [21] між карбоксильними і гідроксильними атомами кисню, зумовлених сильними гідрофобними притяганнями між ними.

Солюбілізаційні властивості поверхнево-активних речовин в присутності полімерів свідчать про зміну типу міцелярних агрегатів і взаємодії між солюбілізантом і полімером, що є значущими факторами в таких системах [22]. Було зазначено, що в ПАА-ПАР комплексах, зв'язування деяких специфічно солюбілізованих ПАА, особливо при низькій температурі, відповідає за аномальність солюбілізації. Такого роду синергетичні солюбілізації можна назвати полімер-зв'язуючими солюбілізаціями.

#### *Бінарні суміші аніоногенна ПАР - ПЕЛ*

Суттєву роль у формуванні міжмолекулярних асоціатів відіграє гідрофобна взаємодія неполярних фрагментів макромолекулярного ланцюга і молекул ПАР [23, 24], яка в окремих випадках залежно від природи компонентів та їх концентраційного співвідношення може стати домінуючою. Процеси міжмолекулярної асоціації в системах однойменно заряджених полімеру та поверхнево-активної речовини вивчені значно менше, порівняно з іншими системами. Утворення полімер-сурфактантних асоціатів у таких системах є малоімовірним внаслідок сильного електростатичного відштовхування між однойменно-зарядженими групами поверхнево-активної речовини і поліелектроліту [25-27]. У випадку аніоногенної ПАР натрій додецилбензенсульфонату і ПМАК (поліметакрилової кислоти) було виявлено утворення міжмолекулярних асоціатів. Тут залежно від співвідношення компонентів має місце перехід від системи, взаємодія в якій контролюється електростатикою (відштовхуванням однойменно заряджених груп), до системи, контрольованої гідрофобними взаємодіями.

В разі використання аніоногенної ПАР натрій додецилсульфату і поліетиленоксиду було показано, що незалежно від молекулярної маси полімеру збільшуються числа агрегації ПАР в міру збільшення рівноважної концентрації

мономерної ПАР від ККА до КKM і зазначено, що тільки одна молекула полімеру бере участь в утворенні комплексу незалежно від молекулярної маси полімеру [28].

### *Бінарні суміші катіоногенна ПАР - ПЕЛ*

Багато експериментальних досліджень було зосереджено на взаємодії між іонними поверхнево-активними речовинами і неіонними полімерами. Незважаючи на велику різноманітність робіт, які були присвячені вивченню полімер-сурфактантних систем, морфології і механізму асоціативних взаємодій, ці питання ще до кінця не з'ясовані [29]. Порівняно з цими системами, менший інтерес було присвячено взаємодії іонних полімерів і поверхнево-активних речовин протилежного заряду відносно полімеру. Це може бути, ймовірно, пов'язане із швидким і незворотнім осадженням комплексів [30] поліелектроліту і поверхнево-активної речовини, так як такі комплекси утворюються тільки в чітко визначеній концентраційній області. Добавляння ПАР до водних розчинів поліелектролітів спричиняє спонтанне утворення комплексів у визначеному концентраційному інтервалі. В деяких випадках отримують компактні монодисперсні мультиланцюгові комплекси (коротка довжина ланцюга ПАР і достатньо жорсткий полімер). Розмір комплексів [31] певним чином може варіюватися (змінюватися) від нанометрів до мікрометрів, але залежить від процедури змішування, тоді як форма комплексів залежить від жорсткості полімерної основи. Ці комплекси проявляються у мікроструктурах, аналогічних мікроструктурам осадів, що утворюються за більш високих концентрацій. Однак в більшості випадків комплекси є крупними, м'якими і полідисперсними [32]. В цих системах взаємодії в основному контролюються електростатичними силами, сильнішими від таких же порівняно у випадку систем з незарядженими полімерами. Крім того, гідрофобні фрагменти полімеру і ПАР та гідрофобні зв'язки між ними відіграють неабияку роль.

Асоціативні процеси між протилежно-зарядженими полімером та поверхнево-активною речовиною у водному розчині [32, 33] зумовлені наявністю

електростатичної і гідрофобної взаємодій. Багато факторів також можуть впливати на фазову поведінку таких сумішей: молекулярна маса, ступінь розгалуженості, густина заряду, ланцюгова жорсткість і концентрація полімеру, полярність функціональної групи, довжина вуглеводневого радикалу ПАР [34] і концентрація сурфактанту. Додавання солей також має велике значення, так як електростатична взаємодія частково екранується в присутності солі; комплексоутворення залежить не тільки від присутності солі (її концентрації), але і від природи іонів солей, валентності і їх типу.

Кооперативне зв'язування поверхнево-активної речовини полііоном відбувається вище критичної концентрації агрегування (ККА) ПАР і нижче ніж критична концентрація міцелоутворення розчину індивідуальної ПАР. Кількість зв'язаної ПАР зростає з підвищенням вмісту полімеру аж до стану насичення [7]. Поверхнєве зв'язування надає комплексам гідрофобності і при досить високій концентрації полімеру може відбутися фазове розділення і осадження концентрованої фази.

Повторне розчинення може відбутися або не відбутися при ще більш високих вмістах сурфактанту. Коли вміст ПАР підвищується понад ККА, відбуваються два протилежні за ефектами процеси, які впливають на розмір комплексів:

1. частковий колапс полімерних ланцюгів, що призводить до зменшення їх розміру
2. формування багатоланцюгових комплексів, розміри яких зростають в міру наближення до осадження.

Особлива увага приділяється картині адсорбційної поведінки, яка проявляється в протилежно заряджених сумішах ПАР-поліелектроліт, більша частина яких не повідомлялася раніше. Сильні поверхневі взаємодії, зумовлені електростатичними протягуваннями в цих системах, здійснюють дуже сильний вплив як на поведінку поверхневого натягу, так і на адсорбційні шари, що складаються з комплексів ПАР-полімер, що часто призводить до значного поверхневого упорядкування [7].

### *Конформаційні зміни ПЕЛ в присутності ПАР*

Комплексоутворення між ПЕЛ і ПАР супроводжується суттєвою зміною конформації макромолекули [35]. Уявлення про конформаційні зміни молекули полімеру внаслідок взаємодії з молекулою ПАР протилежного заряду можна отримати віскозиметрично. Зміна в'язкості системи супроводжується, як правило, зміною конформації поліелектролітних ланцюгів внаслідок електростатичної взаємодії дифільних іонів один з одним. Вже незначна добавка ПАР до розчинів поліелектролітів призводить до пониження приведеної в'язкості, що пояснюється компактизацією полімерного ланцюга внаслідок його гідрофобізації.

Процес комплексоутворення найбільш ефективний в тому випадку, коли макромолекула поліелектроліту максимально розгорнута. При зміщенні  $pH$  розчинів в кислу або лужну область відбувається зменшення величини приведеної в'язкості системи, що свідчить про згортання макромолекул ПЕЛ. Молекулам ПАР стає важко вступати у взаємодію з іонегенними групами полімеру, так як функціональні групи виявляються як би блокованими, доступність їх для іонів ПАР знижується.

У випадку взаємодії поліелектролітів з неіонними ПАР при введенні їх в розчин полімеру спостерігається збільшення приведеної в'язкості системи. Взаємодія амфотерних макромолекул з ПАР має свої особливості і супроводжується підвищенням компактності частинок полікомплексів за рахунок електростатичного зв'язування іоногенних ПАР амфолітами. Гідрофобне зв'язування молекул ПАР приводить до розгортання макромолекулярних клубків.

Принципове значення в процесі утворення поліелектролітних комплексів має хімічна природа ПАР і поліелектролітів. Найбільш важливими є наступні особливості взаємодії поліелектролітів і ПАР різної хімічної природи. Взаємодія неіоногенного полімеру з іоногенною ПАР відбувається за рахунок гідрофобної взаємодії їх неполярних груп і комплекс, який утворюється, володіє властивостями поліелектролітів. Наприклад, ПВС, полігліколи з аніонними ПАР утворюють більш сильні комплекси, ніж з катіонними ПАР. При взаємодії неіоногенних полімерів з неіоногенними ПАР показано, що при малих

концентраціях полімери можуть утворювати як вільні від ПАР, так і змішані полімервмісні міцели. При підвищенні концентрації полімеру в розчині знаходяться тільки полімервмісні міцели, а при більш високих його концентраціях практично маємо справу тільки з полімером, на поверхні якого адсорбовані молекули ПАР. Взаємодія іоногенних полімерів з неіоногенними ПАР характеризується відсутністю електростатичних зв'язків. Процес комплексоутворення реалізується за рахунок водневих зв'язків і гідрофобної взаємодії неполярних груп неіоногенних ПАР, що призводить до згортання частинки комплексу.

Іоногенні полімери утворюють поліелектролітні комплекси з протилежно зарядженими ПАР. Поліамфоліти можуть утворювати комплекси як з аніонними, так і з катіонними ПАР. Утворення поліелектролітного комплексу відбувається як за рахунок електростатичної, так і за рахунок гідрофобної взаємодій. У випадку превалювання електростатичного зв'язування зміна конформації макромолекул поліелектроліту супроводжується підвищенням їх компактності аж до утворення нерозчинного сольового комплексу.

В області існування розчинних комплексів зв'язування ПАР з поліелектролітом характеризується нерівномірним розподілом іонів ПАР по макромолекулах. Це являється прямим наслідком неможливості утворення комплексів без формування міцелярної фази, що підтверджено при вивченні системи поліакрилат натрію - алкілтриметиламоній бромід. При цьому ККМ іонів ПАР знижується на декілька порядків порівняно з ККМ у відсутності поліелектроліту. Формування міцел на полімерній молекулі в ряді випадків викликає суттєві зміни чисел агрегації іонів ПАР, морфології міцели і її властивостей.

Нестехіометричний поліелектролітний комплекс – полікомплекс, що включає в себе надлишок одного із компонентів. Такі сполуки володіють наступними властивостями:

- 1) розчинні у водних і водно-сольових середовищах;
- 2) частинки комплексу характеризуються визначеною молекулярною

масою, розміром частинок і складом;

3) нестехіометричні поліелектролітні комплекси – рівноважні сполуки, тобто спосіб їх одержання не впливає на їх молекулярні характеристики. Будова і властивості таких сполук залежать від іонної сили розчину і складу.

Показником протікання процесу комплексоутворення в системі є зміна каламутності або оптичної густини розчину. Утворення нової фази в системі, яке супроводжується зміною каламутності, характерне для стехіометричних поліелектролітних комплексів, або комплексів, близьких до стехіометрії. Нестехіометричні поліелектролітні комплекси існують тільки в розчині і не можуть утворювати нову фазу в ньому, тобто є розчинними.

#### **1.4 Особливості впливу асоціативних взаємодій у бінарних розчинах ПАР-ПЕЛ на властивості нанорозмірних дисперсних систем**

Суміші поверхнево-активних речовин та полімерів мають широкий спектр практичного використання, що зумовлює інтерес до дослідження їх властивостей:

Для регулювання процесів, які відбуваються на межі розділу двох фаз, зазвичай використовують суміші ПАР, які мають різну поверхневу активність. Вивчення поверхневих явищ бінарних сумішей ПАР - поліелектроліт [36] актуальне як із метою теоретичного обґрунтування, так і в прикладному аспекті, оскільки дозволяє цілеспрямовано підбирати та комбінувати ПАР у сумішах, які знижують міжфазову поверхневу енергію, яка головним чином визначає ефективність практичного використання сумішей різнотипних ПАР у багатьох технологічних процесах (миючі засоби, водоочищення і т.д.).

Дослідження свідчать про те, що суміші ПАР - поліелектроліт являють собою системи, в яких синергетичні ефекти виражені найбільш яскраво. Присутність сурфактантів, які мають протилежні заряди, призводить до різкої зміни властивостей суміші у порівнянні з однокомпонентними системами за рахунок сильних електростатичних взаємодій і адсорбції.

Адсорбція макромолекул полімерів на зарядженій поверхні колоїдних частинок [37] може призвести до зміни параметрів подвійного електричного

шару, що відображається на вкладі електричної складової в сумарну енергію взаємодії частинок дисперсної фази [38]. Адсорбуючись на колоїдних частинках макроіони викликають зміну балансу далекосяжних поверхневих сил і, як наслідок, зумовлюють стабілізацію чи флокуляцію дисперсій. Стабілізуюча і флокулююча здатність макромолекул поліелектролітів визначається величиною та конформацією макромолекул в адсорбційному шарі. Конформаційні перетворення макромолекул поліелектролітів легко викликаються зміною іонної сили і/або рН дисперсійного середовища. Одночасно, мінливість конформацій макромолекул поліелектролітів є чинником, який гальмує розвиток теоретичних уявлень про адсорбцію заряджених полімерів і їхній вплив на властивості дисперсних систем [39].

Вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на агрегативні процеси в мінеральних дисперсіях є далеко неоднозначним [40]. Загальноприйнятим є положення, згідно з яким формування на поверхні частинок гідрофільного молекулярного шару є фактором стабілізації дисперсії, а гідрофобізація поверхні частинок призводить до інтенсифікації агрегативних процесів. Широкого застосування як ефективні модифікатори мінеральних дисперсій набули системи на основі водорозчинних полімерів (поліелектролітів) та міцелоутворювальних ПАР. Характерною особливістю таких систем є утворення міжмолекулярних полімер-ПАР асоціатів (комплексів) і яскраво виражений синергізм взаємного впливу компонентів на фізико-хімічні властивості змішаних розчинів. У випадку сумішей поліелектроліт-ПАР іонної природи вирішальний внесок у процеси міжмолекулярної взаємодії чинять сили електростатичної взаємодії іоногенних груп. Для сумішей ПАР неіоногенної природи, сумішей іонних-неіоногенних ПАР значну роль у формуванні міжмолекулярних асоціатів відіграють водневі зв'язки та гідрофобна взаємодія неполярних вуглеводневих радикалів.

Нано- та мікророзмірні дисперсні системи використовують у багатьох технологічних процесах виготовлення сучасних композиційних матеріалів. Вирішальну роль у формуванні необхідних технологічних параметрів цих дисперсних систем відіграє міжфазова взаємодія, інтенсивність якої залежить як

від природи твердої поверхні, так і від складу дисперсійного середовища. Для регулювання колоїдно-хімічних властивостей таких дисперсних систем останнім часом широко використовують бінарні водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) різної хімічної природи та поліелектролітів [41]. Умови їхнього ефективного застосування часто підбирають емпірично, оскільки на міжфазових поверхнях діють різноманітні взаємопов'язані чинники, які часто зумовлюють розвиток конкурентних процесів.

Одним із наслідків міжфазової взаємодії, що відіграє важливу роль у регулюванні технологічних властивостей нано- та мікророзмірних дисперсних систем, є міжчастинкова взаємодія, яка впливає на розвиток агрегативних процесів та формування просторових структур у дисперсних системах. Оскільки агрегативні процеси в дисперсних системах та формування просторових структур у них тісно пов'язані, то визначення взаємозв'язку між ними становить науковий інтерес. Кількісно особливості просторових структур, які виникають у дисперсних системах, оцінюють щільністю укладки частинок у них. Останнім часом питанню моделювання щільності укладки частинок у дисперсних системах присвячено низку теоретичних праць, у яких розглянуто вплив різноманітних чинників на щільність укладки частинок, а саме: виду укладки частинок, розклинювального ефекту, координаційного числа частинок, наявності агрегатів частинок, форми та розміру частинок, вібрації, розміру пор, розподілу частинок за розмірами та ін.

Із літературного огляду витікає, що регулювання стійкості дисперсних систем можливе при додаванні до них сумішей поверхнево-активних речовин та поліелектролітів. Ці речовини здатні адсорбуватись на поверхні твердої фази, утворювати захисні адсорбційні шари певної товщини, а також міняти фізико-хімічні параметри поверхні. Це впливає на характер потенціальної енергії взаємодії і відповідно на стабільність дисперсій.

Тому метою роботи було:

– 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);

– оцінити вплив типу цих взаємодій у системі 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.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

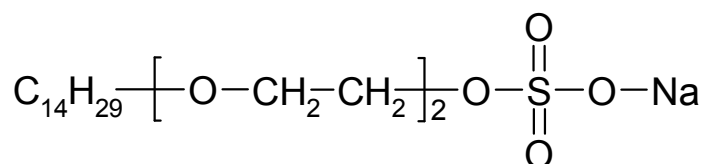
#### 2.1 Характеристика вихідних речовин

Поверхнево-активні речовини і більшість високомолекулярних сполук здійснюють сильний вплив на стійкість дисперсних систем. Для керування властивостями таких дисперсних систем перспективним є використання бінарних водних розчинів ПАР різної хімічної природи та поліелектролітів синтетичного походження, зокрема поліметакрилової кислоти (ПМАК). Так як унікальним методом регулювання властивостей водних дисперсій титан (IV) оксиду є додавання до них сумішей поверхнево-активних речовин і поліелектролітів, то комплексне дослідження їх впливу на міжчастинкову взаємодію, електрокінетичний потенціал та реологічні характеристики і буде визначати вибір нижченаведених ПАР, ПЕЛ і неорганічного напівпровідника, зокрема, титан (IV) оксиду, як дешевих, легкодоступних і нетоксичних речовин, використання яких дає змогу вивчити механізми формування граничних шарів на поверхні нанорозмірних частинок, встановити зв'язок локальних та інтегральних електроповерхневих властивостей зі стабільністю і топологічною структурою дисперсних систем.

#### Поверхнево-активні речовини

##### *Аніоногенна ПАР*

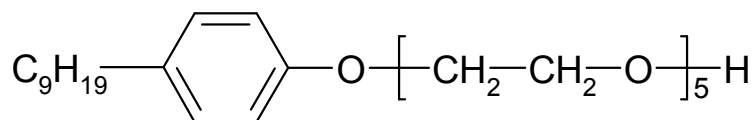
Натрій лауретсульфат (ЛСН) – аніоногенна поверхнево-активна речовина. Країна-виробник – Чехія. Вміст основної речовини – 75%. Молекулярна маса – 404 г/моль.  $ККМ_{\sigma} = 3,84$  ммоль/л,  $ККМ_{\chi} = 3,78$  ммоль/л. Хімічна формула:



##### *Неіоногенна ПАР*

Нонілфеноксиполі(етокси)етанол (НФОПЕЕ) – неіоногенна поверхнево-активна речовина. Країна-виробник – Америка. Вміст основної речовини – 100%.

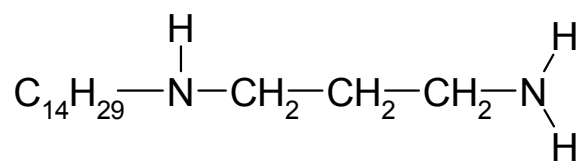
Молекулярна маса – 440 г/моль.  $\text{ККМ}_{\sigma} = 2,77$  ммоль/л. Хімічна формула:



#### *Катіоногенна ПАР*

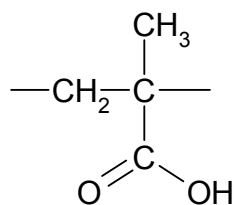
N-алкіл-1,3-пропільдіамін (АПДА) – катіоногенна поверхнево-активна речовина. Країна-виробник – Франція. Вміст основної речовини – 97%. Молекулярна маса – 270 г/моль.  $\text{ККМ}_{\sigma} = 2,50$  ммоль/л,  $\text{ККМ}_{\chi} = 2,43$  ммоль/л.

Хімічна формула:



#### *Аніонний поліелектроліт*

Поліметакрилова кислота (ПМАК) – розчинний у воді аніонний поліелектроліт з елементарною ланкою:



У дослідженні використано зразок ПМАК, синтезований шляхом вільнорадикальної полімеризації (розчинник – толуен, ініціатор – пероксид бензоїлу). Молекулярна маса  $\approx 35000$ , ступінь полідисперсності коливався в межах 3-5;  $\text{pK}_a = 4,5-5,5$  [42-43]. Полімер був висушений за температури 373 К і атмосферного тиску, подрібнений і протягом доби витриманий у вакуумній шафі за залишкового тиску 200 Па та температури 373 К. ПМАК у твердому вигляді зберігали в скляних бюксах з притертими кришками.

#### Електроліти

##### *Калій хлорид*

Калій хлорид (KCl) – біла кристалічна речовина, добре розчинна у воді (28,1 г / 100 мл при 0 °C). Молекулярна маса – 74,55 г/моль. Густина – 1,984

$\frac{g}{cm^3}$ , температура плавлення – 771 °С, температура кипіння – 1500 °С.

### *Калій гідроксид*

Калій гідроксид (КОН) – біла тверда речовина без запаху, зріджується; добре розчинна у воді (97 г / 100 мл при 0 °С; 121 г / 100 мл при 25°С; 178 г / 100 мл при 100°С). Калій гідроксид також розчинний у спиртах, гліцерині; нерозчинний в етерах, рідкому аміаку. Молекулярна маса – 56,11 г/моль. Густина – 2,044  $\frac{g}{cm^3}$ , температура плавлення – 406 °С, температура кипіння – 1327 °С.

### Порошки оксидів металів

#### *Титан (IV) оксид*

Титан (IV) оксид (TiO<sub>2</sub>) – дрібнодисперсний порошок білого кольору,  $\rho = 4,18-4,25 \text{ г/см}^3$ . У дослідженнях використовували модифікований порошок діоксиду титану TiO<sub>2</sub> (DuPont, США) рутильної модифікації (рис. 2.1) (решітка тетрагональна,  $a = 4,58 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,59 \text{ \AA}$ ) з питомою поверхнею (за методом BET) 14,6 м<sup>2</sup>/г і розрахованою геометричною поверхнею 6 м<sup>2</sup>/г. Середній радіус частинок TiO<sub>2</sub> за даними електронної мікроскопії становить 0,23 мкм (95%).

Структура рутилу характеризується системою взаємопаралельних каналів, орієнтованих паралельно до площини кристалографічної грані (110) [44]. У поперечному перерізі ці канали можуть бути представлені квадратом із стороною 3,35 Å. Структуру рутилу можна представити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаедрів TiO<sub>6</sub>, де центральний іон Ti<sup>+4</sup> оточений шістьма аніонами O<sup>-2</sup>, чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Октаедри в рутилі трохи деформовані, однак вони зберігають орторомбічну симетрію. В анатазі спотворення більш істотні, що призводить до втрати орторомбічної симетрії [45, 46].

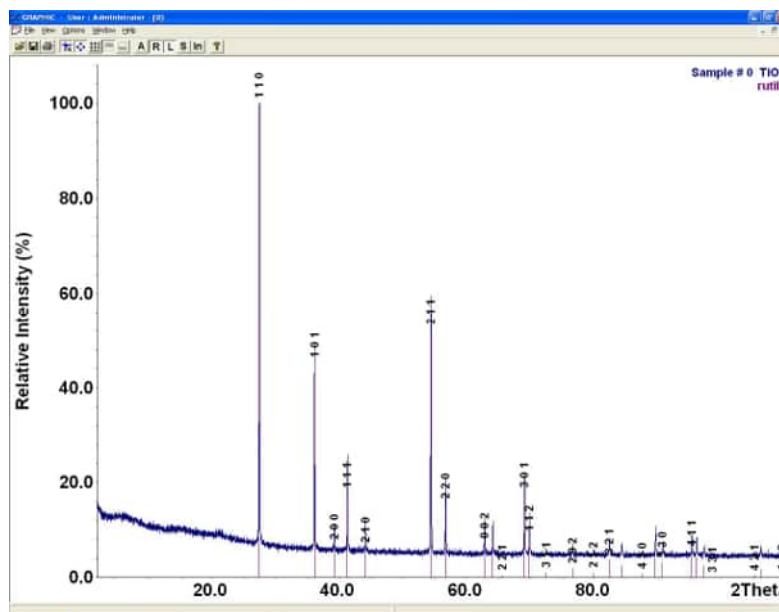


Рис. 2.1 – Дифрактограма порошку титан (IV) оксиду.

## 2.2 Підготовка експериментальних зразків

### Виготовлення вихідних розчинів

Вихідні 0,05 М і 0,1 М розчини індивідуальних ПАР і ПМАК (розчин ПМАК – із розрахунку на елементарну ранку) готували шляхом розчинення відповідної наважки речовини у необхідній кількості бідистильованої води з питомою електропровідністю не більше 0,25 мСм/м. Масу речовини, необхідну для приготування розчину, розраховували за формулою:

$$m = C_M \cdot M \cdot V \quad (2.1)$$

де  $C_M$  – концентрація речовини, моль/л;  $M$  – молярна маса речовини, г/моль;  $V$  – об'єм розчину, л.

### Виготовлення бінарних сумішей ПАР-ПМАК

Бінарні системи виготовляли шляхом змішування водних розчинів ПАР і ПМАК відповідних концентрацій з додаванням необхідної кількості бідистильованої води. При виготовленні сумішей дотримувалися такого порядку змішування розчинів:  $H_2O + \text{ПАР} + \text{ПМАК}$ .

### Виготовлення суспензій титан (IV) оксиду для проведення седиментаційного аналізу та визначення дзета-потенціалу

При виготовленні суспензій до певної кількості (10 мл / 25 мл) бінарної

суміші ПАР-ПМАК додавали необхідну наважку (0,0500 г / 0,1250 г) порошку титан (IV) оксиду. Вміст  $TiO_2$  становив 5 г/л. Для досягнення адсорбційної та агрегативної рівноваги отримані суспензії перемішували на механічній мішалці протягом 6 годин.

#### Виготовлення суспензій титан (IV) оксиду для реологічних вимірювань

При виготовленні суспензій до певної кількості (50 мл) бінарної суміші ПАР-ПМАК додавали необхідну наважку (10 г) порошку титан (IV) оксиду. Вміст  $TiO_2$  становив 200 г/л. Для досягнення адсорбційної та агрегативної рівноваги отримані суспензії піддавали УЗ-обробці протягом 10 хвилин.

### **2.3 Методики проведення експериментальних досліджень**

#### Визначення молекулярної маси ПМАК

Молярну масу ПМАК визначали віскозиметричним методом. Вимірювання проводили на віскозиметрі Убелоде за температури  $303 \pm 0,1$  К у середовищі 0,002 н хлоридної кислоти згідно методики [47]. Розрахунок молярної маси проводили за рівнянням Марка-Куна-Хаувінка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2.2)$$

де  $[\eta]$  – характеристична в'язкість;  $K$  – константа даного полімерного гомологічного ряду (для ПМАК  $K = 6,6 \times 10^{-4}$ );  $M$  – молярна маса полімеру;  $\alpha$  – константа, яка залежить від будови полімеру і його взаємодії з розчинником (для водних розчинів ПМАК  $\alpha = 0,5$  [48]).

Похибка експерименту – 1%.

#### Визначення концентрації ПМАК

Для визначення точної концентрації ПМАК використовували метод титриметрії. Схема приготування розчину поліелектроліту для титрування наступна: 2 мл розчину ПМАК + 5 мл  $H_2O$  + 2,5 мл 1% KCl + 4 краплі фенолфталеїну.

Приготовлену суміш титрували розчином КОН відомої концентрації. Концентрацію ПМАК розраховували за формулою:

$$C_{\text{ПМАК}} = \frac{C_{\text{КОН}} \times V_{\text{КОН}}}{V_{\text{ПМАК}}} \quad (2.3)$$

де  $C_{\text{КОН}}$  – концентрація КОН, моль/л;  $V_{\text{КОН}}$  – об'єм розчину КОН, який пішов на титрування, мл;  $V_{\text{ПМАК}}$  – об'єм розчину ПМАК, взятої для титрування, мл.

Похибка експерименту – 3%.

#### Визначення густини титан (IV) оксиду пікнометричним методом

Для визначення густини твердого тіла пікнометричним методом [49], виконують три зважування:

- а) досліджуваного тіла в повітрі;
- б) пікнометра, наповненого дистильованою водою (або іншою допоміжною рідиною відомої густини), в повітрі;
- в) пікнометра, наповненого рідиною із зануреним у ньому твердим тілом, у повітрі.

Умови рівноваги терезів при цих зважуваннях з урахуванням дії сили Архімеда будуть такими:

$$\begin{cases} V \cdot (\rho_T - \rho_{\text{П}}) = M \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{П}}}{\rho_{\Gamma}}\right) \\ m + V_0 \cdot \rho_B - (V_0 + V') \cdot \rho_{\text{П}} = m_1 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{П}}}{\rho_{\Gamma}}\right) \\ m + V \cdot \rho_T + (V_0 - V) \cdot \rho_B - (V_0 + V') \cdot \rho_{\text{П}} = m_2 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{П}}}{\rho_{\Gamma}}\right) \end{cases} \quad (2.4)$$

де  $V$  – об'єм досліджуваного тіла;  $V_0$  – місткість пікнометра до мітки;  $V'$  – об'єм скла пікнометра;  $m$  – маса порожнього пікнометра;  $M$  – маса тягарців, які зрівноважують тіло в повітрі;  $m_1$  – маса тягарців, що зрівноважують пікнометр з водою;  $m_2$  – маса тягарців, що зрівноважують пікнометр з водою та зануреним у неї твердим тілом;  $\rho_T$  – густина досліджуваного тіла;  $\rho_{\text{П}}$  – густина повітря;  $\rho_B$  – густина дистильованої води;  $\rho_{\Gamma}$  – густина матеріалу, з якого виготовлено тягарці.

Умова рівноваги для зважування порожнього пікнометра є такою:

$$m - V' \cdot \rho_{\text{П}} = m_0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{П}}}{\rho_{\Gamma}}\right) \quad (2.5)$$

де  $m_0$  – маса тягарців, які зрівноважують порожній пікнометр у повітрі.

Після деяких математичних перетворень формул (2.4) та (2.5) дістанемо формулу для розрахунку густини твердого тіла:

$$\rho_T = \frac{M \cdot \rho_B - (m_2 - m_1) \cdot \rho_{II}}{M - (m_2 - m_1)} \quad (2.6)$$

Похибка експерименту – 0,5%.

#### Вимірювання поверхневого натягу

Вимірювання поверхневого натягу проводили методом максимального тиску в бульбашці при температурі 25 °С згідно методики [50].

Для визначення поверхневого натягу використовують відносний метод. Для цього знаходять сталу капіляра (чарунки)  $k$ , яку визначають за значенням максимального тиску  $p_{H_2O}$  поверхневого натягу  $\sigma_{H_2O}$ :

$$k = \frac{\sigma_{H_2O}}{p_{H_2O}} \quad (2.7)$$

де  $\sigma_{H_2O}$  – поверхневий натяг води, взятий із довідника при температурі досліджу;  $p_{H_2O}$  – висота манометричної рідини похилого манометра.

Вимірювши  $p_{\max}$  для досліджуваного розчину, розраховують значення поверхневого натягу за формулою

$$\sigma_x = k \cdot p_{\max} \quad (2.8)$$

Похибка експерименту – 2%.

#### Вимірювання електропровідності

Електропровідність водних систем визначали за допомогою кондуктометра N5721M з датчиком N-5981 з графітовими електродами. Після кожної серії вимірювань датчик ретельно промивався великою кількістю води. Градування приладу проводили за 0,01 М розчином KCl, виготовленого на бідистильованій воді з фіксанала.

Кондуктометричні дослідження проводились з використанням спеціальної двостінної термостатованої чарунки при  $T = 25 \pm 0,1$  °С. Час термостатування систем в чарунці становив 10 хв. Об'єм рідини, яку поміщали в чарунку для

вимірювань був завжди однаковим і дорівнював 10 мл.

Похибка експерименту – 1%.

#### Вимірювання рН

Визначення рН проводили потенціометричним методом за допомогою рН -метра-мілівольтметра “ рН -340” із скляним електродом.

Перед початком вимірювання прилад вмикають в електричну мережу і прогрівають його протягом 30 хвилин. Електроди перед зануренням у розчин промивають бідистильованою водою.

Перевіряють правильність настройки рН -метра за допомогою буферних розчинів з відомим рН . Після цього приступають до визначення рН досліджуваного розчину. Вимірювання проводять спочатку по всій шкалі від -1 до +14. Визначивши грубо інтервал рН , переключають необхідний діапазон і визначають точне значення рН на шкалі приладу.

Похибка експерименту – 2%.

#### Віскозиметричні дослідження

Відносну в'язкість розчинів полімерів визначають за допомогою віскозиметра Убелоде [51].

В'язкість  $\eta^*$  розраховують за формулою:

$$\eta^* = \frac{\tau_x}{\tau_0} \quad (2.9)$$

де  $\tau_x$  – час витікання досліджуваного розчину, с;  $\tau_0$  – час витікання розчинника, с.

Похибка експерименту – 1%.

#### Седиментаційний аналіз

Седиментаційний аналіз проводився фотометричним методом на фотоелектричному фотометрі КФК-3 шляхом вимірювання оптичної густини суспензії.

Будували криву седиментації  $Q = f(t)$ , при необхідності розраховують долю випадених в осад частинок в часі за формулою:

$$Q_t = \left(1 - \frac{D_t}{D_0}\right) \cdot 100\% \quad (2.10)$$

де  $Q_t$  – доля випадених частинок в часі, %;  $D_0$  – оптична густина в початковий момент часу;  $D_t$  – оптична густина в певний момент часу.

Обробку результатів седиментаційного аналізу проводили методом кусково-лінійної апроксимації [52] і розраховували низку показників дисперсності.

Похибка експерименту – 1%.

#### Реологічні вимірювання

Вимірювання динамічної в'язкості здійснювали за допомогою ротаційного віскозиметра rheotest 2.1 [53].

У роботі застосовували циліндричний вимірювальний пристрій з коаксіальними циліндрами. Принцип вимірювання полягає у визначенні за шкалою індикаторного приладу напруги зсуву  $\tau_r$  (Па) в умовах заданої швидкості деформації  $D_r$  ( $\text{с}^{-1}$ ). Значення ефективної в'язкості  $\eta$  (Па·с) розраховували за формулами

$$\tau_r = \alpha \cdot Z \quad (2.11)$$

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r} \quad (2.12)$$

де  $Z = 3,21$  – константа вимірювального пристрою реотеста;  $\alpha$  – значення за шкалою індикаторного приладу.

Похибка експерименту – 0,5%.

#### Сканувальна електронна мікроскопія

Форму і розмір частинок титан (IV) оксиду спостерігали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії [54] на приладі “РЕММА-102-02” (Україна). Сканування поверхні зразка здійснюється з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2-40 кВ. Діапазон зміни кратності збільшення 10-300000, роздільна здатність складає близько 5,0 нм. Зразки для аналізу готували із суспензій. Краплю досліджуваної суспензії наносили на платинову підкладку, висушували при кімнатній температурі

протягом 24 годин і витримували у вакуумній шафі за температури 373 К протягом 5-6 годин.

#### Визначення дзета-потенціалу

Для вивчення електрокінетичних властивостей суспензій застосовували метод макроелектрофорезу (метод рухомої межі) [46, 55]. Метод макроелектрофорезу отримав особливо широке застосування на практиці внаслідок своєї відносної простоти. Під час експерименту спостерігали за швидкістю переміщення в часі межі між каламутною суспензією і прозорою боковою рідиною під впливом електричного поля з напругою 100 В. Через певні проміжки часу фіксували зміщення границі розділу.

Якщо  $h$  – зсув межі дисперсії у метрах за проміжок часу  $\tau$  в секундах, то швидкість руху дисперсної фази  $\frac{h}{\tau}$ , віднесеної до градієнта потенціалу  $H$ , можна записати у вигляді:

$$U_{ef.} = \frac{h}{\tau \cdot H} \quad (2.13)$$

$$H = \frac{E}{L} \quad (2.14)$$

де  $E$  – напруга, В;  $L$  – відстань між електродами, м.

На основі цього, значення електрокінетичного потенціалу можна обчислити за формулою:

$$\xi = \frac{\eta \cdot U_{ef.}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} = k \cdot U_{ef.} \quad (2.15)$$

де  $\eta$  – в'язкість;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність дисперсійного середовища;  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму;  $k$  – константа.

Похибка експерименту – 5%.

#### Рентгенофазовий аналіз

Для рентгенівських досліджень були приготовлені порошкові зразки титан (IV) оксиду. Зразок наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався другою плівкою у кюветі на проходження.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбить від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма “STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження ( $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $2\theta 0,500 \leq 2\theta \leq 120,185^\circ 2\theta$  з кроком  $0,015^\circ 2\theta$ ; крок детектора  $0,480^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці 80-200 с, температура при зйомці  $T = 25,2 \pm 0,2^\circ \text{C}$ ,  $U = 40$  кВ,  $J = 30$  мА). Атестацію апаратури проведено за допомогою NIST SRM 676 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [56].

### РОЗДІЛ 3

## МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ

### ПАР ТА ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ

Суміші двох або більше поверхнево-активних речовин між собою чи з поліелектролітами знаходять широке практичне застосування, оскільки дають можливість досягнути різноманітні фізико-хімічні ефекти [3, 57]. Так властивості таких непростих систем залежать від міжмолекулярної взаємодії, теоретичні основи якої між однаковими молекулами ПАР в їхніх розчинах описані в роботі [58]. Стрімкий розвиток сучасних нанотехнологій викликає значний інтерес до пошуку нових ефективних способів цілеспрямованого регулювання властивостей композиційних матеріалів на мікро- і нанорівні. Один з таких способів передбачає використання сумішей ПАР і поліелектролітів (ПЕЛ). Тому дослідження міжмолекулярної взаємодії макромолекул ПЕЛ з молекулами ПАР у водних розчинах є актуальною проблемою сучасної фізичної хімії розчинів [3, 59].

#### 3.1 Міжмолекулярні взаємодії у водних розчинах катіоногенної ПАР АПДА і ПМАК

Нами досліджені взаємодії у водних розчинах протилежно заряджених макромолекул ПЕЛ – поліметакрилової кислоти (ПМАК) з молекулами катіонної ПАР – N-алкіл-1,3-пропілдіаміну. 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 їх 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. 3.1).

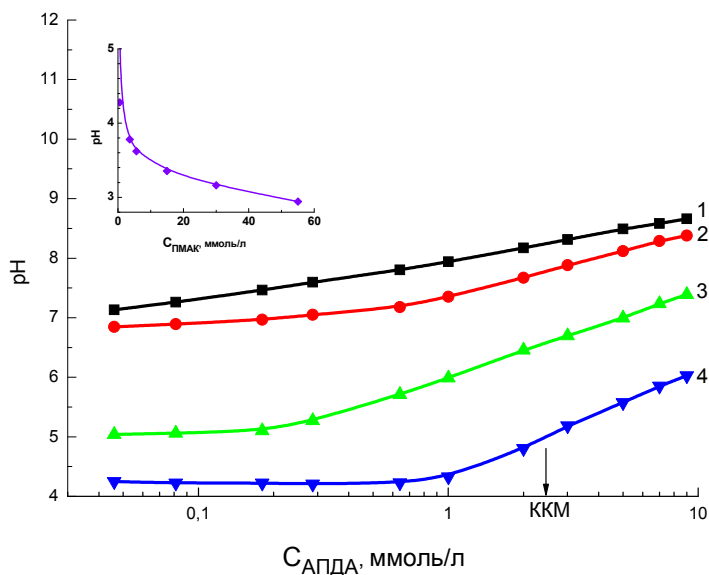


Рис. 3.1 – Залежність  $pH$  бінарних розчинів ПМАК – АПДА від концентрації ПАР для різних концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л:  
1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

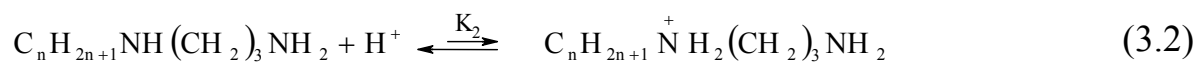
Як видно наведених на рис. 3.1, перегини на кривих залежності  $pH$  розчинів від концентрації АПДА розміщені в області концентрацій ПАР, значно менших за ККМ. На вставці рис. 3.1 представлена залежність  $pH$  індивідуальних розчинів ПМАК від концентрації карбоксильних груп  $COOH$ . Для пояснення одержаних результатів доцільно розглянути рівноваги, які встановлюються як в індивідуальних так і в бінарних розчинах ПМАК і АПДА.

В індивідуальних розчинах ПЕЛ та ПАР встановлюються відповідні рівноваги:

– в розчині ПМАК



– в розчині АПДА



Запишемо константи цих рівноваг:

$$K_1 = \frac{a_1 \cdot a_{21}}{a_{22}} \quad (3.3)$$

$$K_2 = \frac{a_{31}}{a_1 \cdot a_{32}} \quad (3.4)$$

де  $a_1$  – активність іонів водню;  $a_{21}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{31}$ ,  $a_{32}$  – активності іонізованих і неіонізованих карбоксильних груп ПМАК та АПДА відповідно.

З наведених констант  $K_1$  і  $K_2$  можна визначити активність іонів водню в рівноважних умовах для ПМАК –  $a_{12}$  і для АПДА  $a_{13}$ :

$$a_{12} = \frac{K_1 \cdot a_{22}}{a_{21}} = \frac{K_1 \cdot (a_{20} - a_{21})}{a_{21}} = K_1 \cdot \left( \frac{a_{20}}{a_{21}} - 1 \right) \quad (3.5)$$

$$a_{13} = \frac{a_{31}}{K_2 \cdot a_{32}} = \frac{a_{31}}{K_2 \cdot (a_{30} - a_{31})} = \frac{1}{K_2 \cdot \left( \frac{a_{30}}{a_{31}} - 1 \right)} \quad (3.6)$$

де  $a_{20}$ , і  $a_{30}$  – активності карбоксильних груп ПМАК і молекул АПДА у вихідних розчинах відповідно.

Якщо ступені іонізації карбоксильних груп ПМАК і молекул АПДА невеликі, то  $a_{20}/a_{21} \gg 1$ ,  $a_{30}/a_{31} \gg 1$ , і тоді рівняння (3.5) і (3.6) спрощуються і дозволяють одержати залежність  $pH$  індивідуальних розчинів ПМАК ( $pH_2$ ) і АПДА ( $pH_3$ ) від логарифму їхніх активностей:

$$pH_2 = -\lg\left(\frac{K_1}{a_{21}}\right) - \lg a_{20} \quad (3.7)$$

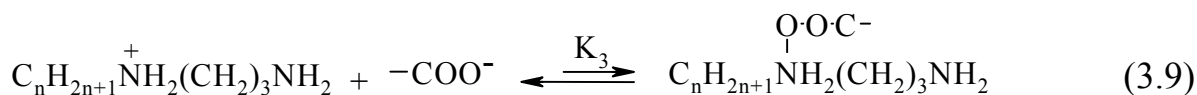
$$pH_3 = -\lg\left(\frac{a_{31}}{K_2}\right) + \lg a_{30} \quad (3.8)$$

Ці рівняння передбачають лінійну залежність  $pH$  від логарифму активності іонів водню і оскільки концентрації невеликі, то для їхньої перевірки можна замість активностей  $a_{20}$  і  $a_{30}$  використати концентрації  $C_{ПМАК}$  і  $C_{АПДА}$  відповідно. Пряма на рис. 3.1 для  $C_{ПМАК} = 0$  експериментально підтверджує передбачувану залежність (3.8): зі збільшенням вихідної концентрації АПДА  $pH$  його розчинів збільшується згідно з лінійною залежністю.

Крива на вставці рис. 3.1 показує що зі збільшенням вихідної концентрації карбоксильних груп ПМАК,  $pH$  її розчинів зменшується, проте лінійна залежність строго не підтверджується. Наявне відхилення від лінійності можна

пояснити тим фактом, що константа рівноваги  $K_1$  залежить від ступеня іонізації макромолекул ПМАК [3].

У випадку бінарних розчинів АПДА-ПМАК до двох вищерозглянутих рівноваг додається ще одна рівновага, яка характеризує електростатичну взаємодію протилежно заряджених груп ПЕЛ і ПАР:



з константою рівноваги

$$K_3 = \frac{a_{23}}{a_{21} \cdot a_{31}} \quad (3.10)$$

де  $a_{23}$  – активність комплексів карбоксильних груп ПМАК з амінними групами АПДА.

Комбінуючи рівняння (3.5) (з врахуванням його спрощення) і (3.10), знаходимо залежність активності іонів водню  $a_{123}$  і  $pH$  бінарних розчинів  $pH_4$  від вихідної активності АПДА:

$$a_{123} = \frac{a_{23}}{K_2 \cdot K_3 \cdot a_{21} \cdot a_{30}} \quad (3.11)$$

$$pH_4 = -\lg \left( \frac{a_{23}}{K_2 \cdot K_3 \cdot a_{21}} \right) + \lg a_{30} \quad (3.12)$$

Одержане рівняння (3.12) передбачає наявність лінійної залежності  $pH$  бінарних розчинів від вихідної активності або концентрації ПАР в координатах  $pH - \lg a_{30}$ . З рис. 3.1 для  $C_{ПМАК} > 0$  видно, що експериментально такої лінійності не спостерігається, а на залежності  $pH - \lg C_{АПДА}$  чітко прослідковуються дві лінійні ділянки.

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

$$\frac{a_{123}}{a_{13}} = \frac{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{30}}{a_{23}} \quad (3.13)$$

$$pH_3 - pH_4 = \Delta pH = \lg\left(\frac{K_3 \cdot K_2 \cdot K \cdot 1}{a_{23}}\right) + \lg(a_{20} \cdot a_{30}) \quad (3.14)$$

Одержане рівняння (3.14) передбачає лінійну залежність  $\Delta pH$  від  $\lg(a_{20} \cdot a_{30})$  і на рис. 3.2 подані знайдені такі, які за низьких концентрацій АПДА і карбоксильних груп ПМАК підтверджують лінійну залежність. Така відповідність експериментальних результатів рівнянню (3.14) вказує на переважаючу роль електростатичної взаємодії в бінарних розчинах ПМАК-АПДА згідно з рівнянням (3.9).

Як видно з рис. 3.2, залежність  $\Delta pH$  від логарифму добутку концентрацій АПДА і карбоксильних груп ПМАК характеризується максимумом.

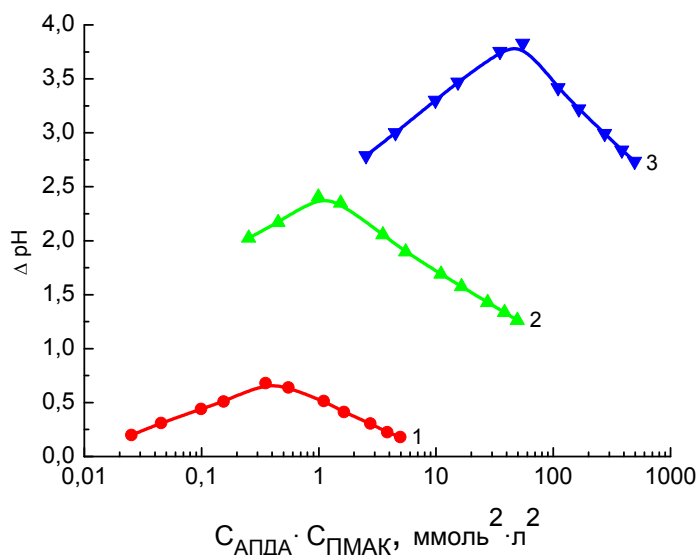


Рис. 3.2 – Залежність  $\Delta pH$  від добутку концентрацій АПДА і карбоксильних груп ПМАК за концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0,55; 2) 5,5; 3) 55.

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 згідно з рівнянням (3.9) 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 карбоксильних груп 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 від'ємного об'ємного заряду макромолекул, конденсацію іонів водню на іонізованих карбоксильних групах і зменшення концентрації іонів водню в об'ємі бінарних розчинів. Як видно з рис. 3.2, зі збільшенням концентрації карбоксильних груп 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.

Слід зауважити, що вклад цих взаємодій впливає на фізико-хімічні характеристики розчинів, зокрема на величину їх ККМ. Так, співставлення положення максимумів на залежності  $\Delta pH = f(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК})$  з добутком концентрацій  $C_{АПДА}^{ККМ} \cdot C_{ПМАК}$ , де  $C_{АПДА}^{ККМ}$  – концентрація АПДА, яка відповідає ККМ, представлені в табл. 3.1, показують, що максимуми на цій залежності знаходяться за концентрацій АПДА, значно менших за ККМ. Це свідчить про те, що в бінарних розчинах цих систем ефект гідрофобної взаємодії проявляється сильніше, ніж в індивідуальному розчині ПАР.

Одержані результати також добре узгоджуються з експериментальними

даними досліджень інших властивостей бінарних розчинів ПАР і ПЕЛ, зокрема, поверхневого натягу і в'язкості [3, 30]. Залежність поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР і ПЕЛ від концентрації ПАР показали, що помітна взаємодія молекул ПАР з макромолекулами ПЕЛ, визначена за критичною концентрацією асоціації, починається за концентрацій, значно менших за ККМ. За цих умов також спостерігається суттєве збільшення в'язкості.

Дослідження оптичної густини бінарних розчинів АПДА-ПМАК підтверджує існування в розчинах агрегатів молекул, які зумовлюють розсіювання світла (рис. 3.3). 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.

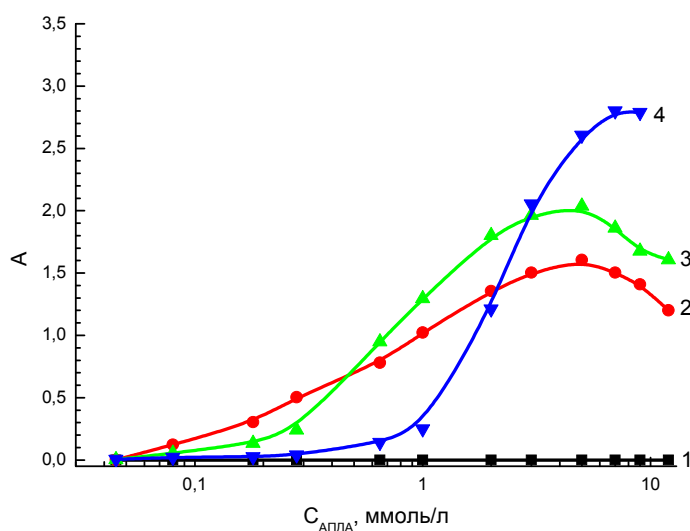


Рис. 3.3 – Залежність оптичної густини бінарних розчинів АПДА-ПМАК від концентрації ПАР для різних концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Наявність індукційного періоду зумовлена тим, що зі збільшенням концентрації карбоксильних груп ПМАК необхідна більша кількість молекул ПАР для згортання макромолекулярних клубків і їхнього агрегування. Як видно з

рис. 3.3, криві на залежності оптичної густини характеризуються максимумом, положення якого 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. Сукупна дія розглянутих чинників обумовлює появу максимуму на залежності оптичної густини, висота і положення якого залежить від концентрації АПДА і карбоксильних груп ПМАК.

Цікаво співставити результати по дослідженню оптичної густини з результатами впливу на властивості розчинів співвідношення електростатичної чи гідрофобної взаємодії. Для цього на рис. 3.4 приведені залежності оптичної густини розчинів від логарифму добутку концентрацій АПДА і карбоксильних груп ПМАК.

З наведених на рис. 3.4 даних витікає, що максимуми на цій залежності зміщені в сторону збільшення величини  $\lg(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК})$  порівняно з максимумами на залежності  $\Delta pH - \lg(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК})$  (табл. 3.1).

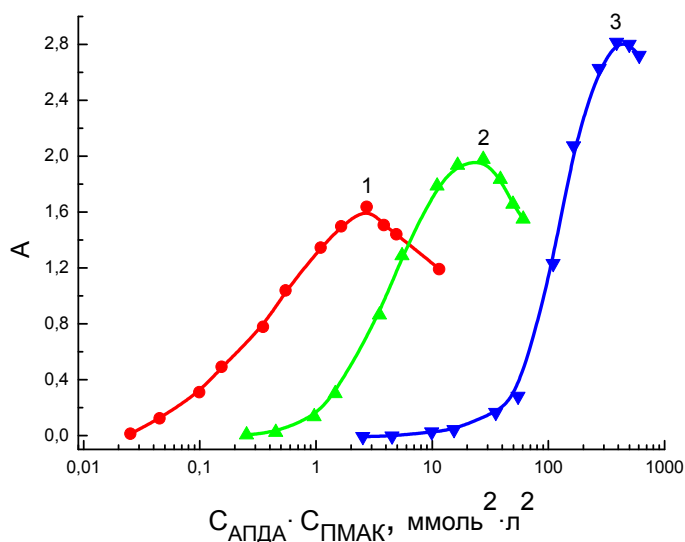


Рис. 3.4 – Залежність оптичної густини бінарних розчинів АПДА-ПМАК від добутку концентрацій АПДА і карбоксильних груп ПМАК за вмісту карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0,55; 2) 5,5; 3) 55.

Табл. 3.1

Добутки  $C_{АПДА}^{ККМ} \cdot C_{ПМАК}$  і положення максимумів на залежностях

$$\Delta pH = f(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК}) \text{ і } A = f(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК}).$$

Концентрація ПМАК $C_{ПМАК}$ , ммоль/л	Добутки $C_{АПДА}^{ККМ} \cdot C_{ПМАК}$ , ммоль <sup>2</sup> /л <sup>2</sup>	Добутки $C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК}$ , ммоль <sup>2</sup> /л <sup>2</sup> , при яких спостерігаються максимуми на залежностях	
		$\Delta pH = f(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК})$	$A = f(C_{АПДА} \cdot C_{ПМАК})$
0,55	1,38	0,35	2,80
5,50	13,75	0,99	27,50
55,00	137,50	50,00	400,00

Це свідчить про те, що перезарядка згорнутих макромолекул і збільшення їхнього заряду відбувається тільки тоді, коли ефект гідрофобної взаємодії суттєво перевищує ефект електростатичної взаємодії. Ці результати добре узгоджуються між собою і дозволяють визначити вклад кожної з розглянутих взаємодій в розвиток асоціативних і агрегативних процесів в бінарних розчинах ПЕЛ і ПАР [61].

### 3.2 Міжмолекулярні взаємодії у водних розчинах аніоногенної ПАР ЛСН і ПМАК

Дослідження міжмолекулярних взаємодій в бінарних розчинах поверхнево-активних речовин та поліелектролітів охоплює значне коло питань, які, в основному, акцентуються на вивченні взаємодій макромолекул ПЕЛ з молекулами протилежно заряджених ПАР [61, 62-65], в той час як властивості бінарних розчинів ПЕЛ і однойменно заряджених ПАР вивчені менше [23].

Нижче наведено результати дослідження міжмолекулярних взаємодій в бінарних водних розчинах аніоногенної ПАР – лауретсульфату натрію (ЛСН), який проявляє властивості сильного електроліту та аніонного слабкого електроліту – поліметакрилової кислоти (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.

Оптичні вимірювання, проведені з допомогою фотоелектроколориметра КФК-3 за довжини хвилі 540 нм з точністю  $\pm 0,001$ , показали, що в досліджуваному концентраційному інтервалі як індивідуальні, так і бінарні розчини ПМАК і ЛСН є оптично прозорі, тобто надмолекулярних утворень, здатних розсіювати світло, не виявлено.

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  $CH_3$  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 карбоксильних груп  $COOH$ . Тому макромолекули ПМАК в бінарних розчинах перейдуть у новий рівноважний стан, змінивши свій об'єм і ступінь іонізації карбоксильних груп  $COOH$  порівняно з

макромолекулами ПМАК в індивідуальних розчинах. Прояви таких ефектів нами підтверджено експериментально.

Зміни об'єму макромолекул ПМАК в бінарних розчинах внаслідок гідрофобної взаємодії з молекулами ЛСН можна виявити віскозиметрично. Проведені експерименти в досліджуваному концентраційному інтервалі не дали змоги виявити зміну в'язкості індивідуальних розчинів ЛСН (рис. 3.6, крива 1) зі збільшенням концентрації, однак додавання ЛСН до розчинів ПМАК спричиняє значне зростання в'язкості бінарних розчинів (рис. 3.5, криві 2-7) і (рис. 3.6, криві 2-7).

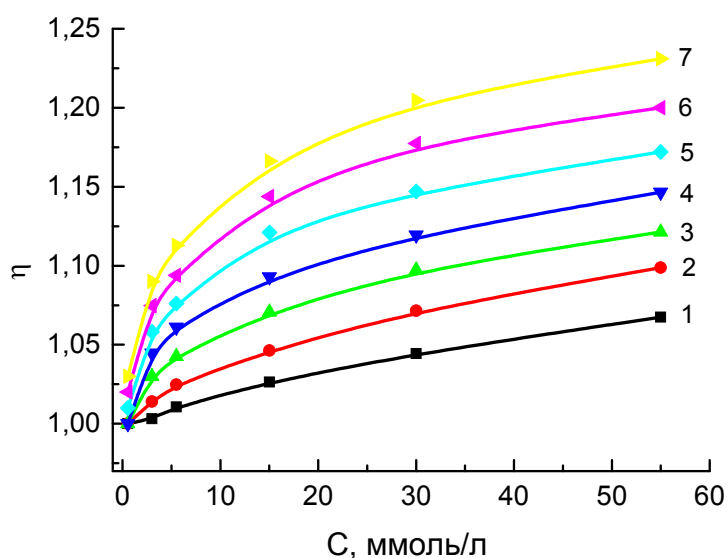


Рис. 3.5 – Залежність відносної в'язкості бінарних розчинів ПМАК і ЛСН від концентрації карбоксильних груп ПМАК з різним вмістом ЛСН, ммоль/л:

1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0; 6 – 4,0; 7 – 9,0.

Класичне рівняння Ейнштейна описує зв'язок відносної в'язкості індивідуальних розчинів ПМАК  $\eta_1/\eta_0$  з її об'ємною часткою в розчині  $\varphi$ :

$$\eta_1/\eta_0 = 1 + \alpha \cdot \varphi \quad (3.15)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт пропорційності.

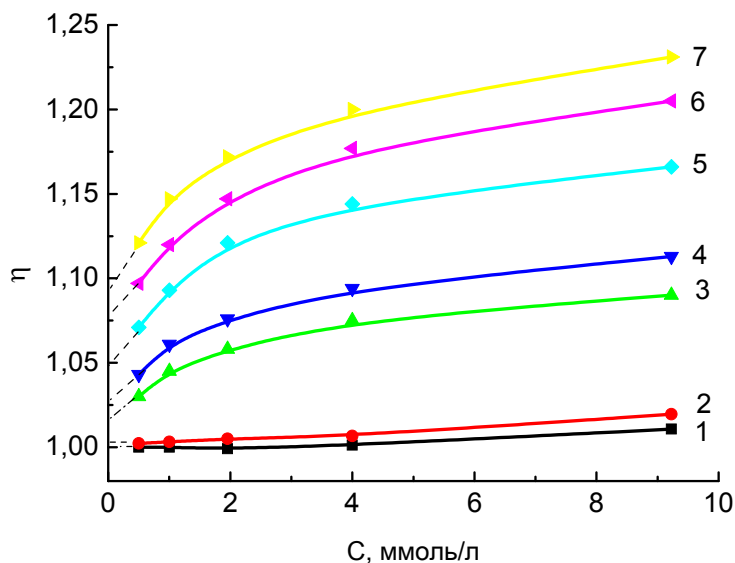


Рис. 3.6 – Залежність відносної в'язкості бінарних розчинів ПМАК і ЛСН від концентрації ЛСН з різним вмістом карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л:  
1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 3,0; 4 – 5,5; 5 – 15,0; 6 – 30,0; 7 – 55,0.

Об'ємна частка ПМАК в розчині задається кількістю макромолекул  $n$  і їхнім об'ємом  $V_1$ :

$$\varphi = n \cdot V_1 \quad (3.16)$$

Якщо підставити (3.16) в (3.15), то можна знайти об'єм макромолекул ПМАК в індивідуальному розчині:

$$V_1 = \frac{\eta_1/\eta_0 - 1}{\alpha \cdot n} \quad (3.17)$$

Взявши до уваги, що зміна в'язкості бінарних розчинів обумовлена тільки гідрофобною взаємодією молекул ЛСН з макромолекулами ПМАК, то аналогічне рівняння можна записати також для об'єму макромолекул ПМАК в бінарних розчинах:

$$V_2 = \frac{\eta_2/\eta_0 - 1}{\alpha \cdot n} \quad (3.18)$$

де  $\eta_2/\eta_0$  – відносна в'язкість бінарних розчинів ПМАК і ЛСН.

Коли розділити (3.18) на (3.17), то можна знайти відносне збільшення об'єму макромолекул ПМАК в бінарних розчинах, зумовлене їхньою

гідрофобною взаємодією з молекулами ЛСН:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\eta_2/\eta_0 - 1}{\eta_1/\eta_0 - 1} = \frac{\eta_2 - \eta_0}{\eta_1 - \eta_0} \quad (3.19)$$

Щоб визначити відносне збільшення об'єму макромолекул ПМАК в бінарних розчинах доцільно в'язкість індивідуальних розчинів ПМАК  $\eta_1$  оцінити екстраполяцією залежності в'язкості бінарних розчинів, приведених рис. 3.6, на нульову концентрацію ЛСН.

Залежність відносного збільшення об'єму макромолекул ПМАК в бінарних розчинах ЛСН-ПМАК порівняно з їхнім об'ємом в індивідуальних розчинах показано на рис. 3.7. Тут можна бачити, що зі збільшенням співвідношення ЛСН:ПМАК об'єм макромолекул ПЕЛ в бінарних розчинах суттєво зростає порівняно з об'ємом макромолекул в індивідуальних розчинах ПМАК.

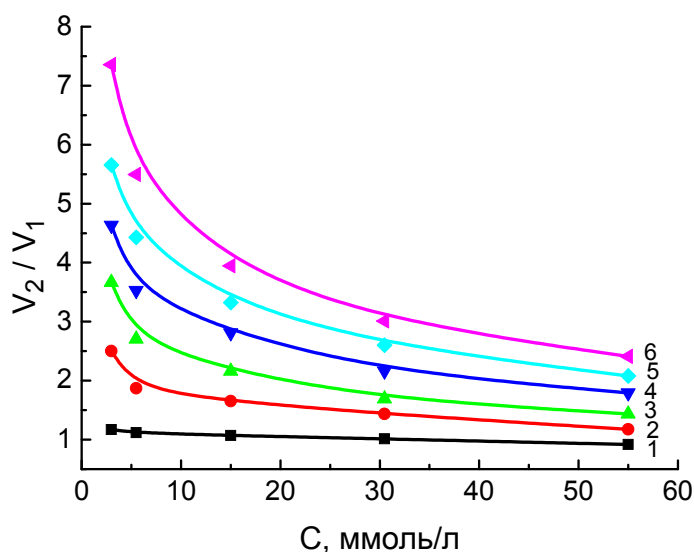


Рис. 3.7 – Залежність відносного збільшення об'єму макромолекул ПМАК в бінарних розчинах ПМАК і ЛСН від концентрації карбоксильних груп ПМАК з різним вмістом ЛСН, ммоль/л:

1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 9,0.

Згідно закону діючих мас, чим більше співвідношення ЛСН:ПМАК, тим більше молекул ЛСН можуть утворювати гідрофобні зв'язки і сприяти відносному збільшенню об'єму макромолекул ПЕЛ.

Про зміну ступеня дисоціації карбоксильних груп  $COOH$  в бінарних розчинах порівняно з індивідуальними розчинами ПМАК можна говорити, виходячи зі зміни відношення активності іонів водню в індивідуальному розчині ПЕЛ  $a_1$  до активності іонів водню  $a_2$  в бінарних розчинах ПМАК і ЛСН:

$$S = \frac{a_1}{a_2} \quad (3.20)$$

Після логарифмування, рівняння (3.20) можна записати наступним чином:

$$\lg S = \lg a_1 - \lg a_2 = -pH_1 - (-pH_2) = pH_2 - pH_1 = \Delta pH \quad (3.21)$$

де  $pH_2$ ,  $pH_1 - pH$  середовища бінарних розчинів ПМАК і ЛСН та індивідуальних розчинів ПМАК, відповідно.

Із експериментальних залежностей  $pH$  бінарних та індивідуальних розчинів ПМАК від концентрації ПЕЛ (рис. 3.8) знайдено величини  $\Delta pH$  (рис. 3.9).

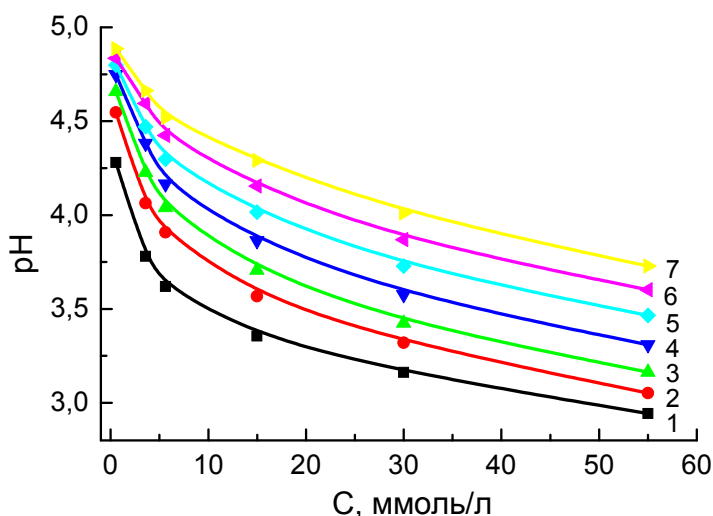


Рис. 3.8 – Залежність  $pH$  бінарних розчинів ПМАК і ЛСН від концентрації карбоксильних груп ПМАК з різним вмістом ЛСН, ммоль/л:

1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0; 6 – 4,0; 7 – 9,0.

Аналіз залежності  $\Delta pH$  від концентрації карбоксильних груп ПМАК і ЛСН дає змогу оцінити зміну ступеня дисоціації карбоксильних груп. Коли б у бінарному розчині ПМАК-ЛСН ступінь дисоціації карбоксильних груп  $COOH$  не

змінювався порівняно з індивідуальними розчинами, то б  $\Delta pH = 0$ . Однак реально залежність  $\Delta pH = f(C)$  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. Загальновідомим є той факт, що поява максимуму на будь-якій залежності передбачає наявність, по крайній мірі, двох чинників, які одночасно впливають на досліджуваний параметр, де один з них спричиняє його збільшення, а інший – зменшення.

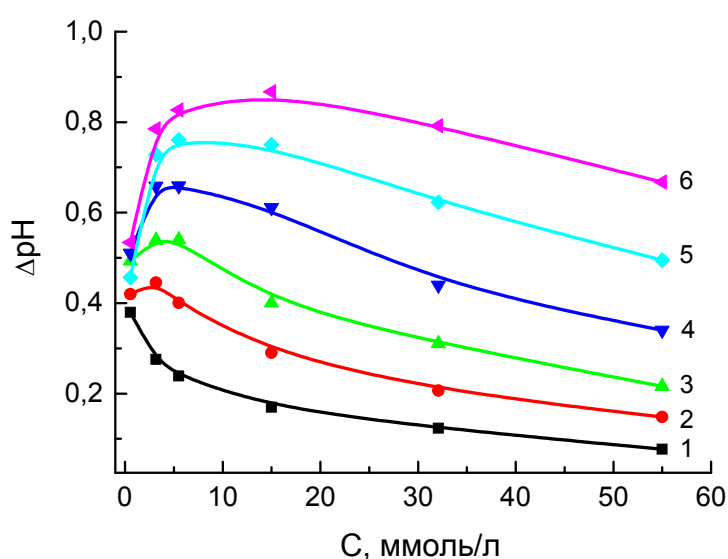


Рис. 3.9 – Залежність  $\Delta pH$  бінарних розчинів ПМАК і ЛСН від концентрації карбоксильних груп ПМАК з різним вмістом ЛСН, ммоль/л:

1 – 0,05; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 9,0.

В досліджуваних системах при збільшенні вмісту карбоксильних груп ПМАК за сталої концентрації ЛСН об'єм макромолекул зменшується (рис. 3.7). Стиснення макромолекул, по-перше, спричиняє зменшення ступеня дисоціації карбоксильних груп, а по-друге, внаслідок зменшення кількості зв'язаних молекул ЛСН, густина від'ємного заряду в об'ємі макромолекули зменшується і призводить до збільшення ступеня дисоціації карбоксильних груп. Тому ці чинники призводять до появи мінімуму ступеня дисоціації карбоксильних груп залежно від концентрації карбоксильних груп ПМАК. Оскільки зі зменшенням

ступеня дисоціації груп зменшується і концентрація іонів водню в об'ємі розчину, то  $pH$  бінарної системи збільшується, тобто мінімум ступеня дисоціації карбоксильних груп відповідає максимуму на залежності  $\Delta pH = f(C)$ . Отже, вискозиметричні та потенціометричні дослідження водних бінарних розчинів ПМАК і ЛСН свідчать про наявність гідрофобної взаємодії молекул ПАР з гідрофобними групами поліелектроліту [66].

### 3.3 Міжмолекулярні взаємодії у водних розчинах неіоногенної ПАР НФОПЕЕ і ПМАК

Питання дослідження міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах поліелектролітів та поверхнево-активних речовин є на сьогодні актуальною проблемою сучасної фізичної хімії розчинів. Оскільки дослідження охоплюють широке коло питань, властивості бінарних розчинів поліелектролітів і неіонних поверхнево-активних речовин вивчені менше. Тому нами вивчено взаємодії водних бінарних розчинів поліметакрилової кислоти (ПМАК та неіоногенної ПАР – нонілфеноксиполі(етокси)етанолу (НФОПЕЕ)).

При аналізі залежностей  $pH$  досліджених систем від концентрації НФОПЕЕ та концентрації ПМАК, котра відповідає концентрації карбоксильних груп, виявлено, що  $pH$  індивідуальних розчинів НФОПЕЕ і ПМАК при збільшенні їхніх концентрацій зменшується (рис. 3.10, 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. 3.10, криві 2-4). Характер зміни  $pH$  бінарних розчинів в порівнянні із індивідуальними починається для концентрацій НФОПЕЕ менших ніж ККМ. Щоб пояснити одержані результати слід розглянути можливі рівноваги, які можуть встановитися в індивідуальних водних розчинах ПМАК, НФОПЕЕ та в їхніх бінарних розчинах. В індивідуальних водних розчинах ПМАК встановлюється рівновага, яка пов'язана із дисоціацією карбоксильних груп:

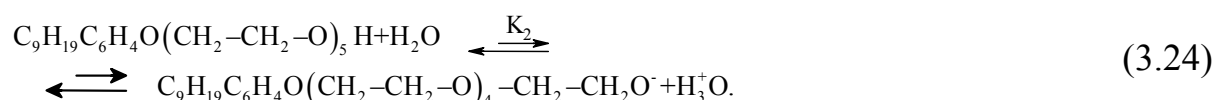


Константу такої рівноваги задає співвідношення:

$$K_1 = \frac{a_1 \cdot a_{21}}{a_{22}} \quad (3.23)$$

де  $a_1$  – активність іонів водню;  $a_{21}$  і  $a_{22}$  – активності іонізованих та неіонізованих карбоксильних груп.

Неіоногенні ПАР типу етоксилатів у водних розчинах можуть проявляти властивості аніонних поверхнево-активних речовин [67], тому у водних розчинах НФОПЕЕ можливе встановлення наступної рівноваги:



Константу рівноваги описує співвідношення:

$$K_2 = \frac{a_1 \cdot a_{31}}{a_{32}} \quad (3.25)$$

де  $a_{31}$  і  $a_{32}$  – активності іонізованих і неіонізованих молекул НФОПЕЕ.

Виходячи із констант рівноваги  $K_1$  і  $K_2$ , можна визначити активність іонів  $\text{H}^+$  у рівноважних розчинах.

для поліметакрилової кислоти:

$$a_{12} = \frac{K_1 \cdot a_{22}}{a_{21}} = \frac{K_1 \cdot (a_{20} - a_{21})}{a_{21}} = K_1 \cdot \left( \frac{a_{20}}{a_{21}} - 1 \right) \quad (3.26)$$

для нонілфеноксиполі(етокси)етанолу:

$$a_{13} = \frac{K_2 \cdot a_{32}}{a_{31}} = \frac{K_2 \cdot (a_{30} - a_{31})}{a_{31}} = K_2 \cdot \left( \frac{a_{30}}{a_{31}} - 1 \right) \quad (3.27)$$

де  $a_{20}$  і  $a_{30}$  активності карбоксильних груп ПМАК і молекул НФОПЕЕ у вихідних розчинах;  $a_{12}$  і  $a_{13}$  – активності іонів водню в рівноважних розчинах ПМАК і НФОПЕЕ.

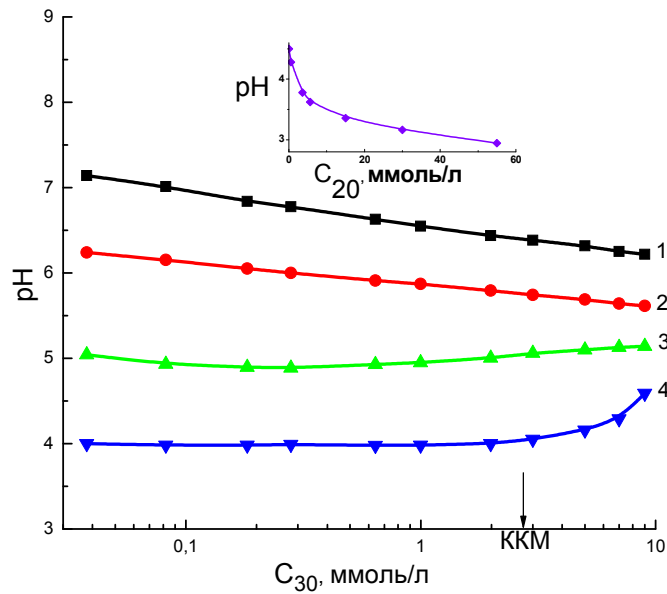


Рис. 3.10 – Залежності  $pH$  бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від концентрації ПАР для концентрацій карбоксильних груп поліелектроліту, ммоль/л: 1 – 0; 2– 0,55; 3 – 5,5; 4 – 55.

Якщо ступені іонізації карбоксильних груп ПМАК і молекул НФОПЕЕ невеликі, то  $a_{20}/a_{21} \gg 1$  і  $a_{30}/a_{31} \gg 1$ , то тоді рівняння (3.26) і (3.27) можна спростити, що дозволить одержати залежність  $pH$  індивідуальних розчинів ПМАК ( $pH_2$ ) і НФОПЕЕ ( $pH_3$ ) від логарифму їхніх активностей:

для поліметакрилової кислоти:

$$pH_2 = -\lg\left(\frac{K_1}{a_{21}}\right) - \lg a_{20} \quad (3.28)$$

для нонілфеноксиполі(етокси)етанолу:

$$pH_3 = -\lg\left(\frac{K_2}{a_{31}}\right) - \lg a_{30} \quad (3.29)$$

Рівняння (3.28)-(3.29) передбачають лінійну залежність  $pH$  індивідуальних водних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від логарифму активності карбоксильних груп ПМАК та молекул НФОПЕЕ. Позаяк концентрації ПАР і ПЕЛ невеликі, то в рівняннях (3.28) і (3.29) можна замість активностей карбоксильних груп ПМАК  $a_{20}$  і молекул НФОПЕЕ  $a_{30}$  використати їхні

концентрації  $C_{20}$  і  $C_{30}$ . Пряма 1 на рис. 3.10 підтверджує передбачувану залежність (3.29), що з підвищенням вмісту НФОПЕЕ,  $pH$  його розчинів зменшується і в координатах  $pH - \lg C_{30}$  проявляється лінійна залежність. Крива на вставці рис. 3.10 показує, що із збільшенням концентрації ПМАК  $pH$  її водних розчинів зменшується, однак лінійність в координатах  $pH - \lg C_{30}$  чітко не прослідковується [68].

Якщо у бінарних розчинах ПМАК-НФОПЕЕ встановлюються тільки дві вищевказані рівноваги (3.22) і (3.24), то активність іонів водню  $a_{123}$  в них з урахуванням спрощення рівнянь (3.26) і (3.27) становить:

$$a_{123} = a_{12} + a_{13} = K_1 \cdot \frac{a_{20}}{a_{21}} + K_2 \cdot \frac{a_{30}}{a_{31}} \quad (3.30)$$

Знайдемо співвідношення активності іонів водню в бінарних розчинах ПМАК-НФОПЕЕ до активності іонів водню в індивідуальних розчинах НФОПЕЕ

$$\frac{a_{123}}{a_{13}} = \frac{K_1 \cdot a_{20}/a_{21} + K_2 \cdot a_{30}/a_{31}}{K_2 \cdot a_{30}/a_{31}} = \frac{K_1 \cdot a_{20}/a_{21}}{K_2 \cdot a_{30}/a_{31}} + 1 \quad (3.31)$$

Внаслідок логарифмування виразу (3.31), можна знайти різницю між  $pH$  індивідуальних розчинів НФОПЕЕ ( $pH_3$ ) і  $pH$  бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ ( $pH_4$ ):

$$\lg a_{123} - \lg a_{13} = -pH_4 + pH_3 = \Delta pH = \lg \left( \frac{K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{31}}{K_2 \cdot a_{21} \cdot a_{30}} + 1 \right) \quad (3.32)$$

Прийнявши, що активність іонів  $H^+$  в індивідуальних розчинах ПМАК значно перевищує їхню активність в індивідуальних розчинах НФОПЕЕ, то

$$\frac{K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{31}}{K_2 \cdot a_{21} \cdot a_{30}} \gg 1 \text{ і}$$

$$\Delta pH \approx \lg \left( \frac{K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{31}}{K_2 \cdot a_{21} \cdot a_{30}} \right) \approx -\lg \left( \frac{K_2 \cdot a_{21} \cdot a_{30}}{K_1 \cdot a_{20} \cdot a_{31}} \right) \approx -\lg \left( \frac{K_2 \cdot a_{21}}{K_1 \cdot a_{31}} \right) - \lg \left( \frac{a_{30}}{a_{20}} \right) \quad (3.33)$$

Рівняння (3.33) передбачає лінійну залежність  $\Delta pH$  від  $\lg(a_{30}/a_{20})$ . Оскільки концентрації компонентів невеликі, то можна замінити відношення активностей відношенням концентрацій. Для найменшої концентрації карбоксильних груп ПМАК  $C_{20} = 5,5$  ммоль/л (рис. 3.11) із збільшенням концентрації НФОПЕЕ в

бінарних розчинах в координатах  $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$  спостерігається лінійна залежність (пряма 1), однак збільшення концентрації поліелектроліту в бінарному розчині (криві 2, 3) на цій залежності чітко дає дві лінійні ділянки.

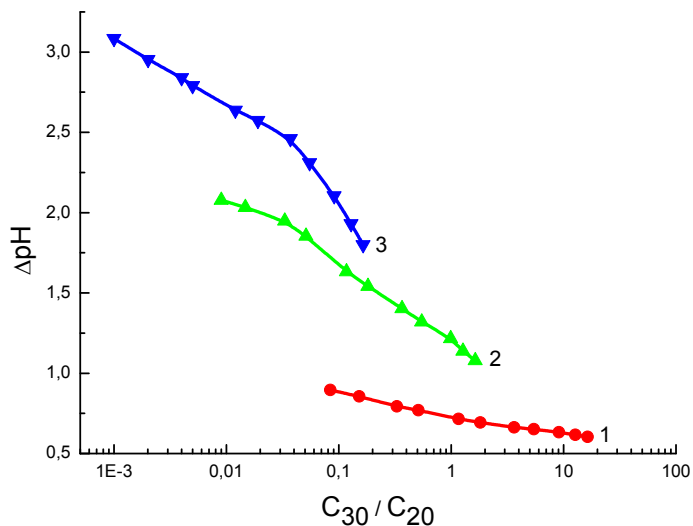


Рис. 3.11 – Залежність  $\Delta pH$  бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від співвідношення концентрацій поверхнево-активної речовини і карбоксильних груп поліелектроліту, ммоль/л: 1 – 0,55; 2 – 5,5 і 3 – 55.

Перегин на залежності  $\Delta pH = f(C_{30}/C_{20})$  свідчить про те, що в бінарних розчинах, крім двох вище розглянутих процесів, що характеризуються рівновагами (3.22) і (3.24), відбуваються ще інші процеси, які спричиняють зміну активності іонів  $H^+$ . Очевидно, що таким процесом є гідрофобна взаємодія молекул ПАР з макромолекулами ПМАК, 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 [60]. Підвищення вмісту карбоксильних груп ПМАК (рис. 3.11) зміщує перегин на залежності  $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$  в сторону менших співвідношень концентрацій поверхнево-активної речовини і поліелектроліту, 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 ПМАК в бінарних розчинах. 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  $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$ .

Так як формування міцел в індивідуальному розчині ПАР пов'язане із гідрофобною взаємодією її дифільних молекул і ККМ є важливою характеристикою інтенсивності цієї взаємодії, то доцільно співставити положення перегинів на залежності  $\Delta pH = f(C_{30}/C_{20})$  з співвідношенням  $(C_{30}^*/C_{20})$ , де  $C_{30}^*$  – концентрація НФОПЕЕ, що відповідає критичній концентрації міцелоутворення (табл. 3.2). Розташування перегину (табл. 3.2) на залежності  $\Delta pH = f(C_{30}/C_{20})$  знаходиться при вмістах НФОПЕЕ, значно менших за ККМ, що свідчить, про те що в досліджуваних бінарних розчинах ефект гідрофобної взаємодії проявляється значно сильніше, ніж в індивідуальних розчинах ПАР. Ці результати також добре корелюють з експериментальними даними інших властивостей бінарних розчинів ПАР-ПЕЛ, зокрема, поверхневого натягу і в'язкості [60].

Залежності ізотерм поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР-ПЕЛ від концентрації ПАР показали, що помітна взаємодія молекул поверхнево-активних речовин з макромолекулами поліелектролітів, визначена за критичною концентрацією асоціації, починається за концентрацій, значно менших, ніж ККМ, і значне збільшення в'язкості бінарних розчинів поверхнево-активних речовин і поліелектролітів також спостерігається за концентрацій, менших за ККМ.

Дослідження оптичної густини бінарних розчинів ПМАК-НФОПЕЕ свідчать про існування асоціатів, які здатні розсіювати світло (рис. 3.12), 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 ПМАК навіть проходить через максимум.

Табл. 3.2

Співвідношення  $C_{30}^*/C_{20}$  і положення перегинів на залежностях

$$\Delta pH = f(C_{30}/C_{20}) \text{ і } A = f(C_{30}/C_{20}).$$

Концентрація ПМАК $C_{20}$ , ммоль/л	Співвідношення $C_{30}^*/C_{20}$	Співвідношення $C_{30}/C_{20}$ , яке відповідає положенням	
		перегинів на залежності $\Delta pH = f(C_{30}/C_{20})$	максимумів на залежності $A = f(C_{30}/C_{20})$
0,55	5,04	—	—
5,50	0,50	0,033	0,909
55,00	0,05	0,037	0,127

Наявність індукційного періоду підтверджує те, що за вищих концентрацій ПМАК необхідно більше молекул ПАР для формування асоціативних комплексів. Криві на залежності оптичної густини (рис. 3.12) 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.

Наявність максимуму на залежності оптичної густини бінарних розчинів від концентрації НФОПЕЕ свідчить про протікання в них одночасно, двох процесів, які викликають протилежні ефекти, де перший з них сприяє агрегуванню асоціатів, а другий – перешкоджає їхньому агрегуванню.

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.

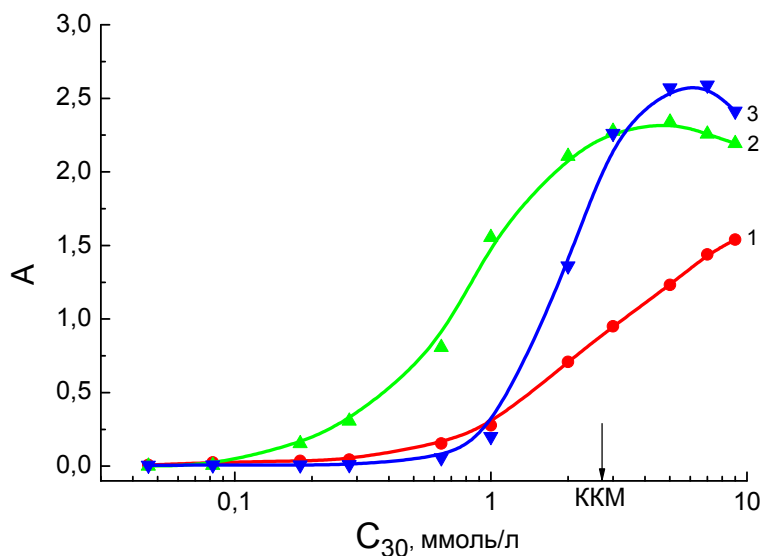


Рис. 3.12 – Залежність оптичної густини бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від концентрації ПАР для концентрацій карбоксильних груп полікислоти, ммоль/л: 1 – 0,55; 2 – 5,5; 3 – 55.

Цікаво порівняти результати дослідження оптичної густини бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ і результати визначення переважаючого впливу гідрофобної взаємодії на асоціативні процеси. На рис. 3.13 приведені залежності оптичної густини бінарних розчинів від логарифму співвідношення концентрацій НФОПЕЕ і карбоксильних груп ПМАК, де максимуми зсунуті в сторону більших співвідношень концентрацій компонентів в бінарних розчинах порівняно з перегинами на залежності  $\Delta pH - \lg(C_{30}/C_{20})$ .

Співвідношення концентрацій НФОПЕЕ і карбоксильних груп ПМАК в бінарних розчинах, при яких спостерігаються максимуми на залежності  $A = f(C_{30}/C_{20})$ , також перевищують співвідношення концентрації НФОПЕЕ, яка відповідає критичній концентрації міцелотворення, до концентрації ПМАК (табл. 3.2).

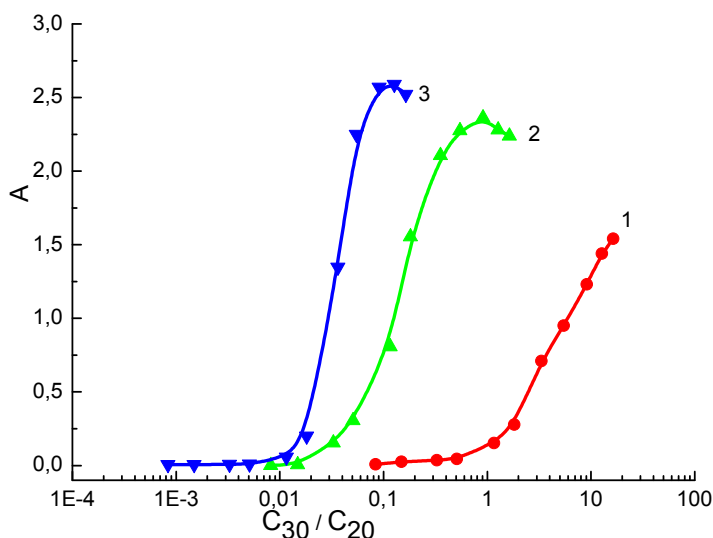


Рис. 3.13 – Залежності оптичної густини бінарних розчинів ПМАК і НФОПЕЕ від співвідношення концентрацій поверхнево-активної речовини і карбоксильних груп поліелектроліту: 1) 0,55; 2) 5,5; 3) 55.

Одержані результати по дослідженню залежностей  $pH$  і оптичної густини бінарних розчинів НФОПЕЕ і ПМАК добре узгоджуються між собою і підтверджують суттєвий вплив гідрофобної взаємодії на розвиток асоціативних і агрегативних процесів в бінарних розчинах поліелектролітів і поверхнево-активних речовин [61].

### 3.4 Поверхневі властивості водних бінарних сумішей ПАР і поліелектроліту ПМАК

Поряд із об'ємними властивостями досліджуваних бінарних розчинів ПАР-ПМАК неабиякий інтерес представляють і їх поверхневі властивості [69, 70, 71] і тому цікаво було дослідити поведінку ПАР-ПМАК на поверхні поділу рідина-повітря.

Ізотерми поверхневого натягу (рис. 3.14) індивідуальних водних розчинів поверхнево-активних речовин є типовими для міцелярних ПАР, так як вони характеризуються присутністю перехідної ділянки і досягненням стану насичення в області міцелярних концентрацій. Числові значення ККМ, визначені методом

дотичних, наведено в табл. 3.3.

Серед досліджених ПАР найнижче значення поверхневого натягу  $\sigma_{\min} = 31$  мН/м досягнуто для неіоногенної ПАР – нонілфеноксиполі(етокси)етанолу (НФОПЕЕ); значення  $\sigma_{\min}$  для АПДА і ЛСН складають 45 і 38 мН/м відповідно. З рисунку видно, що ізотерми поверхневого натягу характеризуються різним нахилом перехідної ділянки. Така властивість підтверджує різну поверхневу активність досліджених ПАР.

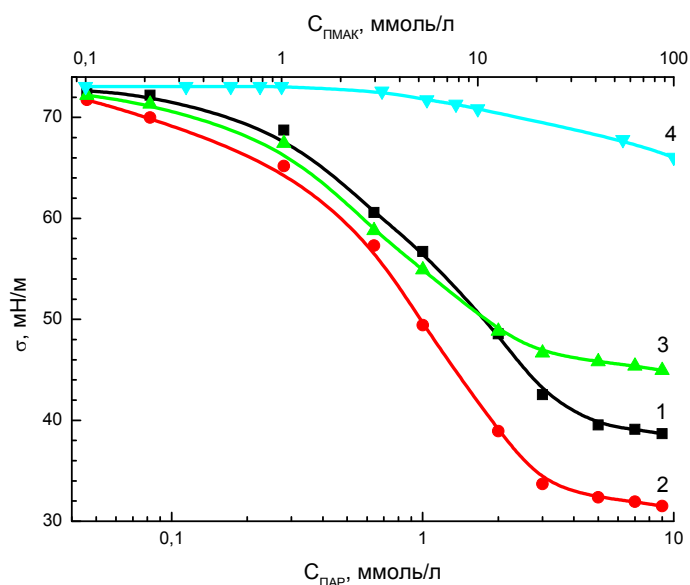


Рис. 3.14 – Ізотерми поверхневого натягу індивідуальних водних розчинів ПАР і поліелектроліту: 1) ЛСН; 2) НФОПЕЕ; 3) АПДА; 4) ПМАК.

Кількісним параметром поверхневої активності розчинів ПАР є їх поверхнева концентрація (поверхневий надлишок)  $\Gamma^\sigma$  на межі розчин-повітря. Для обчислення  $\Gamma^\sigma$  використовують рівняння адсорбції Гібса:

$$\Gamma^\sigma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{1}{2,303RT} \frac{d\sigma}{d \lg C} \quad (3.34)$$

де значення похідної  $\frac{d\sigma}{d \lg C}$  визначають графічно як тангенс кута нахилу перехідної ділянки ізотерми поверхневого натягу в координатах  $\sigma - \lg C$ .

Розраховані значення поверхневого надлишку  $\Gamma^\sigma$  для досліджуваних ПАР наведено в табл. 3.3.

Розрахунки проведено для перехідної ділянки ізотерми поверхневого натягу, де  $\frac{d\sigma}{d \lg C} \Rightarrow \max$ . Відповідно, значення  $\Gamma^\sigma$  в даному випадку є максимальним, тобто  $\Gamma^\sigma = \Gamma_{\max}^\sigma$ , і  $\Gamma_{\max}^\sigma$  є мірою адсорбційної ефективності речовини на межі рідина-газ і характеризує максимальне значення адсорбції, котра відповідає за формування рівноважного поверхневого адсорбційного шару із щільно упакованих молекул адсорбованої речовини.

Табл. 3.3

Критична концентрація міцелоутворення, максимальна адсорбція, мінімальна площа молекули і стандартна вільна енергія адсорбції для індивідуальних ПАР.

ПАР	ККМ, ммоль/л	$\Gamma_{\max}^\sigma \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$\Delta G_{\text{adc}}^0$ , кДж/моль
ЛСН	3,84	4,71	0,35	-30,27
АПДА	2,50	3,78	0,43	-30,54
НФОПЕЕ	2,77	6,16	0,26	-31,28

У таблиці 3.3 вказано також значення мінімальної площі  $S_0$  (нм<sup>2</sup>), яку займає молекула на межі розчин-повітря. Значення  $S_0$  обчислюємо за формулою:

$$S_0 = \frac{10^{18}}{\Gamma_{\max}^\sigma \cdot N_A} \quad (3.35)$$

З табличних даних випливає, що серед вказаних ПАР найбільшою величиною поверхневого надлишку та найменшим значенням площі, котру займає молекула ПАР в насиченому адсорбційному шарі володіє неіногенний НФОПЕЕ. Властивість речовини адсорбуватися на межі розділу фаз рідина-газ можна описати також зміною термодинамічного потенціалу – стандартною вільною енергією адсорбції  $\Delta G_{\text{adc}}^0$ . Є декілька підходів при розрахунку  $\Delta G_{\text{adc}}^0$  і якщо виходити з моделі локалізованої адсорбції, можна використати рівняння [72]:

$$\frac{A_0}{A - A_0} = \frac{C}{\omega} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_{\text{adc}}^0}{RT}\right\} \quad (3.36)$$

в якому  $\omega$  – число молів води в 1 літрі ( $\omega = 55,6$  моль/л);  $A$  – площа, яку займає адсорбована молекула в адсорбційному шарі (м<sup>2</sup>);  $A_0$  – так звана виключена

площа, яка недоступна для адсорбції, так як вже зайнята іншими молекулами ( $m^2$ ), тобто  $A_0$  відповідає площі  $S_0$ , яку займає адсорбована молекула в насиченому адсорбційному поверхневому шарі.

Якщо припустити, що об'ємна концентрація ПАР, котра відповідає утворенню насиченого поверхневого шару, не більша  $10^{-2}$  моль/л, Розен і Аронсон [73] запропонували для розрахунку  $\Delta G_{adc}^0$  наступне спрощене рівняння:

$$\Delta G_{adc}^0 = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{C}{\omega} - N_A \cdot \pi \cdot A_m \quad (3.37)$$

де  $A_m$  – площа, яку займає молекула ПАР на межі рідина-газ ( $m^2$ );  $\pi$  – поверхневий тиск ( $\pi = \sigma_0 - \sigma$ ) при концентрації  $C$ , за якої досягається  $A_m$ . Звичайно розрахунок  $\Delta G_{adc}^0$  за рівнянням (3.37) відносять до деякого фіксованого значення поверхневого натягу.

Знайдені за рівнянням Розена-Аронсона (3.37) значення  $\Delta G_{adc}^0$  для досліджених ПАР наведено в табл. 3.3. Обчислення здійснювали при умові формування насиченого поверхневого шару:  $\Gamma^\sigma = \Gamma_{max}^\sigma$ ,  $C$  – критична концентрація міцелоутворення (моль/л),  $A_m = S_0$ . Отримані значення  $\Delta G_{adc}^0$ ,  $\Gamma_{max}^\sigma$  та  $S_0$  підтверджують той факт, що найвищу адсорбційну здатність і, отже, найбільшу поверхневу активність серед досліджених ПАР проявляє НФОПЕЕ.

Одним з чинників, котрий впливає на властивості розчинів ПАР є присутність поліелектролітів. Найбільш яскраво такий вплив проявляється для поверхнево-активних речовин іонного типу. Визначальний вплив мають іони, заряд яких протилежний заряду іона ПАР – так звані протиіони. З термодинамічної точки зору дія поліелектроліту на поверхневі та об'ємні властивості розчинів іоногенних ПАР пов'язана зі зміною активності поверхнево-активного компонента як в розчині, так і в поверхневому шарі.

При співставленні ізотерм поверхневого натягу бінарних водних розчинів ПАР-ПМАК можна визначити ряд параметрів, що характеризують вплив природи і концентрації поліелектроліту на активність поверхнево-активного компонента (табл. 3.4).

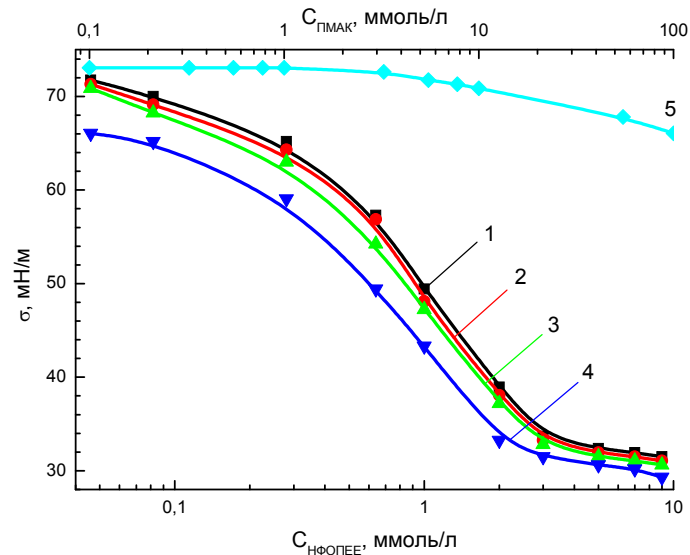


Рис. 3.15 – Ізотерми поверхневого натягу водних бінарних розчинів НФОПЕЕ-ПМАК за сталих концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55; 5) інд. ПМАК.

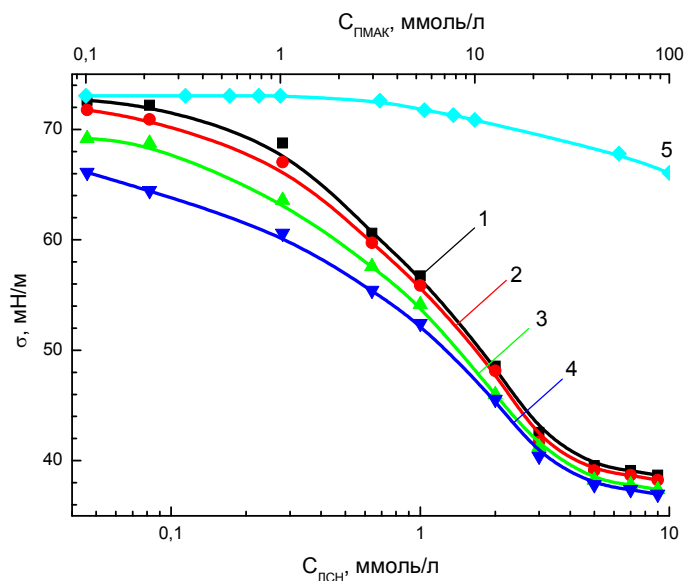


Рис. 3.16 – Ізотерми поверхневого натягу водних бінарних розчинів ЛСН-ПМАК за сталих концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55; 5) інд. ПМАК.

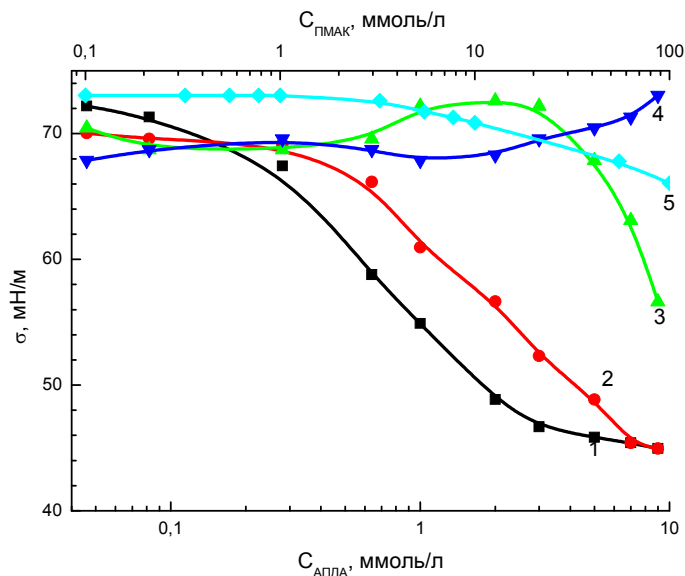


Рис. 3.17 – Ізотерми поверхневого натягу водних бінарних розчинів АПДА-ПМАК за сталих концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55; 5) інд. ПМАК.

Табл. 3.4

Критична концентрація міцелотворення, максимальна адсорбція, мінімальна площа молекули і стандартна вільна енергія адсорбції для бінарних сумішей ПАР-ПМАК.

Система	ККМ, ммоль/л	$\Gamma_{\max}^{\sigma} \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$\Delta G_{\text{адс}}^0$ , кДж/моль
ЛСН + Н <sub>2</sub> О	3,84	4,71	0,35	-30,27
ЛСН + 0,55 ммоль ПМАК	3,74*	4,59*	0,36*	-30,62*
ЛСН + 5,5 ммоль ПМАК	3,45*	4,39*	0,37*	-31,19*
ЛСН + 55 ммоль ПМАК	3,00*	4,02*	0,41*	-32,39*
АПДА + Н <sub>2</sub> О	2,50	3,78	0,43	-30,54
АПДА + 0,55 ммоль ПМАК	6,73*	3,37*	0,49*	-30,02*
АПДА + 5,5 ммоль ПМАК	—	—	—	—
АПДА + 55 ммоль ПМАК	—	—	—	—

\* – ефективна величина, яка враховує вплив ПМАК

Критична концентрація міцелоутворення, максимальна адсорбція, мінімальна площа молекули і стандартна вільна енергія адсорбції для бінарних сумішей ПАР-ПМАК.

НФОПЕЕ + H <sub>2</sub> O	2,77	6,16	0,26	-31,28
НФОПЕЕ + 0,55 ммоль ПМАК	2,68*	5,87*	0,28*	-30,93*
НФОПЕЕ + 5,5 ммоль ПМАК	2,56*	5,57*	0,29*	-31,51*
НФОПЕЕ + 55 ммоль ПМАК	2,24*	5,29*	0,31*	-32,42*

\* – ефективна величина, яка враховує вплив ПМАК

Як видно з даних табл. 3.4 і рис. 3.15-3.16 підвищення вмісту ПАР (НФОПЕЕ і ЛСН відповідно) у суміші призводить до пониження поверхневого натягу суміші. Введення ПМАК у дані системи спричиняє посилення міжмолекулярної взаємодії між компонентами. Ізотерми поверхневого натягу зміщуються в область менших концентрацій, що свідчить про посилення синергетичного ефекту [74-77].

Цікаві результати одержано при дослідженні суміші катіоногенної ПАР N-алкіл-1,3-пропілдіаміну (АПДА) з аніонним поліелектролітом – ПМАК. Відомим є факт, що змішування водних розчинів протилежно заряджених поверхнево-активних речовин проявляється у мікрофазовому розмежуванні системи, опалесценції, а при стехіометричному співвідношенні компонентів – у інтенсивному помутнінні і, навіть утворенні осаду. Такі ефекти є явним проявом процесів міжмолекулярної взаємодії, рушійною силою яких є електростатична взаємодія протилежно заряджених іонів, котра проходить за механізмом іонообмінної реакції [6, 78-81].

Слід звернути увагу, що у випадку бінарних розчинів АПДА-ПМАК на відміну від НФОПЕЕ-ПМАК і ЛСН-ПМАК при збільшенні вмісту карбоксильних груп ПМАК від 0,55 до 55 ммоль/л спостерігаємо вже не пониження, а навіть значне зростання поверхневого натягу (рис. 3.17). В даному випадку досліджувані суміші із вмістом ПМАК понад 5,5 ммоль/л характеризуються максимальною гетерогенізацією і тому підвищення поверхневого натягу відносно інших досліджуваних систем при заданому концентраційному співвідношенні може бути

зумовлене пониженням ефективної об'ємної концентрації катіоногенної ПАР АПДА внаслідок зв'язування у нерозчинні у воді міжмолекулярні комплекси (асоціати) гідрофобної природи. Причому зв'язування АПДА у цьому випадку може мати не лише іон-іонну природу (утворення гідрофобних агрегатів за рахунок іон-іонної взаємодії), але і адсорбційну природу, пов'язану з адсорбцією індивідуальних ПАР на поверхні нерозчинних у воді асоціатів. За концентрацій АПДА вищих понад ККМ при  $C_{\text{ПМАК}} = 55$  ммоль/л спостерігається утворення осаду, кількість якого зростає з мірою підвищення концентрації катіоногенної АПДА у розчині. Метод потенціометрії є більш чутливим для оцінювання міжмолекулярної взаємодії в бінарних розчинах ПАР-ПМАК порівняно з методом вимірювання оптичної густини.

---

Комплексні дослідження фізико-хімічних властивостей бінарних водних розчинів ПАР різної природи і поліелектроліту ПМАК з використанням методів тензіометрії, потенціометрії, віскозиметрії та фотометрії дають обґрунтування для формулювання основних результатів отриманих в даному розділі.

1) Електростатична взаємодія позитивно заряджених молекул катіонної ПАР N-алкіл-1,3-пропільдіаміну з негативно зарядженими карбоксильними групами ПМАК приводить до згортання макромолекулярних клубків, збільшенню їхньої гідрофобності, подальшому агрегуванню в ізоелектричній точці. Гідрофобна взаємодія, що проявляється зі збільшенням концентрації АПДА, сприяє перезарядці згорнутих макромолекул, збільшенні їхнього заряду.

2) Взаємодія аніоногенної ПАР натрій лауретсульфату з поліметакриловою кислотою спричиняє збільшення густини негативного заряду макромолекул ПМАК і буде викликати два ефекти: збільшення об'єму макромолекул і зменшення дисоціації карбоксильних груп. Зі збільшенням співвідношення концентрації аніоногенної ПАР ЛСН до концентрації карбоксильних груп ПМАК об'єм макромолекул ПЕЛ в бінарних розчинах суттєво зростає порівняно з об'ємом макромолекул в індивідуальних розчинах ПАР. Чим більше співвідношення  $C_{\text{ЛСН}}/C_{\text{ПМАК}}$ , тим більше молекул ЛСН можуть утворювати

гідрофобні зв'язки і тим самим сприяти відносному збільшенню об'єму макромолекул ПЕЛ.

3) В бінарних розчинах ПМАК і неіоногенної НФОПЕЕ відбуваються процеси, які обумовлюють зміну активності іонів водню. Очевидно, що 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.

4) Наявність максимуму на залежності оптичної густини бінарних розчинів від концентрації ПАР свідчить про протікання в них одночасно, принаймні, двох процесів, які викликають протилежні ефекти. Перший з них сприяє агрегуванню асоціатів, а другий – перешкоджає їхньому агрегуванню. Якщо за низьких концентрацій гідрофобна взаємодія сприяє згортанню макромолекул і формуванню асоціатів, які в подальшому агрегують, то за високих концентрацій ПАР гідрофобна взаємодія молекул НФОПЕЕ зі згорнутими макромолекулами ПМАК спричиняє їхню ліофілізацію і підвищення стійкості. Сукупна дія цих двох чинників сприяє появі максимуму на залежності оптичної густини бінарних розчинів від концентрації НФОПЕЕ, висота і положення якого залежать від співвідношення  $C_{\text{ПМАК}}/C_{\text{ПАР}}$ .

5) На основі проведених досліджень встановлені співвідношення концентрацій досліджуваних ПАР та ПЕЛ, які дають можливість чітко розмежувати вклад електростатичної та гідрофобної взаємодій на фізико-хімічні властивості водних бінарних розчинів досліджуваних ПАР та ПЕЛ.

6) На основі тензіометричних досліджень водних бінарних сумішей аніоногенної ЛСН, неіоногенної НФОПЕЕ та поліметакрилової кислоти виявлено, що підвищення вмісту ПАР спричиняє пониження поверхневого натягу і посилення міжмолекулярної взаємодії і синергізму між компонентами. У випадку суміші АПДА-ПМАК спостерігається не пониження, а зростання поверхневого натягу, що може бути зумовлене зменшенням ефективною об'ємною концентрацією АПДА внаслідок її зв'язування в нерозчинні у воді асоціати гідрофобної природи.

## РОЗДІЛ 4

### МІЖЧАСТИНКОВА ВЗАЄМОДІЯ В ДИСПЕРСІЯХ ТИТАН (IV) ОКСИДУ У ВОДНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР-ПМАК

Вимоги до композицій на базі мінеральних дисперсій безупинно зростають, і таким чином питання регулювання їх властивостей, незважаючи на значну кількість досліджень, є на даний час не менш важливим. Для регулювання фізико-хімічних властивостей таких систем використовують наступні підходи: від модифікації поверхні частинок порошків під час їхнього виготовлення до введення різних добавок на етапі формування композиційних матеріалів. На сьогодні для комплектування потрібних властивостей водних суспензій  $TiO_2$  використовують суміші поверхнево-активних речовин та поліелектролітів [59, 60].

#### 4.1 Електроповерхневі властивості дисперсій титан (IV) оксиду у водних бінарних розчинах ПАР-ПМАК

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 поліелектроліту ПМАК. У дослідженні було використано рутильно-модифікований титан (IV) оксид, аніоногенну ПАР – натрій лауретсульфат (ЛСН), катіоногенну ПАР – N-алкіл-1,3-пропільдіамін (АПДА) та неіоногенну ПАР – нонілфеноксиполі(стокс)етанол (НФОПЕЕ). Результати наведено на рис. 4.1(а-г).

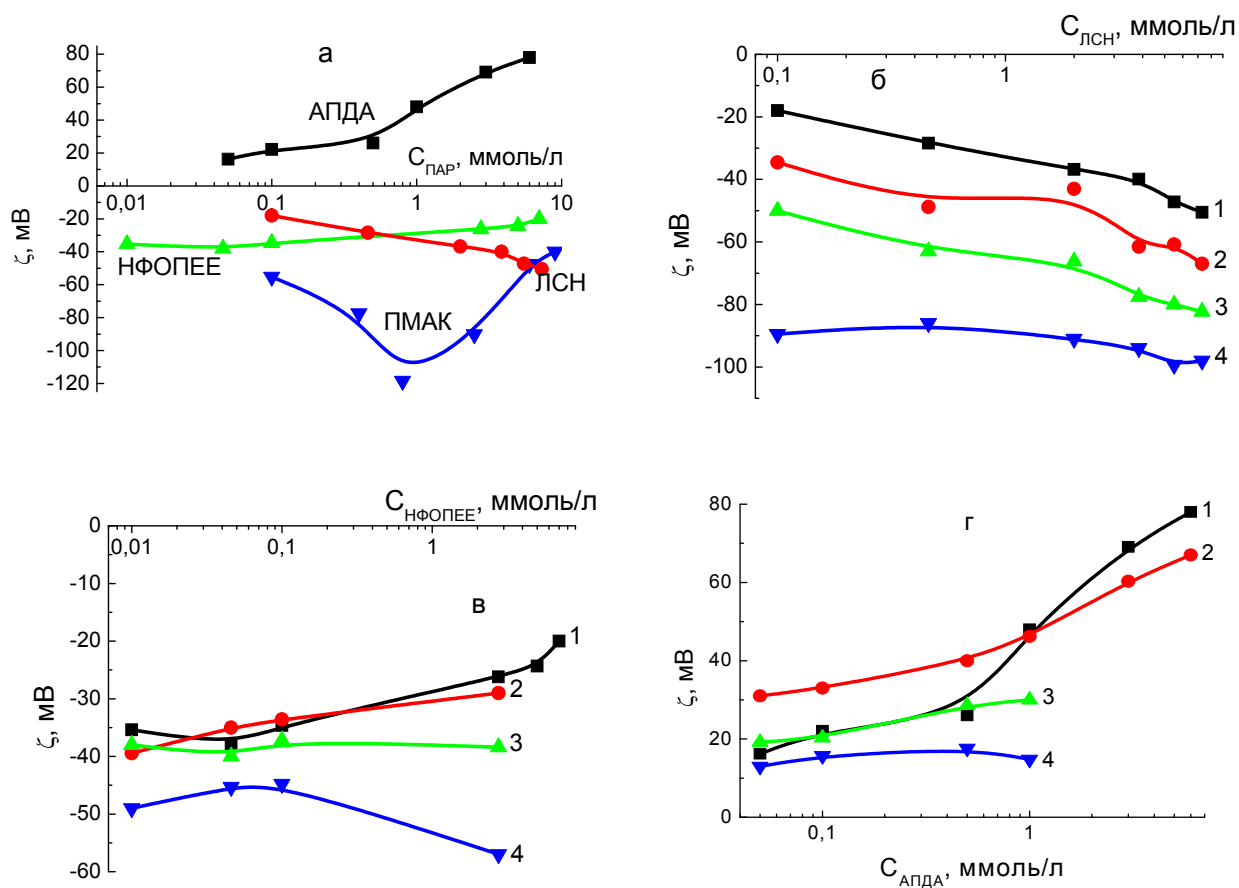


Рис. 4.1 – Концентраційна залежність дзета-потенціалу частинок титан (IV) оксиду, стабілізованих індивідуальними розчинами ПАР (а), бінарними розчинами ЛСН-ПМАК (б), бінарними розчинами НФОПЕЕ-ПМАК (в) та бінарними розчинами АПДА-ПМАК (г) для концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Залежність дзета-потенціалу частинок титан (IV) оксиду від концентрації індивідуальних ПАР зображена на рис. 4.1а. Як видно з даного рисунку, при збільшенні вмісту поверхнево-активної речовини відбувається певна зміна заряду частинок, а саме: для неіоногенної НФОПЕЕ при збільшенні її концентрації відбувається деяке пониження  $\zeta$ -потенціалу через відсутність іонно-електростатичного відштовхування; для катіоногенної АПДА та аніоногенної ПАР ЛСН при збільшенні їхньої концентрації в системі спостерігаємо закономірне зростання заряду частинок (для катіоногенної АПДА – заряд додатній, а для

аніоногенної ЛСН – від’ємний), що можна пояснити формуванням захисних адсорбційних шарів певної структури і наявністю сил іонно-електростатичного відштовхування, що протидіють злипанню частинок; у випадку аніонного поліелектроліту ПМАК  $\zeta$ -потенціал проходить через максимум, що можливо пов’язано із зміною ступеня іонізації адсорбованих макромолекул ПМАК у подвійному електричному шарі і зміною розмірів макромолекул ПМАК на межі поділу фаз [81]. Зміна ступеня іонізації карбоксильних груп та розміру макромолекул із зміною рН середовища (зміною концентрації карбоксильних груп ПМАК) дають змогу пояснити характер залежності дзета-потенціалу частинок титан (IV) оксиду від концентрації поліелектроліту. У випадках малих концентрацій ПМАК (до 1 ммоль) карбоксильні групи є максимально іонізовані і від’ємне значення електрокінетичного потенціалу зростає за рахунок збільшення адсорбції макромолекул ПМАК на частинках  $TiO_2$ . При концентраціях карбоксильних груп ПМАК, вищих від 1 ммоль, ступінь іонізації карбоксильних груп різко зменшується, що призводить до зменшення величини дзета-потенціалу. Зменшення ступеня іонізації карбоксильних груп зумовлює також різке зменшення розмірів макромолекул, що в свою чергу викликає збільшення кількості адсорбованих макромолекул.

У випадку використання бінарних сумішей ПАР-ПМАК спостерігаємо інші залежності. У випадку ЛСН-ПМАК залежно від концентрації ЛСН (рис. 4.1б), бачимо, що 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 поліелектроліту – поліметакрилової кислоти. Оскільки ці компоненти мають однойменний заряд, то підсилюють негативно заряджену поверхню титан (IV) оксиду [82, 83]. Дещо подібні залежності отримано у випадку використання бінарної суміші для неіоногенної ПАР НФОПЕЕ і ПМАК (рис. 4.1в).

Оскільки властивості бінарних розчинів катіоногенної ПАР – АПДА з аніонним поліелектролітом – ПМАК визначаються співвідношенням ефектів, які

зумовлені як електростатичною так і гідрофобною взаємодіями [3], то такі ефекти спричиняють складні і непередбачувані зміни дзета-потенціалу суспензій  $TiO_2$ , результати вимірювання якого наведено на рис 4.1г. З рисунку бачимо, що при підвищенні вмісту аніонного поліелектроліту ПМАК відбувається зв'язування катіоногенної АПДА, внаслідок чого її ефективна концентрація в об'ємі зменшується і тому маємо пониження дзета-потенціалу. При концентраціях карбоксильних груп ПМАК 5,50-55,0 ммоль/л і за концентрацій АПДА понад від ККМ, відбувається фазове розшарування системи і в цих умовах визначення  $\zeta$ -потенціалу було неможливе.

#### **4.2 Міжчастинкова взаємодія в малоконцентрованих дисперсіях титан (IV) оксиду в водних бінарних розчинах ПАР-ПМАК**

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 поліелектроліту ПМАК. У дослідженні було використано рутильно-модифікований титан (IV) оксид, аніоногенну ПАР – натрій лауретсульфат (ЛСН), катіоногенну ПАР – N-алкіл-1,3-пропілдіамін (АПДА) та неіоногенну ПАР – нонілфеноксиполі(стокс)етанол (НФОПЕЕ).

Результати наведено на рис. 4.2-4.5. Як можна помітити (рис. 4.2) найкраща стійкість досліджених систем забезпечується при концентраціях поверхнево-активних речовин, що перевищують критичну концентрацію міцелоутворення.

Для усіх перелічених ПАР (ЛСН, НФОПЕЕ, АПДА) 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 [84, 85], і формуються рівноважні агрегати з первинних частинок. За відомим радіусом первинних частинок  $r_0$  та знайденим експериментально радіусом

частинок  $r_i$  можна розрахувати кількість первинних частинок  $N$  в агрегатах, що формуються у суспензіях:

$$N = f \cdot \left( \frac{r_i}{r_0} \right)^3 \quad (4.1)$$

де  $f$  – параметр, що враховує структуру агрегату, для хаотично неупорядкованої структури  $f = 0,615$  [86].

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 [87].

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 [88]. Додавання поліелектроліту, в нашому випадку ПМАК, до водних дисперсій титан (IV) оксиду сприяє стабілізації системи, а за ефективністю впливу ПМАК знаходиться між натрій лауретсульфатом і N-алкіл-1,3-пропілдіаміном. Поруч з підвищенням ступеня подрібнення порошку значно зменшується параметр полідисперсності суспензій (рис 4.2б), 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.

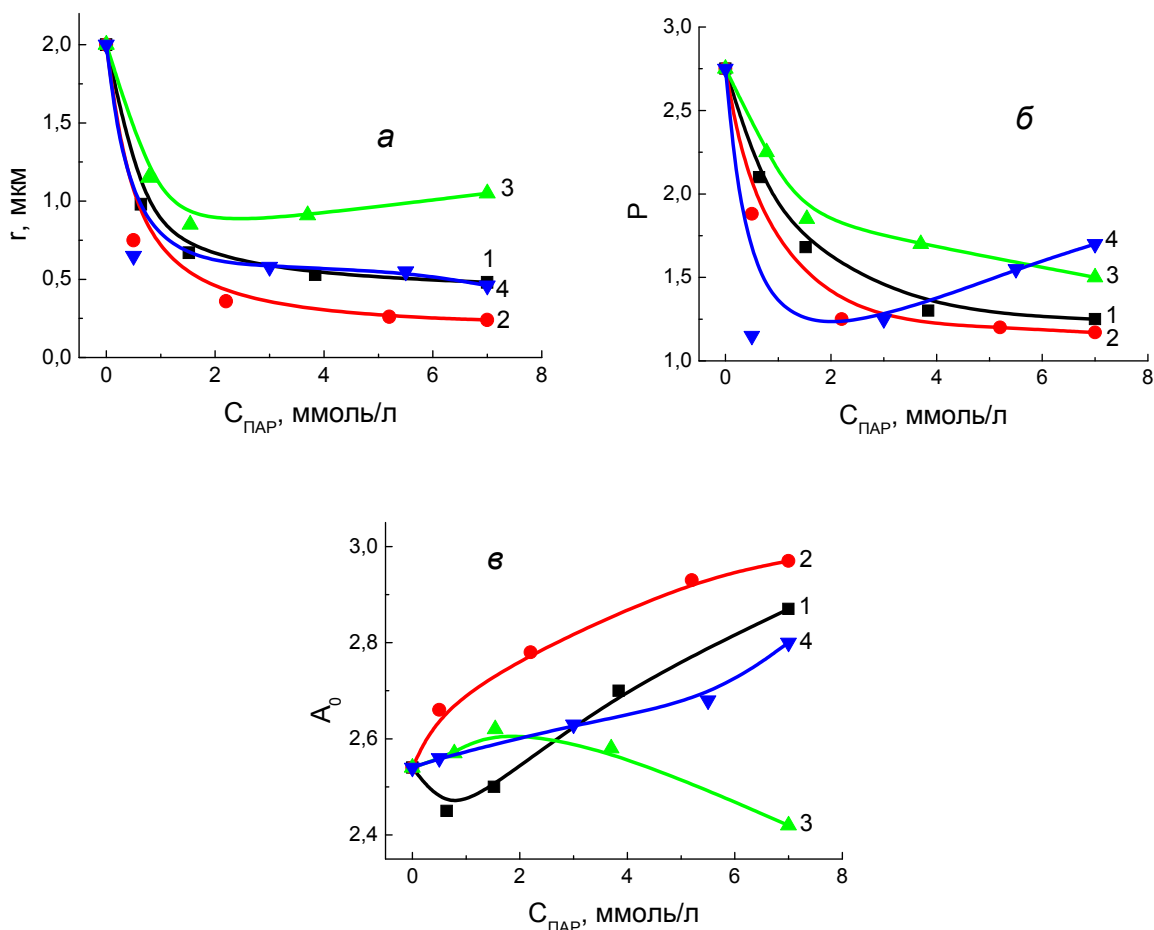


Рис. 4.2 – Концентраційна залежність розміру частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) та початкової оптичної густини (в) суспензій  $TiO_2$ , стабілізованих індивідуальними ПАР: 1) АПДА; 2) ЛСН; 3) НФОПЕЕ; 4) ПМАК.

Якщо середній радіус агрегатів частинок характеризує сумарний ефект, спричинений як подрібненням порошку під час приготування суспензій, так і агрегуванням частинок в процесі седиментаційного аналізу нестабільних суспензій, то початкова оптична густина суспензій відображає тільки ступінь подрібнення порошку. Якщо залежності середнього радіуса і початкової оптичної густини суспензій корелюють між собою, то такий факт є додатковим підтвердженням, що внаслідок седиментації агрегаційні процеси суттєво не впливають на розміри частинок і суспензії є стійкими. Аналіз залежностей, приведених на рис. 4.2а, і рис. 4.2в вказує на їхню кореляцію між собою і тому досліджувані ПАР забезпечують високий ступінь седиментаційної стійкості

суспензій за концентрацій ПАР вищих від ККМ.

В бінарних водних сумішах аніоногенної ПАР ЛСН і ПМАК при усіх концентраціях полімеру добавки ПАР майже не впливають на розмір частинок (рис. 4.3а), а характери зміни радіусів частинок та початкової оптичної густини (рис. 4.3в) суспензій добре узгоджуються між собою.

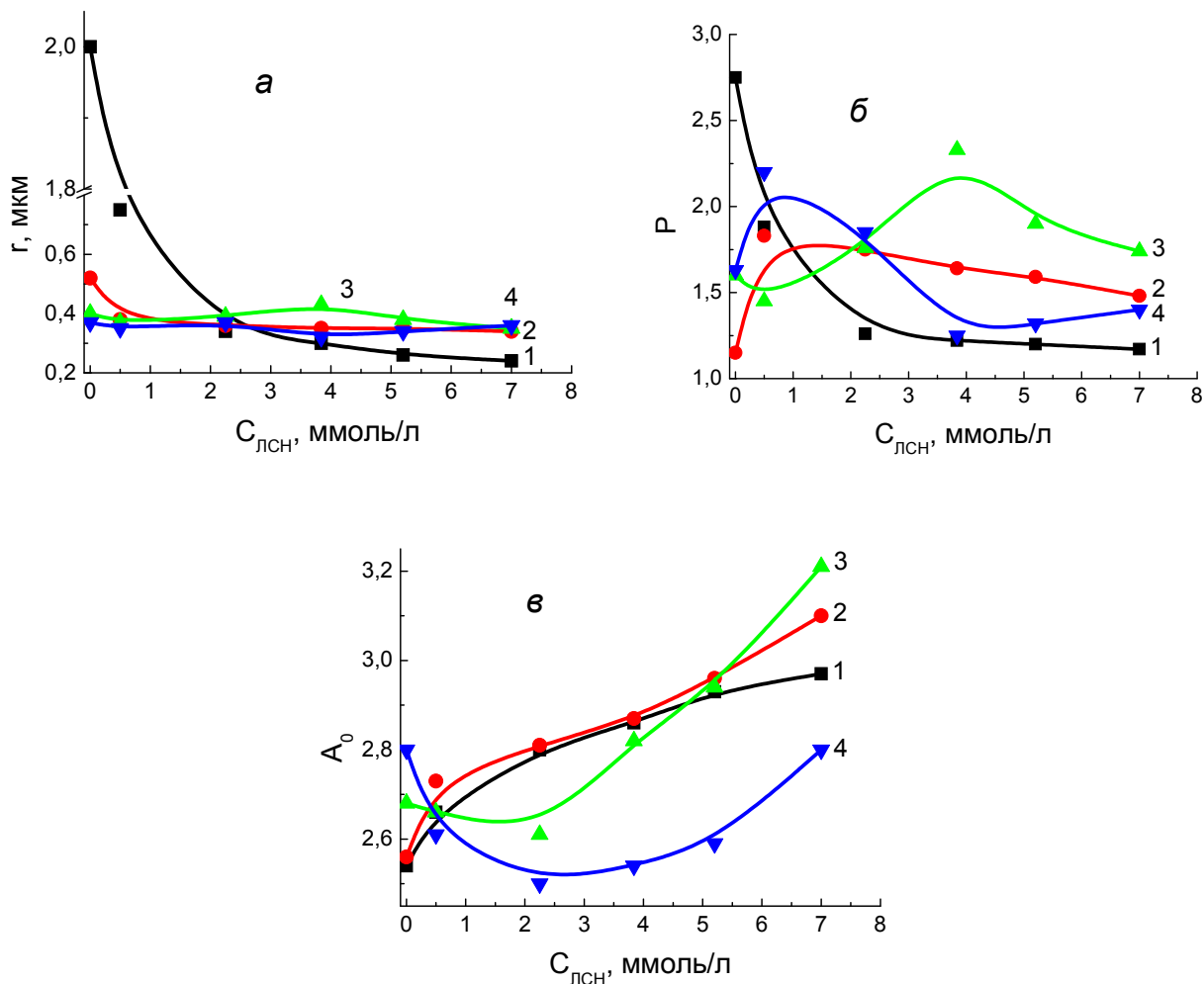


Рис. 4.3 – Залежність розміру частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) та початкової оптичної густини (в) суспензій  $TiO_2$  у бінарних сумішах ЛСН-ПМАК від концентрації ЛСН для концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Ступінь розвитку агрегативних процесів або рівень стабілізації суспензій залежить від інтенсивності міжчастинкової взаємодії. На сьогодні відомо, що в тонких прошарках між дисперсними частинками можуть виникати сили, які

пов'язані з п'ятьма складовими розклинювального тиску [89, 90]: дисперсійною, іонно-електростатичною, адсорбційною, структурною та стеричною. Роль кожної з цих складових у забезпеченні стабільності дисперсних частинок у кожному конкретному випадку визначається ефектами перекриття відповідних областей їхнього існування. Виходячи з цього, було проведено аналіз одержаних результатів згідно класичної теорії ДЛФО, яка розглядає енергію міжчастинкової взаємодії як суму енергії притягання  $V_A(H)$  і відштовхування  $V_R(H)$ . В залежності від балансу цих сил в тонкому прошарку між частинками при їх зближенні виникає або позитивний розклинювальний тиск, який перешкоджає їх злипанню, або негативний, що призводить до злипання частинок.

Енергію притягання двох однакових сферичних частинок, з врахуванням електромагнітного спізнення, розраховували за рівняннями [91]:

$$V_A(H) = -\frac{r \cdot A_H}{12 \cdot H} \cdot \frac{\lambda}{\lambda + 11.116 \cdot H} \quad \text{при } H \leq 15 \text{ нм} \quad (4.2)$$

і

$$V_A(H) = -\frac{r \cdot A_H}{12 \cdot H} \cdot \left( \frac{2.45 \cdot \lambda}{10 \cdot \pi \cdot H} - \frac{2.17 \cdot \lambda^2}{60 \cdot \pi^2 \cdot H^2} - \frac{0.59 \cdot \lambda^3}{280 \cdot \pi^3 \cdot H^3} \right) \quad \text{при } H > 15 \text{ нм} \quad (4.3)$$

де  $H$  – найкоротша відстань між поверхнями частинок;  $A_H$  – константа Гамакера (константа дисперсійної взаємодії твердих частинок через дисперсійне середовище);  $\lambda$  – характеристична довжина хвилі, яка дорівнює 0,1 мкм.

Енергію відштовхування заряджених частинок розраховували за рівнянням [92]:

$$V_R(H) = 16 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{k \cdot T}{e \cdot z} \right)^2 \cdot th^2 \left( \frac{e \cdot z \cdot \varphi_0}{4 \cdot k \cdot T} \right) \cdot \frac{r^2}{2 \cdot r + H} \cdot \exp\{-\chi \cdot H\} \quad (4.4)$$

У розрахунках використовували константу дисперсійної взаємодії  $A_H = 10 \cdot k \cdot T$  [93].

Сили відштовхування, згідно з теорією ДЛФО, мають електростатичну природу. Їх треба розглядати не як електростатичну взаємодію заряджених частинок, а як взаємодію дифузійних шарів міцел. Вони проявляються, тоді коли дві однаково заряджені частинки наближаються настільки, що їх дифузійні шари

перекриваються.

Результати розрахунку потенціальної енергії міжчастинкової взаємодії для систем ЛСН-ПМАК, НФОПЕЕ-ПМАК та АПДА-ПМАК наведено на рис. 4.3.1, 4.4.1 та 4.5.1 відповідно. Аналіз потенціальної кривої сумарної енергії взаємодії дає змогу виділити на ній такі характерні ділянки:

1) В області малих відстаней (2-10 нм) на кривих є глибокий первинний мінімум (потенціальна яма), який вказує на значну перевагу енергії притягання. Глибина первинної потенціальної ями може досягати (20 - 25)  $kT$ .

2) В області середніх відстаней (10-100 нм) на кривих є максимум, який утворює енергетичний бар'єр сил відштовхування, величина якого зумовлює стійкість системи. Як видно з рисунків при збільшенні вмісту ПМАК висота енергетичного бар'єру зростає, що вказує на підвищення стабільності дисперсій титан (IV) оксиду в досліджуваних бінарних системах.

3) В області великих відстаней також може бути деяка перевага енергії притягання, якій відповідає вторинний неглибокий мінімум (друга потенціальна яма), глибина якого може змінюватися від 0 до (5-10)  $kT$

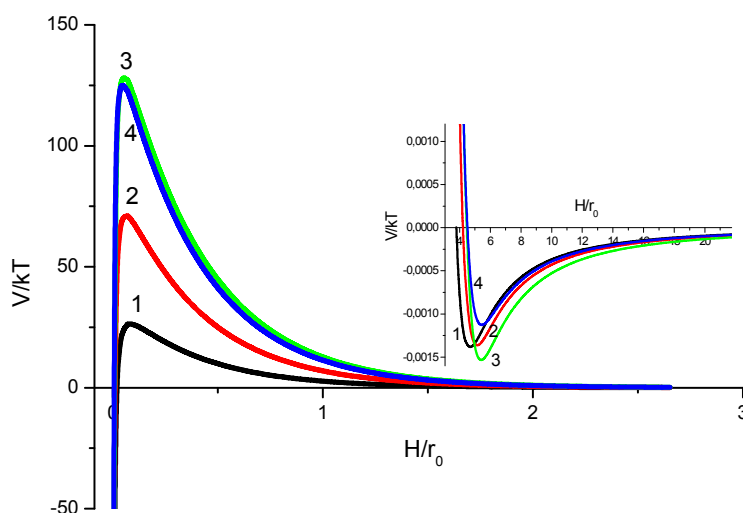


Рис. 4.3.1 – Залежність енергії парної взаємодії частинок  $TiO_2$  від відстані між ними у бінарних сумішах ЛСН-ПМАК при концентрації ЛСН = ККМ для концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Якщо розмір частинок не залежить від концентрації натрій лауретсульфату, то параметр полідисперсності (рис 4.3б) проходить через максимум, положення і висота якого визначаються співвідношенням компонентів ЛСН:ПМАК. Так як ці обидві добавки є аніонного типу, а фізико-хімічні властивості бінарних сумішей однойменно заряджених ЛСН і ПМАК, основним чином, зумовлені взаємодією гідрофобних ланцюгів ЛСН з гідрофобними ділянками макромолекул поліметакрилової кислоти [94], то значних змін в поведінці системи відносно стійкості суспензій в їхніх бінарних розчинах не було виявлено.

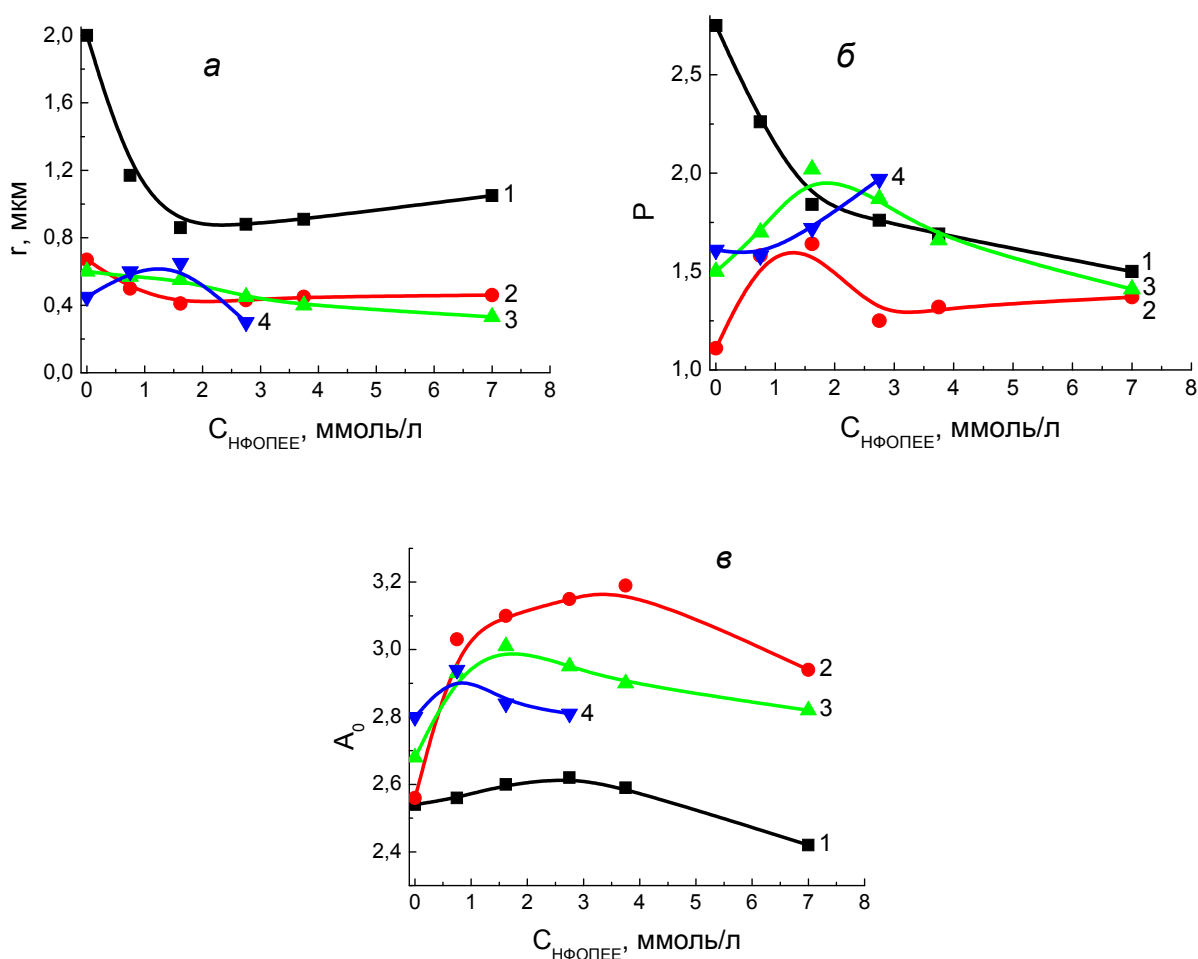


Рис. 4.4 – Залежність розміру частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) та початкової оптичної густини (в) суспензій  $TiO_2$  у бінарних сумішах НФОПЕЕ-ПМАК від концентрації НФОПЕЕ для концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

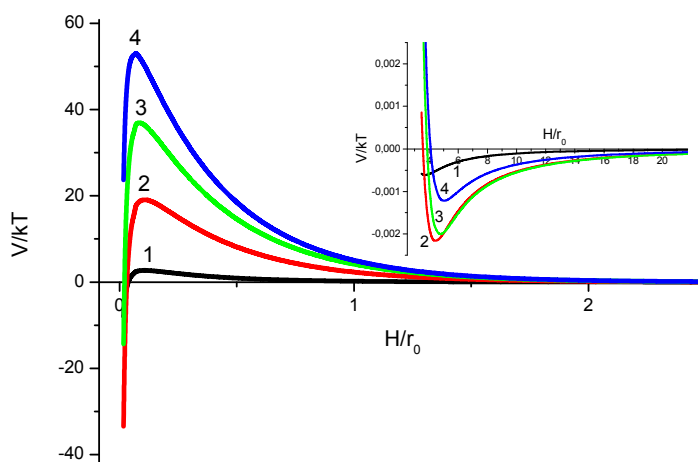


Рис. 4.4.1 – Залежність енергії парної взаємодії частинок  $TiO_2$  від відстані між ними у бінарних сумішах НФОПЕЕ-ПМАК при концентрації НФОПЕЕ = ККМ для концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Концентрація поверхнево-активної речовини НФОПЕЕ у присутності в суспензіях ПМАК майже не впливає на розмір частинок і незначно на величину дзета-потенціалу (рис. 4.4а, рис. 4.1в). В бінарному розчині при концентрації карбоксильних груп 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 (рис. 4.4б) 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 (рис. 4.3в) залежно від вмісту НФОПЕЕ добре корелює зі зміною розміру частинок (рис. 4.4а).

Властивості бінарних розчинів катіоногенної ПАР – АПДА з аніонним поліелектролітом – ПМАК визначаються співвідношенням ефектів, які зумовлені як електростатичною так і гідрофобною взаємодіями [3]. Це в свою чергу спричиняє складні і непередбачувані зміни фізико-хімічних властивостей суспензій  $TiO_2$  у бінарних сумішах зазначеного складу. Стабільність суспензій титан (IV) оксиду, які були приготовлені на базі бінарних водних розчинів АПДА-

ПМАК, проявляється у складних залежностях, наведених на рис. 4.5.

Додавання катіонної поверхнево-активної речовини 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 (рис. 4.5а).

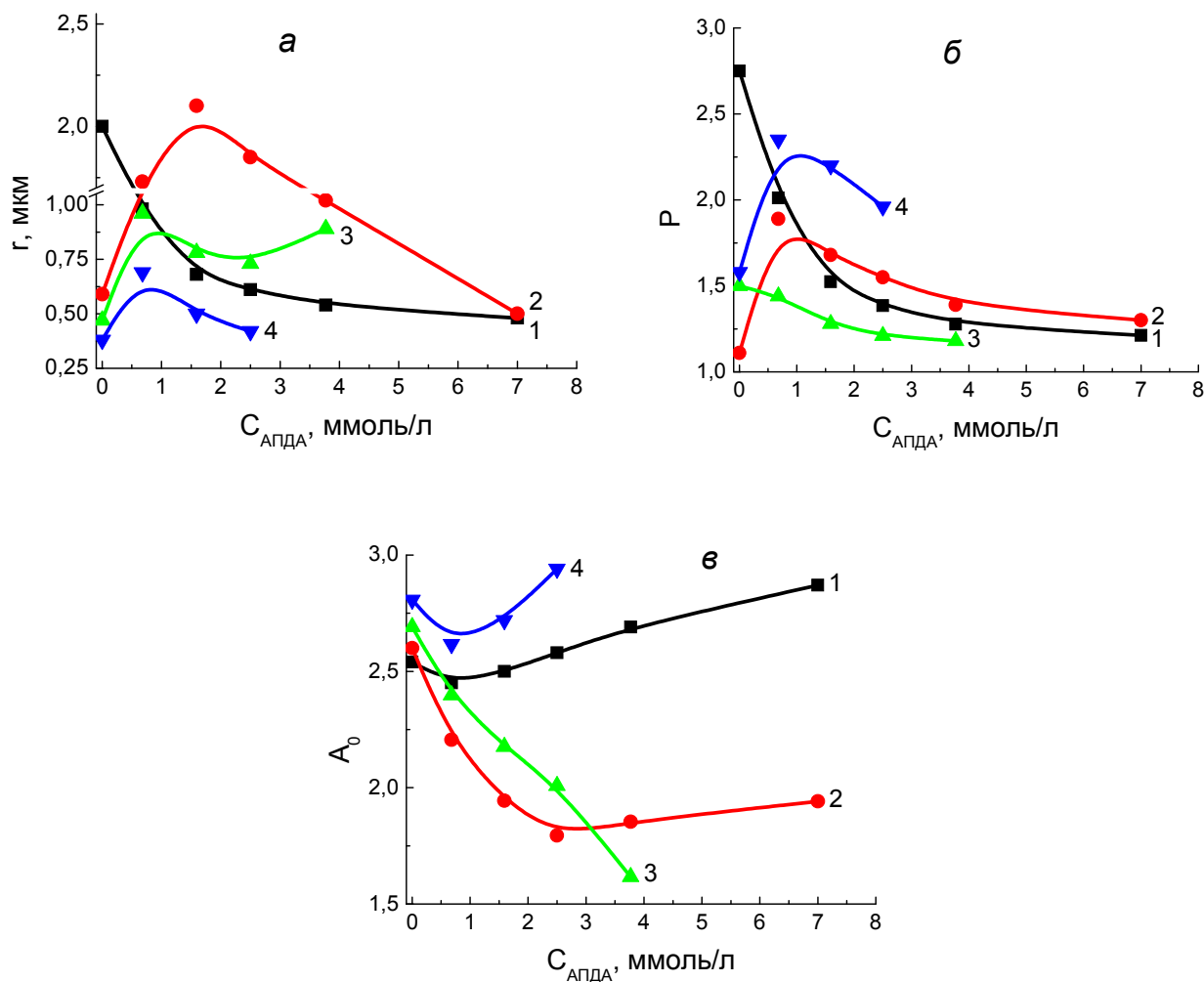


Рис. 4.5 – Залежність розміру частинок (а), коефіцієнта полідисперсності (б) та початкової оптичної густини (в)

суспензій  $\text{TiO}_2$  у бінарних сумішах АПДА-ПМАК від концентрації АПДА для концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55; 3) 5,5; 4) 55.

Таку залежність можна пояснити наступним чином: при додаванні до 0,55 ммоль ПМАК катіоногенної ПАВ відбувається зв'язування макромолекул полікислоти і сурфактанту, внаслідок чого ефективна концентрація обох

компонентів понижується і тому радіус частинок зростає, а вже при подальшому додаванні АПДА, який в системі є вже в надлишку, відбувається стабілізація частинок  $TiO_2$  за рахунок утворення захисних адсорбційних шарів, які в свою чергу протидіють злипанню частинок у агрегати.

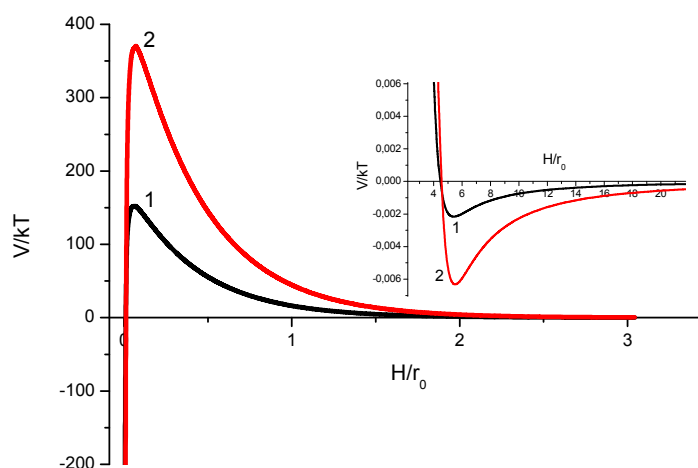


Рис. 4.5.1 – Залежність енергії парної взаємодії частинок  $TiO_2$  від відстані між ними у бінарних сумішах АПДА-ПМАК при концентрації АПДА = ККМ для концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1) 0; 2) 0,55.

В розчинах із концентрацією карбоксильних груп ПЕЛ 5,50 та 55,0 ммоль/л і концентраціями АПДА, вищими від ККМ, спостерігається фазове розшарування системи, що зумовлене взаємодією протилежно заряджених молекул АПДА і макромолекул ПМАК та взаємодією гідрофобних хвостів ПАР із гідрофобними ланками макромолекул ПМАК внаслідок процесів міжмолекулярної взаємодії, рушійною силою яких є електростатична взаємодія протилежно заряджених іонів, котра проходить за механізмом іонообмінної реакції. В цих умовах проведення седиментаційного аналізу та визначення  $\zeta$ -потенціалу виявилось неможливим.

Залежність коефіцієнта полідисперсності суспензій у змішаних водних розчинах АПДА-ПМАК від концентрації проявляє максимум, крім середовища з концентрацією карбоксильних груп ПЕЛ 5,5 ммоль (рис. 4.5б). Слід зазначити, що однозначного зв'язку між розмірами частинок (рис. 4.5а), полідисперсністю (рис.

4.5б), початковою оптичною густиною суспензій (рис. 4.5в) та електрокінетичним потенціалом (рис. 4.1г) у розчинах АПДА-ПМАК не виявлено.

Стійкість суспензій діоксиду титану залежить від складу бінарної суміші та співвідношення компонентів, а також від співвідношення інтенсивностей електростатичної чи гідрофобної взаємодії між макромолекулами ПМАК та молекулами ПАР [87]. 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. 4.6 (а-е) та підсумовані в табл. 4.1.

Табл. 4.1

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 седимента- ційного аналізу )
Без сурфактанта	$2,5 \pm 0,7$	2,0
ЛСН	$1,0 \pm 0,3$	0,5
ПМАК	$0,8 \pm 0,2$	0,5
ЛСН-ПМАК	$0,6 \pm 0,2$	0,4
НФОПЕЕ-ПМАК	$2,0 \pm 0,5$	0,6
АПДА-ПМАК	$3,5 \pm 0,8$	1,1

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. 4.6а), та поверхнями, на які також було нанесено суспензії  $TiO_2$ , приготовлені на основі індивідуальних розчинів ЛСН (рис. 4.6б), ПМАК (рис. 4.6в) та бінарних розчинів ЛСН-ПМАК (рис. 4.6г), НФОПЕЕ-ПМАК (рис. 4.6д) та

АПДА-ПМАК (рис. 4.6е), показує суттєву різницю у взаємному розташуванні частинок та ступені їх агрегування, при цьому в усіх випадках зберігається їх сферична форма.

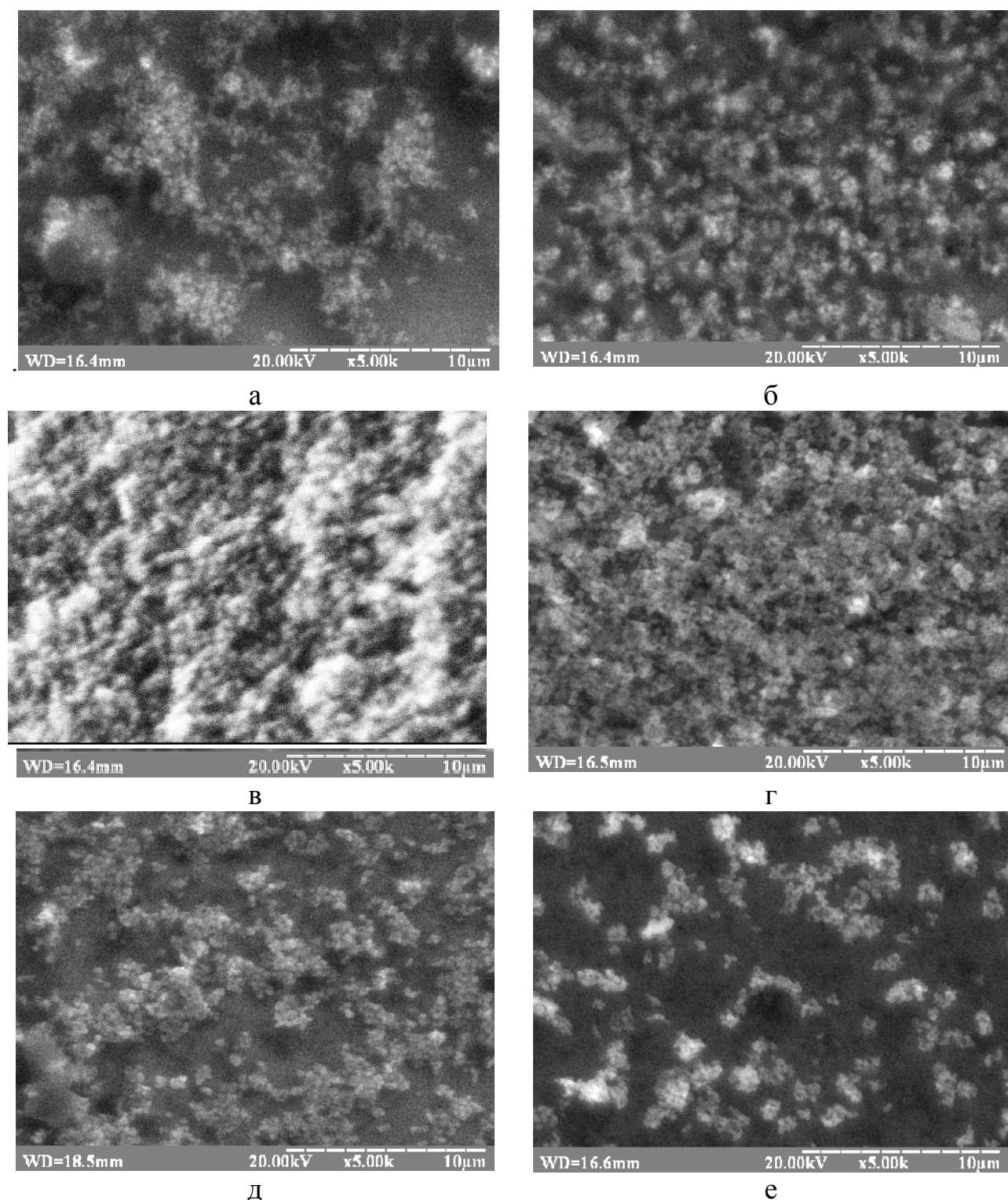


Рис. 4.6 – СЕМ зображення поверхні шару титан (IV) оксиду в розчинах: а)  $H_2O$ ; б) ЛСН; в) ПМАК; г) ЛСН-ПМАК; д) НФОПЕЕ-ПМАК; е) АПДА-ПМАК при вмісті ПАР, вищих за ККМ і  $C_{\text{ПМАК}} = 5,5$  ммоль/л.

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. 4.1).

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. 4.1). Для суміші неіоногенної ПАР та поліелектроліту (НФОПЕЕ-ПМАК) не спостерігається суттєвої зміни у розмірі частинок.

#### **4.3 Особливості міжчастинкової взаємодії у концентрованих дисперсіях титан (IV) оксиду в водних бінарних розчинах ПАР-ПМАК**

Неабияку роль у формуванні технологічних параметрів дисперсних систем відіграє міжфазна взаємодія. Інтенсивність такої взаємодії залежить від природи твердої поверхні і складу дисперсійного середовища. Важливим наслідком міжфазної взаємодії виступає міжчастинкова взаємодія, котра має значний вплив на розвиток агрегаційних процесів та формування просторових структур у дисперсних системах. Особливості таких просторових структур оцінюють за щільністю укладки в них частинок. Питанню моделювання щільності укладки частинок у дисперсних системах присвячено ряд робіт [95-104], де розглянуто вплив різноманітних чинників на щільність укладки частинок: виду укладки частинок, розклинювального ефекту, координаційного числа частинок, наявності

агрегатів частинок, розміру і форми частинок, розподілу частинок за розмірами і т. п. Разом з тим наявність великої кількості взаємопов'язаних чинників різної природи (колоїдно-хімічних, фізичних, концентраційних, геометричних) ускладнює як проведення експериментальних досліджень, так і аналіз їхніх результатів. Отож нами зроблена спроба експериментально оцінити вплив агрегативних процесів у дисперсних системах на формування просторової структури седиментаційних осадів.

Для визначення щільності просторової структури використовували суспензії з вмістом дисперсної фази  $200 \text{ г/дм}^3$ . Визначення фракційного складу суспензії  $TiO_2$  проводили за результатами дослідження кінетики осідання частинок  $TiO_2$  за зміною оптичної густини суспензії.

Щільність укладки частинок у седиментаційних осадах  $\varphi$  визначали як відношення власного об'єму частинок до об'єму седиментаційного осаду [105]:

$$\varphi = \frac{m}{V_c \cdot \rho} \quad (4.5)$$

де  $m$  – маса порошку;  $V_c$  – седиментаційний об'єм, визначений експериментально після повного осідання суспензії заданого складу;  $\rho$  – густина дисперсної фази.

Як видно із рис. 4.7, щільність укладки частинок істотно залежить від складу дисперсійного середовища, на основі якого були приготовлені суспензії. В індивідуальних розчинах ПМАК та ЛСН щільність укладки частинок при збільшенні їхнього вмісту у суспензіях зростає порівняно з водними суспензіями, а в індивідуальних розчинах АПДА і НФОПЕЕ навпаки – зменшується. У бінарних розчинах характер залежності щільності укладки частинок від складу дисперсійного середовища досить ускладнюється.

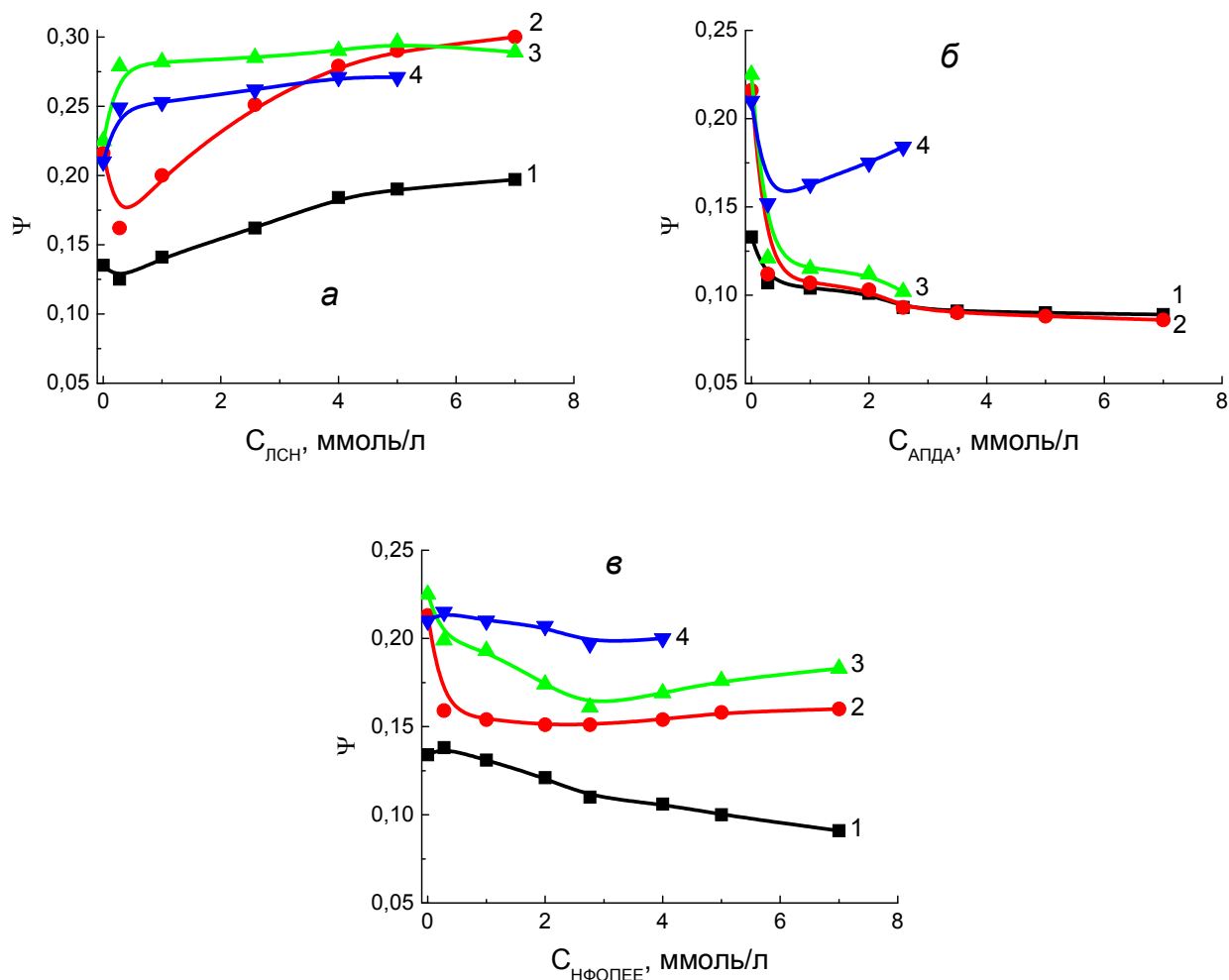


Рис. 4.7 – Залежність щільності укладки частинок суспензій діоксиду титану в седиментаційних осадах із бінарних розчинах ПМАК-ЛСН (а), ПМАК-АПДА (б), ПМАК-НФОПЕЕ (в) від концентрації ПАР за сталих концентрацій карбоксильних груп ПМАК, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 5,5, 4 – 55.

У випадку суміші ПМАК-ЛСН із збільшенням вмісту ЛСН у суспензіях щільність укладки частинок зростає, проте характер залежності визначається вмістом ПМАК, а саме при її малих концентраціях ця залежність проходить через мінімум, а за високих концентрацій – проявляється тільки поступове зростання щільності укладки частинок (рис. 4.7а). Для суміші АПДА-ПМАК (рис. 4.7б) з підвищенням вмісту АПДА щільність укладки практично не залежить від концентрації ПАР і дещо зростає при збільшенні ПЕЛ в системі. У бінарних розчинах ПМАК-НФОПЕЕ зі збільшенням концентрації ПАР щільність укладки частинок проходить через мінімум, величина якого із збільшенням вмісту ПЕЛ

зменшується (рис. 4.7в).

У індивідуальних розчинах усіх ПАР та ПМАК зі збільшенням їхньої концентрації стабільність суспензій (рис. 4.2а, 4.3а, 4.4а) покращується порівняно з водними суспензіями. Розміри частинок зменшуються від 2,0 мкм для води до 0,3-0,9 мкм для розчинів ПАР. У бінарних розчинах ПМАК-ЛСН, де обидва компоненти є аніоногенними, їхній сумісний вплив посилюється і за високих концентрацій майже не залежить від вмісту ПАР чи поліелектроліту (рис. 4.2а).

У випадку бінарних розчинів АПДА-ПМАК, де компоненти є протилежно зарядженими з підвищенням їхньої концентрації стабільність суспензій знижується, радіуси частинок зростають і за високих концентрацій компонентів провести седиментаційний аналіз було неможливо через надто швидке осідання частинок (рис. 4.4а). У бінарних розчинах НФОПЕЕ-ПМАК, де поліелектроліт є іоногенним, а ПАР – неіоногенною, із збільшенням концентрації ПМАК вплив НФОПЕЕ на стійкість суспензій є незначним (рис. 4.3а). Одержані результати добре узгоджуються із загальноприйнятими теоретичними положеннями про вплив ПАР та поліелектролітів на стабільність водних суспензій оксидів металів [90, 106].

---

На основі досліджень стійкості суспензій титан (IV) оксиду, приготовлених із водних бінарних розчинів аніоногенного поліелектроліту – поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин різної природи, встановлено такі закономірності:

1) Присутність усіх ПАР суттєво зменшує число первинних частинок у рівноважних агрегатах, особливо добавки аніонної ПАР натрій лауретсульфату, проте досягнути певного редиспергування не вдається, оскільки формуються агрегати, що складаються з 3-4 первинних частинок. Добавки ПМАК до водних суспензій  $TiO_2$  також сприяють їх стабілізації, а за ефективністю впливу ПМАК є між ЛСН і АПДА.

2) Фізико-хімічні властивості бінарних розчинів однойменно заряджених ПАР і ПЕЛ, головню, зумовлені взаємодією гідрофобних хвостів ЛСН з гідрофобними ділянками макромолекул ПМАК, тому суттєвих змін в стійкості

суспензій у бінарних розчинах не виявлено.

3) Фізико-хімічні властивості бінарних розчинів АПДА-ПМАК визначаються співвідношенням ефектів, зумовлених як електростатичною, так і гідрофобною взаємодіями, що спричиняє складний характер зміни фізико-хімічних властивостей суспензій титан (IV) оксиду. У розчинах із вмістом ПМАК вище 0,55 ммоль/л та  $C_{АПДА} > ККМ$  простежується фазове розділення системи, зумовлене, очевидно, взаємодією протилежно заряджених макромолекул ПМАК і молекул АПДА та взаємодією гідрофобних хвостів ПАР з гідрофобними ділянками макромолекул ПЕЛ.

4) 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.

5) 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.

6) У разі бінарних розчинів ПМАК-ЛСН у суспензіях титан (IV) оксиду щільність укладки частинок зростає, однак характер залежності визначається вмістом ПМАК, а саме за низьких концентрацій ПЕЛ ця залежність проходить через мінімум, а за високих концентрацій проявляється тільки поступове зростання щільності укладки частинок. У бінарних розчинах ПМАК-АПДА із збільшенням кількості первинних частинок в агрегатах щільність укладки зменшується.

## РОЗДІЛ 5

### РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ У БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН І ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ

Дисперсії є важливими об'єктами фундаментального і прикладного аспектів сучасної фізичної та колоїдної хімії як наук, що займаються дослідженням дисперсного стану речовини [89, 104, 107]. Значну увагу останнім часом зосереджують на системах з високим вмістом дисперсної фази, тобто висококонцентрованих дисперсних системах [108, 109]. Практичне значення таких систем зумовлене тим, що вони є основою у технологічних процесах одержання матеріалів широкого в практиці застосування таких як лаки, фарби, штучна шкіра, папір, каталізатори, сорбенти, кераміка тощо. Важливою особливістю таких систем є чітко виражені процеси міжчастинкових взаємодій та формування просторової сітки коагуляційної природи [107, 109, 110], що в свою чергу забезпечує високу стійкість таких систем.

#### 5.1 Концентраційний фактор і реологічна поведінка мінеральних дисперсій

Для опису залежності в'язкості суспензій залежно від вмісту твердої фази запропоновано ряд рівнянь теоретичного і чисто емпіричного плану. Найчастіше використовують класичне рівняння Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + k \cdot \varphi) \quad (5.1)$$

де  $\eta$  – в'язкість досліджуваної суспензії;  $\eta_0$  – в'язкість дисперсійного середовища;  $k$  – константа, значення якої залежить від форми частинок, для сферичних частинок  $k = 2,5$ ;  $\varphi$  – об'ємна частка дисперсної фази.

Рівняння (5.1) справджується лише для неструктурованих, тобто ньютонівських рідин за концентрацій дисперсної фази, за яких дією сил зчеплення між частинками можна знехтувати. Відхилення структурно-реологічної поведінки дисперсних систем від стану ідеальності у рамках теоретичного підходу Ейнштейна пояснюється передусім проявом міжмолекулярних ефектів

взаємодій на межі поділу фаз тверде тіло-рідина, їх впливом на процеси взаємодій між твердими частинками і формування просторових структур коагуляційного типу. Значний вклад тут має природа дисперсійного середовища, дисперсність системи та неоднорідність частинок дисперсної фази. Як наслідок цього, реальні дисперсні системи визначаються певним рівнем агрегування, котрий залежить від об'ємного вмісту частинок та від величини енергії міжчастинкових взаємодій. Структурними одиницями цих систем виступають не окремі (індивідуальні) частинки, а їхні агрегати [111-113]. Незважаючи на значну зацікавленість, що виникає до розроблення теоретичних основ реологічної поведінки дисперсних систем, актуальним зостається феноменологічний підхід, що ґрунтується на обговоренні результатів експериментальних досліджень реологічної поведінки дисперсій в межах певної моделі. Це уможливорює не тільки оцінку практичних і важливих структурно-реологічних параметрів дисперсної системи, але також помітити умови і межі застосування тої чи іншої реологічної моделі для опису конкретної системи.

## **5.2 Реологічні властивості дисперсій титан (IV) оксиду в бінарних водних розчинах ЛСН-ПМАК**

### **5.2.1 Гідродинамічний підхід**

Важливу роль у застосуванні гідродинамічного підходу для опису реологічної поведінки висококонцентрованих дисперсій відіграла праця М. Муні [114], де в'язкість дисперсій розглядається з врахуванням просторово-ускладненого взаємного переміщення частинок дисперсної фази. Цей підхід, котрий базується на ідеї вільного об'єму, дає змогу ввести в рівняння параметр, що відображає вплив ефектів взаємного механічного зчеплення на в'язкість дисперсій сферичних частинок. Рівняння Муні запишемо у вигляді:

$$\eta_r = \exp\left\{\frac{K \cdot \varphi}{1 - k \cdot \varphi}\right\} \quad (5.2)$$

де  $K$  – константа, значення якої залежить від форми частинок, у випадку сферичних частинок  $K = 2,5$ ;  $k$  – константа, що враховує вплив ефектів

просторового зчеплення при взаємному переміщенні частинок на в'язкість.

Досить часто рівняння Муні записують в іншому вигляді:

$$\ln \eta_r = \frac{[\eta] \cdot \varphi}{1 - k \cdot \varphi} \quad (5.3)$$

де  $[\eta]$  – так звана характеристична в'язкість (граничний параметр в'язкості), фізичний зміст якого виражається як:

$$[\eta] = \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot \varphi} \right)_{\varphi \rightarrow 0} \quad (5.4)$$

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  $\varphi_m$  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 [115-118].

Для оцінювання  $\varphi_m$  було використано рівняння Муні (5.3), де 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. Приймаючи, що для водних дисперсій відносна в'язкість дисперсій  $\eta_r \cong \eta_{\text{ефект}}$ , вираз (5.3) з врахуванням

$k = \frac{1}{\varphi_m}$  після низки перетворень, можна записати наступним чином:

$$\frac{1}{\ln \eta_{\text{ефект}}} = \frac{1}{[\eta] \cdot \varphi} - \frac{1}{[\eta] \cdot \varphi_m} \quad (5.5)$$

Рівняння (5.5) передбачає лінійну залежність в координатах  $\frac{1}{\eta_{\text{ефект}}} - \frac{1}{\varphi}$ . Це в свою чергу на основі проведених досліджень дозволяє розрахувати структурно-в'язкісні параметри системи  $[\eta]$  і  $\varphi_m$ . Експериментальні результати у вигляді

залежності ефективної в'язкості в координатах рівняння (5.5) показано на рис. 5.1.

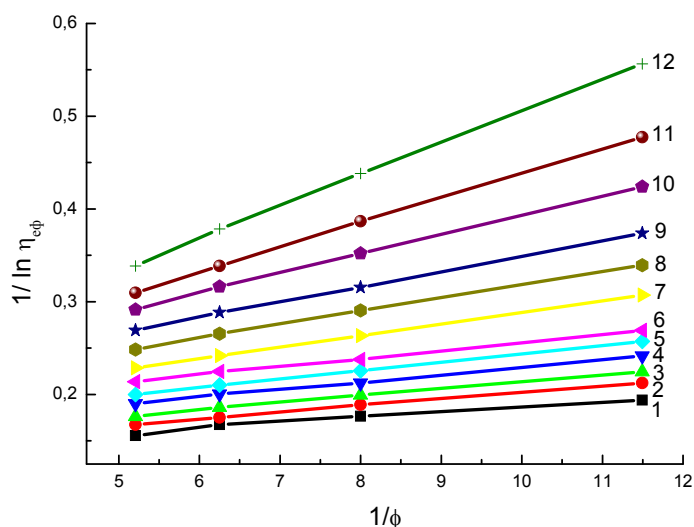


Рис. 5.1 – Залежність ефективної в'язкості водних дисперсій титан (IV) оксиду в присутності 0 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК від об'ємного наповнення системи за швидкостей деформації,  $\text{с}^{-1}$ :

- 1) 3; 2) 5,4; 3) 9; 4) 16,2; 5) 27; 6) 48,6; 7) 81; 8) 145,8;  
9) 243; 10) 437; 11) 729; 12) 1312.

Як видно з рисунку, на всьому досліджуваному інтервалі об'ємного наповнення системи від 0,087 по 0,192 залежність ефективної в'язкості системи від параметра  $\varphi$  (в координатах рівняння 5.5) добре описується прямолінійною залежністю. Аналогічні прямолінійні закономірності спостерігаються і для систем складу: 0,4 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК +  $\text{TiO}_2$ , 3,84 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК +  $\text{TiO}_2$ , 7,0 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК +  $\text{TiO}_2$ . З одержаних залежностей було розраховано параметри  $[\eta]$  і  $\varphi_m$  рівняння Муні (табл. 5.1). З даних таблиці бачимо, що значення  $\varphi_m$ , яке за визначенням відповідає формуванню суцільної просторової дисперсійної структури, виявляє чітко окреслену залежність від швидкості деформації.

За значень  $D_r \leq 16,2 \text{ с}^{-1}$  значення параметра  $\varphi_m$  змінюється несуттєво, а із підвищенням вмісту ЛСН – понижується. При збільшенні швидкості деформації та інтенсифікації зовнішніх чинників, коли швидкість руйнування контактів між

частинками різко зростає, то формування суцільної просторової сітки є можливим лише внаслідок підвищення концентрації частинок титан (IV) оксиду. За швидкості деформації  $1312 \text{ с}^{-1}$  критичне значення параметра об'ємного наповнення для досліджених систем з різним вмістом ЛСН досягає значень 0,409, 0,344, 0,286 та 0,216 відповідно, що відповідає майже максимально щільному кубічному упакуванню частинок. Звідси витікає, що параметр  $\varphi_m$  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.

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 [110]. У [116] для розрахунку  $R_a$  наведено вираз:

$$R_a = r \cdot N^\alpha \quad (5.6)$$

де  $\alpha$  – константа, яка для сферичних частинок становить  $0,37 \div 0,50$ ,  $\alpha = 0,429$ .

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

$$[\eta] = 2,5 \cdot \left( \frac{R_a}{r} \right)^{3 \cdot \frac{1}{\alpha}} \quad (5.7)$$

Табл. 5.1

Параметри  $[\eta]$ ,  $\varphi_m$ ,  $R_a$ ,  $N$  рівняння Муни 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 + $TiO_2$			
	$[\eta]$	$\varphi_m$	$R_a \cdot 10^6$ , М	$N \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	$\varphi_m$	$R_a \cdot 10^6$ , 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
9	84,1	0,080	44,1	157,18	99,5	0,070	56,7	282,37
16,2	74,9	0,086	37,1	104,99	88,0	0,075	47,1	183,69
27	71,3	0,089	34,4	88,52	80,1	0,078	40,9	132,41
48,6	64,5	0,092	29,6	62,26	71,2	0,083	34,3	87,86
81	52,9	0,111	22,1	31,32	55,3	0,109	23,5	36,35
145,8	43,9	0,127	16,7	16,41	49,0	0,119	19,7	23,92
243	34,7	0,162	11,7	7,16	38,4	0,157	13,7	10,25
437	25,9	0,251	7,6	2,58	31,6	0,187	10,2	5,18
729	23,2	0,256	6,4	1,75	27,2	0,201	8,2	3,08
1312	17,5	0,409	4,2	0,66	19,6	0,344	5,0	0,98

$D_r$	3,84 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК + $TiO_2$				7,0 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК + $TiO_2$			
	$[\eta]$	$\varphi_m$	$R_a \cdot 10^6$ , М	$N \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	$\varphi_m$	$R_a \cdot 10^6$ , 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
9	127,9	0,055	81,8	664,88	132,5	0,055	86,9	764,96
16,2	108,9	0,062	64,9	387,11	122,1	0,055	76,9	576,12
27	89,4	0,077	48,3	194,19	111,2	0,059	66,9	416,37
48,6	72,5	0,096	35,3	93,54	94,1	0,063	52,1	232,23
81	57,5	0,124	25,0	41,87	81,8	0,074	42,2	142,48
145,8	51,8	0,154	21,3	28,96	71,3	0,079	34,4	88,30
243	42,8	0,180	16,1	14,99	61,4	0,088	27,5	52,36
437	33,1	0,219	10,9	6,07	48,2	0,112	19,2	22,54
729	28,9	0,238	8,9	3,81	37,7	0,154	13,3	9,55
1312	23,6	0,286	6,6	1,89	28,9	0,216	8,9	3,82

Як можна бачити з даних табл. 5.1, 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 (первинний агрегат, кластер), що складається із первинних частинок [119]. Такий надагрегат є лабільним індивідуальним утворенням, яке у разі підвищення швидкості деформації руйнується з утворенням більш щільних агрегатів, але вже менших розмірів.

Одним із можливих механізмів ущільнення агрегатів частинок за умов динамічного впливу виступає ефект так званої інерційної коагуляції, ймовірність якої з мірою підвищення швидкості деформації або відносної швидкості переміщення частинок зростає. Очевидно, неабияку важливу роль при цьому відіграє також ефект взаємного зчеплення частинок у потоці, спричинений стисненістю взаємного переміщення частинок при збільшенні їх концентрації в системі.

### 5.2.2 Комірчаста модель структури

Встановлення закономірностей утворення просторової структури і регулювання властивостей дисперсій є одним із важливих завдань сучасної фізико-хімічної механіки. Одним з розповсюджених методів, що застосовують для вивчення структури дисперсних систем, є реологія [120].

Нами було досліджено залежність в'язкості дисперсій титан (IV) оксиду у бінарних сумішах однойменно заряджених низькомолекулярної аніоногенної поверхнево-активної речовини – натрій лауретсульфату (ЛСН) та високомолекулярного аніоногенного поліелектроліту – поліметакрилової кислоти (ПМАК) від прикладеної напруги зсуву. Реологічні дослідження проводили на ротатійному віскозиметрі Rheotest-2.1. Об'ємний вміст дисперсної фази варіювали в межах  $0,087 \div 0,197$ ; швидкість деформації –  $3 \div 1312 \text{ c}^{-1}$ , температура

дослідження  $25 \pm 0,1$  °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. 5.2. 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.

Відносну в'язкість  $\eta_r$  дисперсій (тобто відношення в'язкості дисперсної фази до дисперсійного середовища) запишемо в наступному вигляді:

$$\eta_r = 1 + 2 \cdot \psi \cdot \exp\left\{\frac{D}{P}\right\} \quad (5.8)$$

де  $P$  – напруга зсуву у випадку течіння дисперсії в динамічних умовах;  $\psi$  – об'ємний параметр системи;  $D$  – структурно-силовий параметр системи.

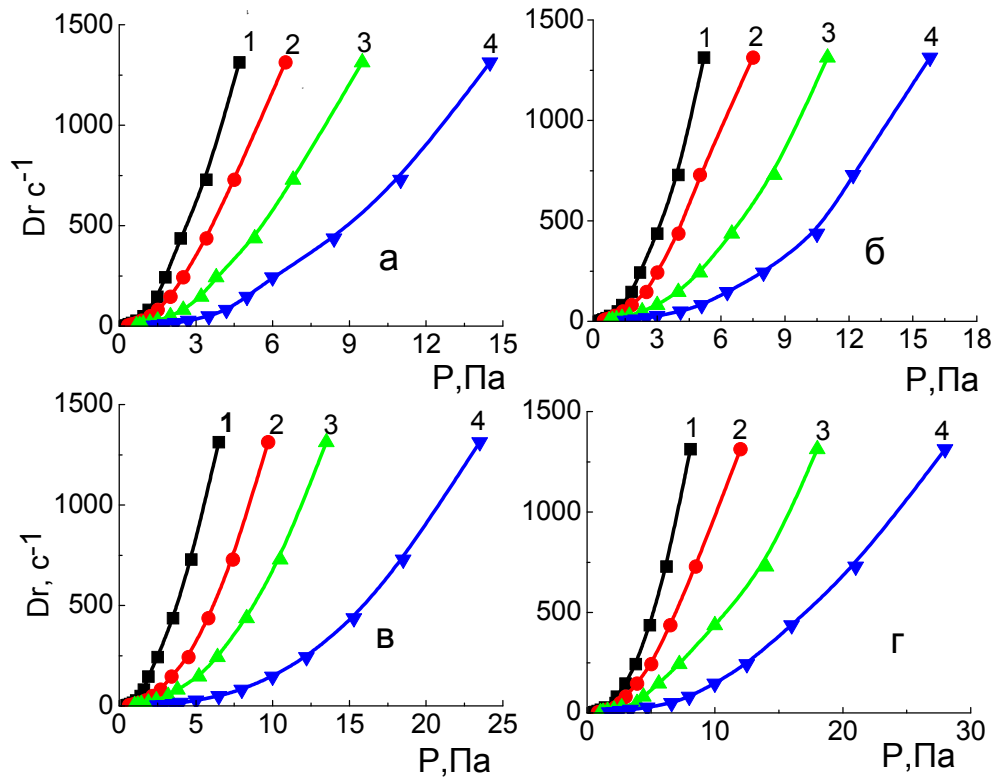


Рис. 5.2 – Криві течіння дисперсій титан (IV) оксиду в бінарних водних розчинах ЛСН-ПМАК за вмісту ЛСН, ммоль/л: а) 0; б) 0,40; в) 3,84; г) 7,0 при об'ємних наповненнях системи  $\varphi$ : 1) 0,087; 2) 0,125; 3) 0,160; 4) 0,192.

Об'ємний параметр системи  $\psi$  враховує зменшення об'єму дисперсійного середовища за рахунок підвищення вмісту твердої фази.  $\psi$  визначається за відношенням кількості місць  $N_s$  зайнятих дисперсними частинками до кількості вільних місць  $N_0 - N_s$  в системі:

$$\psi = \frac{N_s}{N_0 - N_s} \quad (5.9)$$

де  $N_0$  – загальна кількість місць в комірчастій моделі системи, що можуть бути зайняті частинками.

Об'ємна доля твердої фази в даному випадку визначається відношенням місць комірчастої моделі, зайнятих частинками дисперсної фази  $N_s$  до загальної кількості можливих місць  $N_0$ . Значення  $N_s$  і  $N_0$  визначають із виразів:

$$N_s = \frac{3 \cdot \varphi}{4 \cdot \pi \cdot r^3} \quad (5.10)$$

$$N_0 = \frac{3 \cdot \varphi_{\max}}{4 \cdot \pi \cdot \left(r + \frac{\delta}{2}\right)^3} \quad (5.11)$$

де  $\varphi_{\max}$  – максимально можливе об'ємне наповнення системи (для сферичних частинок  $\varphi_{\max} = 0,52 \div 0,74$  в залежності від координаційного числа комірки) [121, 122].

Взаємодію між частинками виражають через структурно-силовий параметр  $D$ , що залежить від координаційного числа  $K$  частинок у дисперсній системі, кратності розірваних зв'язків  $k$  між частинками під час течіння дисперсії, роботи  $A$ , котра виконується в результаті переміщення частинки на одиницю довжини зсуву (тобто ця робота чисельно рівна силі зчеплення  $F$  в одиничному контакті) та площі  $S$ , що припадає на одну дисперсну частинку у площині зсуву:

$$D = \frac{K \cdot k \cdot A}{S} \quad (5.12)$$

За відсутності взаємодії між частинками, коли  $D = 0$  і за відносно малих об'ємних наповнень системи рівняння (5.8) перепишемо у вигляді:

$$\eta_r = 1 + 2,7 \cdot \varphi \quad (5.13)$$

яке схоже із рівнянням Ейнштейна:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot \varphi \quad (5.14)$$

Подання рівняння (5.8) у вигляді

$$\ln(\eta_r - 1) = \ln(2 \cdot \varphi) + \frac{D}{P} \quad (5.15)$$

дає прямолінійну залежність в координатах  $\ln(\eta_r - 1) - \frac{1}{P}$ . Це дає можливість оцінити об'ємний та структурно-силовий параметри системи. Результати наведено на рис. 5.3 і в табл. 5.2.

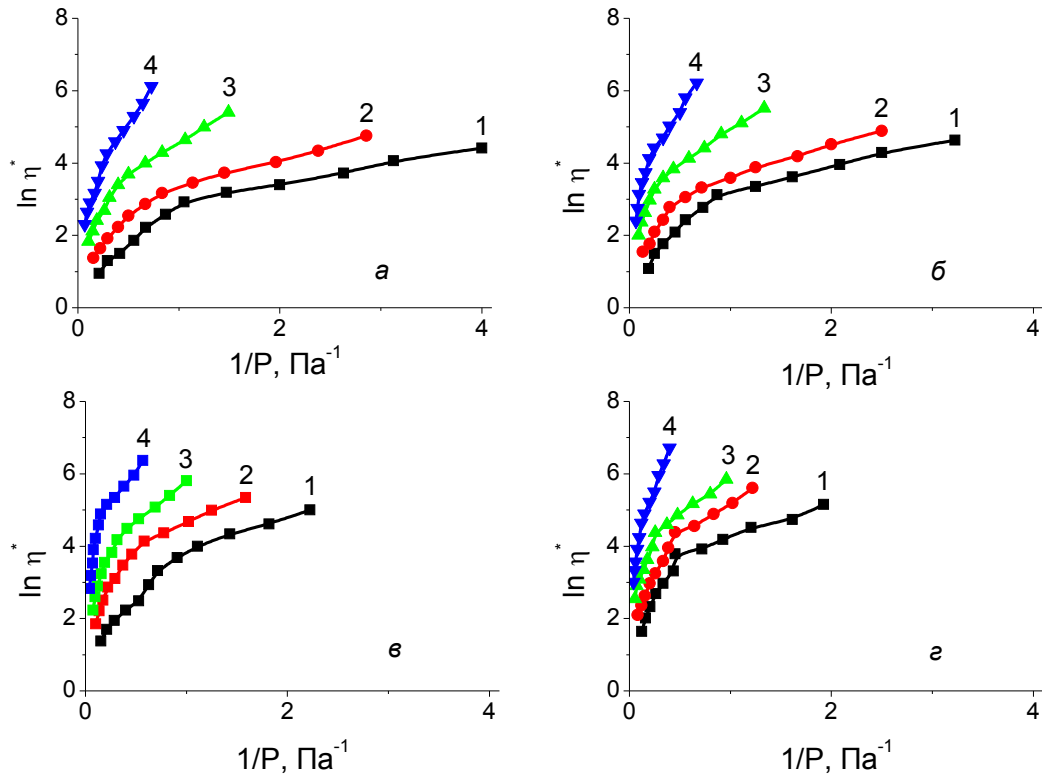


Рис. 5.3 – Залежність  $\ln \eta^*$  (логарифму питомої в'язкості) від  $\frac{1}{P}$  дисперсій  $TiO_2$  в

бінарних водних розчинах ЛСН-ПМАК за вмісту ЛСН, ммоль/л:

а) 0; б) 0,4; в) 3,84; г) 7,0 при різних об'ємних наповненнях  $\varphi$  системи:

1) 0,087; 2) 0,125; 3) 0,160; 4) 0,192.

Із поданих на рис. 5.3 даних бачимо, що для всіх дисперсій титан (IV) оксиду чітко простежуються дві лінійні ділянки, котрі визначаються своїми значеннями об'ємного та структурно-силового параметрів. При малих напругах зсуву найбільш очевидно, що під час течіння агрегати частинок не руйнуються і мають між собою мало контактів у площині зсуву і тому структурно-силовий параметр  $D_1$  в цій області набуває невеликих значень (табл. 5.2).

У разі досягнення певного значення напруги зсуву  $P_m$  агрегати частинок руйнуються і тому змінюється характер течіння дисперсії внаслідок збільшення кількості контактів між частинками. В таких умовах структурно-силовий параметр  $D_2$  (друга ділянка) значно зростає порівняно з  $D_1$  (перша ділянка),

набуваючи значень в 2-6 разів більших (табл. 5.2).

Табл. 5.2

Реологічні параметри дисперсій  $TiO_2$  в бінарних водних розчинах ЛСН-ПМАК.

$\varphi$	$\psi_1$	$\psi_2$	$D_1$	$D_2$	$\left(\frac{N_s}{N_0}\right)_1$	$\left(\frac{N_s}{N_0}\right)_2$	$P_m$
0 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК							
0,087	5,52	0,87	0,50	2,31	0,84	0,46	0,97
0,125	5,86	1,36	0,80	2,92	0,85	0,57	1,45
0,160	8,62	2,11	1,71	4,73	0,89	0,67	2,15
0,197	10,73	2,97	4,08	8,75	0,91	0,74	3,63
0,4 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК							
0,087	6,43	1,04	0,66	2,82	0,86	0,51	1,19
0,125	7,03	1,51	0,92	3,75	0,87	0,60	1,84
0,160	9,91	2,43	1,92	6,39	0,90	0,70	3,18
0,197	13,29	2,96	4,39	12,43	0,93	0,74	5,34
3,84 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК							
0,087	7,50	1,29	1,06	3,20	0,88	0,56	1,21
0,125	13,38	2,32	1,33	5,14	0,93	0,69	2,17
0,160	16,64	3,30	2,29	7,63	0,94	0,76	3,30
0,197	24,40	4,85	3,38	18,08	0,96	0,82	6,92
7,0 ммоль/л ЛСН + 55 ммоль/л ПМАК							
0,087	13,94	1,47	0,92	5,64	0,93	0,59	2,10
0,125	17,82	2,68	1,61	5,94	0,94	0,72	2,28
0,160	23,58	4,57	2,05	8,13	0,95	0,82	3,70
0,197	25,80	5,13	7,43	19,42	0,96	0,83	8,33

Залежність частки зайнятих місць від об'ємного вмісту твердої фази у всіх досліджуваних дисперсіях на обох ділянках мають лінійний характер (рис. 5.4). Екстраполяція прямих до значення 1 дає можливість експериментально визначити максимальне реальне об'ємне наповнення системи. Знайдені значення об'ємних

наповнень як для незруйнованої так і для зруйнованої структур є однаковими і становлять  $0,24 \div 0,29$ .

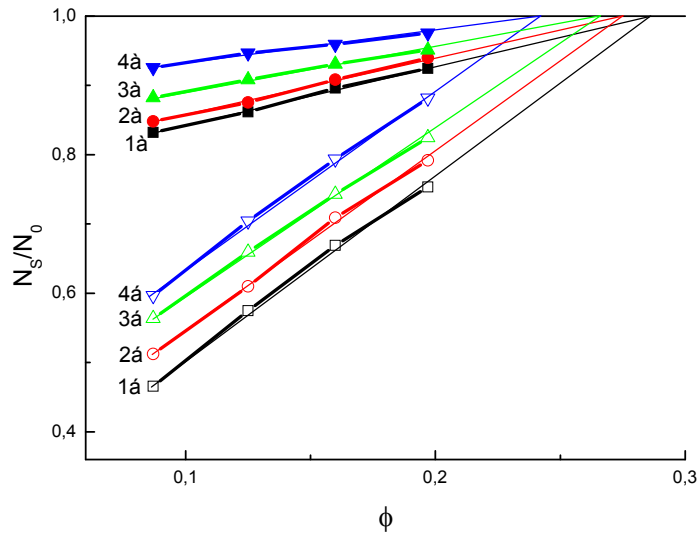


Рис. 5.4 – Залежність частки зайнятих місць  $\frac{N_s}{N_0}$  від об'ємного вмісту  $\phi$  твердої фази для незруйнованої (а) та зруйнованої (б) структур у бінарних водних сумішах ЛСН-ПМАК за різного вмісту ЛСН, ммоль/л:  
1) 0; 2) 0,40; 3) 3,84; 4) 7,0.

На основі вивчення закономірностей формування просторової структури та реологічних властивостей дисперсій  $TiO_2$  методом реологічної поведінки встановлено ряд цікавих закономірностей.

1) Аналіз отриманих результатів з використанням рівняння Муні свідчить про значну перебудову структури досліджених дисперсних систем за умов динамічного впливу. Підвищення швидкості деформації супроводжується інтенсивним руйнуванням структурної сітки, значним пониженням ефективних розмірів кінетичних одиниць (агрегатів). Значення  $\phi_m$ , яке відповідає формуванню високорозвиненої просторової структури за динамічних умов, проявляє явно виражену залежність від швидкості деформації.

2) Реологічна поведінка реальних дисперсій визначається наявністю

дисперсної структури в впливом на параметри цієї структури двох чинників, а саме: зменшення відносного об'єму дисперсійного середовища зі збільшенням концентрації дисперсних частинок і явно виражених ефектів міжчастинкової взаємодії. Залежність швидкості деформації від напруги зсуву на кривих течії досліджених суспензій ЛСН+ПМАК+ $TiO_2$  мають вигляд, характерний для псевдопластичних тіл. Оцінено граничну напругу зсуву, яка характеризує руйнування агрегатів частинок, що становить 0,98-8,33 Па.

3) Визначено значення максимального реального об'ємного наповнення для зруйнованої і незруйнованої структур, яке складає 0,24-0,29.

## 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 нанокompозитних матеріалів.

2. Показано, що електростатична взаємодія позитивно заряджених молекул катіонної ПАР N-алкіл-1,3-пропільдіаміну (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 нанокompatитів на їхній основі, які можна використовувати для виготовлення чутливих елементів та сенсорів моніторингу довкілля, гібридних сонячних комірок, електрохромних дисплеїв тощо.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Taylor D. F. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface / D. J. F. Taylor, R. K. Thomas, J. Penfold // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 132. – P. 69-110.
2. Christopher G. Bell. A theoretical analysis of the surface tension profiles of strongly interacting polymer-surfactant systems / G. Bell Christopher, J. W. Breward Christopher, D. Howell Peter, Penfold Jeffery, Robert K. Thomas // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 350. – P. 486-493.
3. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберн (и др.) – М.: Бином Лаборатория знаний. – 2007. – 528с.
4. Jose Manuel del Rio, Malkolm N. Jones. Thermodynamics of the hydrophobic effect // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – P. 1200-1211.
5. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. – М: Знание, 1976. – 64с.
6. Тугай А. В. Закономерности ассоциации полиметакриловой кислоты с бензетоний хлоридом в водных растворах / А. В. Тугай, В. П. Загордонский // *Журн. физ. химии*. – 2006. – Т. 80, №6. – С. 1039-1045.
7. Yoshida K. Complex formation between polyacrylic acid and anionic/nonionic mixed micelles: effect of pH on electrostatic interaction and hydrogen bonding / K. Yoshida, P. Dubin // *Colloids Surf. A*. – 1999. – V. 147. – P. 161-167.
8. Somasundaran P. Role of conformation and orientation of surfactants and polymers in controlling flocculation and dispersion of aqueous and non-aqueous suspensions / P. Somasundaran, X. Yu. Krishnakumar // *Colloids Surf. A*. – 1998. – V. 133. – P. 125-133.
9. Piculell L. Mixed solutions of surfactant and hydrophobically modified polymer / L. Piculell, K. Thuresson, B. Lindman // *Polym. Adv. Technol*. – 2001. – Vol. 12. – P. 44-69.
10. Voisin D. Flocculation in mixtures of cationic polyelectrolytes and anionic

- surfactants / D. Voisin, B. Vincent // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 106. – P. 1-22.
11. Mizusaki M. Fluorescence quenching studies of the interaction of a pyrene-labeled polyelectrolyte with quencher-carrying oppositely charged micelles / M. Mizusaki, Y. Morishima, K. Yoshida [et al.] // *Langmuir.* – 1997. – V. 13, № 26. – P. 6941-6946.
  12. Somasundaran P. Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interface / P. Somasundaran, L. Huang // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 88. – P. 179-208.
  13. Smith-Palmer T. Competitive interaction of dextran sulfate with positively charged particles and polymers / T. Smith-Palmer, R. Pelton // *Colloids Surf. A.* – 2001. – Vol. 181. – P. 171-181.
  14. Tomašić V. Interaction in mixed cationic surfactants and dextran sulfate aqueous solutions / V. Tomašić, A. Tomašić, I. Šmit [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 285. – P. 342-350.
  15. Nagarajan R. Polymer-surfactant interactions / Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, 161 Fenske Laboratory, University Park, PA 16802 USA // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2001. – Vol. 168. – P. 1-18.
  16. Baranovsky V. Yu. Complexation of poly(methacrylic acid) with poly(ethylene glycol) nonionic surfactants in aqueous solutions / V. Yu. Baranovsky, S. Shenkov, G. Borisov // *Eur. Polym. J.* – 1993. – Vol. 29. – No 8. – P. 1137-1142.
  17. López-Esparza R. Interaction between poly(ethylene glycol) and two surfactants investigated by diffusion coefficient measurements / R. López-Esparza, M.-A. Guadeau-Boudeville, Y. Gambin, C. Rodriguez-Beas, A. Maldonado, W. Urbach // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2006. – Vol. 300. – P. 105-110.
  18. Schillen K. Mixed micelles of PEO–PPO–PEO triblock copolymer (C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>) in water. A dynamic and static light scattering study / K. Schillen, J. Jansson, D Löff [et al] // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112, № 18. – P. 5551–5562.
  19. Molecular Mobility in Micellar Complexes of a Nonionic Surfactant and the

- Poly(acrylic acid) – Based Hydrogel / V. Yu. Baranovsky, V. Ganev, I. I. Barashkova, [et al] // *Colloid Journal*. – 2011. – Vol. 73. – No 1. – P. 6–11.
20. The aggregation of nonionic surfactants in the presence of poly(methacrylic acid) / D. F. Anghel, S. Saito, A. Baran, [et al] // *Colloid Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 285. – P. 771-779.
21. Tugay A. V. Polymer-Surfactant Interaction and Physico-Chemical Properties of Polymethacrylic Acid - Triton X-100 and Polymethacrylic Acid - Polyethyleneoxide Aqueous Systems / A. V. Tugay, V. P. Zakordonskiy, M. M. Soltys // *Polish J. Chem.* – 2006. – Vol. 80. – P. 957–974.
22. Saito S. Properties of Nonionic Surfactant - Polymethacrylic Acid Complexes: Comparison with the Polyacrylic Acid Complexes / Shuji Saito // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1994. – Vol. 165. – P. 505-511.
23. Сачко А. В. Механизм молекулярной ассоциации в водных растворах полиметакриловой кислоты и додецилбензолсульфоната натрия по данным флуорометрии / А. В. Сачко, В. П. Закордонский, А. С. Волошиновский // *Журнал физической химии*. – 2013. – Том 87, № 3. – С. 427-433.
24. Сачко А. В. Механизм взаимодействия полиметакриловой кислоты с додецилбензолсульфонатом натрия в водных растворах / А. В. Сачко, В. П. Закордонский, А. С. Волошиновский [и др.] // *Журн. физ. химии*. – 2009. – Т. 83, № 7. – С. 1211-1219.
25. La Mesa C. Polymer-surfactant and protein-surfactant interactions / C. La Mesa // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 286. – № 1. – P. 148–157.
26. The effects of the addition of the polyelectrolyte, poly(ethyleneimine), on the adsorption of mixed surfactants of sodium dodecylsulfate and dodecyldimethylaminoacetate at the air-water interface / X. L. Zhang, D. J. F. Taylor, R. K. Thomas, J. Penfold // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 356. – P. 647 – 655.
27. Шаповал Й. М. Міжмолекулярні взаємодії поліакриламід у та лауретсульфату натрію у водних розчинах / Й. М. Шаповал, І. П. Палюжин, К. М. Бура, Л. І. Палюжин, Й. Й. Ятчишин // *Національний університет*

- “Львівська політехніка”, Lviv Polytechnic National University Institutional Repository <http://ena.lp.edu.ua>.
28. Mészáros Róbert. Effect of Polymer Molecular Weight on the Polymer/Surfactant Interaction / Róbert Mészáros, Imre Varga, Tibor Gilányi // *J. Phys. Chem. B.* – 2005., 109(28). – P. 13538-13544.
  29. Cavasino F. P. Interactions of tetradecyldimethylaminoxide with polyacrylic and polymethacrylic acids in aqueous solution / F. P. Cavasino, H. Hofmann, C. Sbriziolo, M. L. Turco Liveri // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 183-185. – 2001. – P. 689-697.
  30. Katona Jaroslav M. Tensiometric investigation of the interaction and phase separation in a polymer mixture - ionic surfactant ternary system / Jaroslav M. Katona, Verica J. Sovilj, Lidija B. Petrovič, Nenad Z. Musič // *J. Serb. Chem. Soc.* 75(6) 823-831 (2010).
  31. Kapitsky Y. Modular biodegradable biomaterials from surfactant and polyelectrolyte mixtures / Y. Kapitsky, T. Zahir, M. Shoichet // *Biomacromol.* – 2008. – Vol. 9, № 1. – P. 166–174.
  32. Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. A review. / Dominique Langevin // *Advances in Colloid and Interface Science.* 147-148 (2009) 170-177.
  33. Bakshi M. Association behavior of poly(ethylene oxide) – poly(propylene oxide) – poly(ethylene oxide) block copolymers with cationic surfactants in aqueous solution / M. Bakshi, S. Sahar, T. Yashimura [et al] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 278, № 1. – P. 224–233.
  34. Anis A. Ansari. Interaction of Oppositely Charged Polymer-Surfactant System Based on Surface Tension Measurements / Ansari Anis A., M. Kamil, Kabir-und-Din // *Journal of Petroleum Science Research (JPSR) Volume 2 Issue 1. January 2013.*
  35. Одинцова О. И. Синтетические полиэлектролиты и особенности их взаимодействия с поверхностно-активными веществами. / О. И. Одинцова // *Химия и химическая технология.* – 2009. – Т. 52. – Вып. 8. – С. 3 – 11.

36. Johnson R. A. Modeling self-assembly of surfactants at solid-liquid interfaces. II. hydrophilic surfaces. / R. A. Johnson. R. Nagarajan // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 167 (2000) 37-46.
37. Zhang R. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces / R. Zhang, P. Somasundaran // *Advances in Colloid and Interface Science* 123-126 (2006) 213-229.
38. Федущинская Л. Б. Стабилизация дисперсий ионогенными полимерами./ Л. Б. Федущинская, В. Д. Гаврылив, Г.Я. Лущик и др. // *Укр. хим. журн.* – 1986. – Т. 52. – С. 1018-1020.
39. Masuda H. *Powder Technology Handbook* / H. Masuda, K. Higashitani, H. Yoshida. – N. Y.: CRC Press, 2006. – 634p.
40. Закордонський В. Міжмолекулярна взаємодія й агрегативна стійкість діоксиду титану в змішаних розчинах поліметакрилової кислоти та додецилбензенсульфонату натрію / В. Закордонський А. Сачко, М. Солтис, Н. Сеньків, Т. Голод // *Вісник Львівського університету. Сер. хім.* – 2012. – Вип. 53. – С. 276-284.
41. Яремко З. Формування просторової структури осадів суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин / З. Яремко, Л. Федущинська, О. Бурка та ін. // *Вісник Львівського університету. Сер. хім.* – 2014. – Вип. 55. – Ч. 2. – С. 486-493.
42. Jerman V. Fluorimetric and Potentiometric Study of the Conformational Transition of Isotactic and Atactic Poly(methacrylic Acid) in Mixed Solvents / V. Jerman, K. Kogej // *Acta Chim. Slov.* – 2006. – Vol. 53. – P. 264-273.
43. *Справочник по физической химии полимеров: в 3 т.* / АН УССР. Ин-т химии высокомогл. соед. – К., 1985. – 588с.
44. Я. Г. Горощенко. *Химия титана.* Наукова думка, К., 1, 416с. (1970).
45. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Cause. Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B*, 47(18), pp. 11717-11724 (1993).
46. J. K. Burdett, T. Hughbands, G. J. Miller, J. W. Richarddson, J. V. Smith. Structural-electronic relationship of the rutile and anatase polymorphs on titanium

- dioxide at 15 and 295 K // *J. Amer. Chem. Soc.* 109 (17), pp. 3639-3646 (1987).
47. Практикум по коллоидной химии / Баранова В. И., Библик Е. Е., Кожевникова Н. М. [и др.] / под. ред. И. С. Лаврова – М. : Высшая школа, 1983. – 216с.
  48. Нестеров А. Е. Справочник по физической химии полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. – К. : Наукова думка, 1984. – 374с.
  49. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов – Л.: Химия, 1974. – 280с.
  50. Фролов Ю. С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – М.: Химия, 1986. – 63с.
  51. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х частях. Ч. 1. М.: «Мир», 1983, С. 56-63.
  52. Ходаков Т. С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Т. С. Ходаков, Ю. П. Юдкин. – М. : Химия, 1981. – 192с.
  53. Инструкция до реотеста, 1985. – 54с.
  54. Seah M. P. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. – Chinchester: Willey, 1990. – 202p.
  55. Духин С. С., Дерягин В. В. Электрофорез. – М.: Наука, 1976. – 328с.
  56. SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 2005.
  57. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге / под науч. ред. Л. П. Зайченко – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 240с.
  58. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Митчел / пер. с англ. М.: Мир, 1980. – 598с.
  59. Goodwin J. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers / J. Goodwin – Chichester: John Willy & Sons Ltd., 2009. – 388p.
  60. Tadros T. F. Applied Surfactants: Principles and Applications / T. F. Tadros – N. Y : Wiley-VCH, 2005. – 634p.

61. Yaremko Z. M. Intermolecular interactions of polymethacrylic acid with N-alkyl-1,3-propanediyamine in aqueous solutions / Z. M. Yaremko, O. A. Burka, L. B. Fedushynskaya [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 86, №2. – P. 223-228.
62. Liu J. Salt effect on the complex formation between 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide and sodium carboxymethylcellulose in aqueous solution / J. Liu, L. Zheng, D. Sun [et al.] // Colloids Surfaces A. – 2010. Vol. 358, № 1-3. – P. 93-100.
63. Bukov A. G. Impact of surfactant chain length on dynamic surface properties of alkyltrimethylammonium bromide/polyacrylic acid solutions / A. G. Bukov, S. Y. Lin, G. Logio [et al.] // Colloids Surfaces A: Physicoch. Eng. Asp. – 2010. – Vol. 354, № 1-3. – P. 382-389.
64. Mezei A. The impact on electrolyte on the aggregation of the complexes of hyperbranched poly(ethylenimide) and sodiumdodecyl sulfate / A. Mezei, A. Abrahám, K. Pojjak [et al] // Langmuir. – 2009. – Vol. 25, № 1-3. – P. 7304-7312.
65. Guillot S. Ordered structures in carboxymethylcellulose – cationic surfactants – copper ions precipitated phases: in situ formation of copper nanoparticles / S. Guillot, A. Chemelli, S. Bhattacharyya [et al] // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113, № 1. – P. 15-23.
66. Yaremko Z. M. Hydrophobic interactions between polymethacrylic acid and sodium laureth sulfate in aqueous solutions / Z. M. Yaremko, L. B. Fedushinskaya, O. A. Burka [et al.] // Russian journal of Physical Chemistry. – 2014. – Vol. 88, № 9. – P. 1510-1513.
67. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шенфельд – М.: Химия, 1982. – 752 с.
68. Yaremko Z. M. Intermolecular interactions of polymethacrylic acid with nonylphenoxy poly(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.

69. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – Санкт-Петербург.: Химия. – 1992. – 280 с.
70. Rosen M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena, Third Edition / M. J. Rosen. – Wiley Interscience, New Jersey, USA. – 2004. – 444 p.
71. Rosen. M. J. Relationship of Structure to Properties in Surfactants: Efficiency in Surface or Interfacial Tension Reduction / M. J. Rosen // J. of Am. Chem. Soc. – 1974. – Vol. – 51. P. 461–465.
72. Szymczyk K. The adsorption at solution-air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants / K. Szymczyk, B. Janczuk // Colloid and Surfaces A. – 2007. – Vol. 293. – P. 39–50.
73. Rosen M. J. Standard free energies of adsorption of surfactants at the aqueous solution/air interface from surface tension data in the vicinity of the critical micelle concentration / M. J. Rosen, S. Aronson // J. Colloid. Interface Sci.– 1981. – Vol. 3, Issue 3. – P. 201–208.
74. Jost F. Synergism in binary surfactant mixture / F. Jost, Y. Leiter, M.J. Schwuger // Colloid and Polymer Sci. – 1988. – Vol. 266. – P. 554–561.
75. Hua X. Y. Synergism in binary mixtures of surfactants. 1. Theoretical analysis / X. Y. Hua, M. J. Rosen // J. Colloid Interface Sci. – 1982. – Vol. 90. – P. 212–219.
76. Zhu B. Y. Synergism in Binary Mixtures of Surfactants: IV. Effectiveness of surface Tension Reduction /B. Y. Zhu, M. J. Rosen // J. Colloid Interface Sci. – 1984. – Vol. 99, № 2. – P. 435–442.
77. Rosen M. J. Synergism in Binary Mixtures of Surfactants. 10. Negative Synergism in Surface Tension Reduction Effectiveness / M. J. Rosen, Zhen Huo Zhu // J. Colloid Interface Sci. – 1989. – Vol. 133, № 2. – P. 473–478.
78. Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactant in aqueous solutions. A review / D. Langevin // Adv. in Colloid Interface Sci. – 2009. – Vol. 147–148. –P. 170–177.
79. Shiau B. J. Precipitation of mixtures of anionic and cationic surfactants. Effect of added anionic surfactants / B. J. Shiau, J. H. Harwell, J. F. Scamehorr // J. Colloid

- Interface Sci. – 1994. – Vol. 162. – P. 332–345.
80. Goddard E. D. Polymer-surfactant interaction. Part II. Polymer and Surfactant of opposite charge / E. D. Goddard // Colloid and Surfaces A. – 1986. – Vol. 19, Issue 2–3. – P. 301–329.
81. Федущинська Л.Б. Вплив рН та іонної сили на асоціативні процеси у водних розчинах ПАР / Л.Б. Федущинська, З.М. Яремко, О.А. Бурка, М.М. Солтис // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 4. – С. 157-160.
82. Голикова Е.В. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  / Е. В. Голикова, О. М. Рогоза, Д. М. Щелкунов [и др.] // Коллоидн. журн. – 1995. – Т. 57, № 1. – С. 25–29.
83. Голикова Е. В. О корреляции агрегативной устойчивости и интегральных электроповерхностных характеристик дисперсий оксидов / Е. В. Голикова, Ю. М. Чернобережский, О. М. Йогансон // Коллоидн. журн. – 2000. – Т. 62, № 5. – С. 596–605.
84. Яремко З. М. Редиспергирование высокодисперсного порошка диоксида титана в водной среде / З. М. Яремко, Д. М. Никипанчук, Л. Б. Федущинская [и др.] // Коллоидн. журн. – 2001. Т. 63. № 2. – С. 280–285.
85. Бурка О. Особливості впливу бінарних сумішей ПАР на стабільність водних суспензій діоксиду титану/ О. Бурка, Л. Федущинська, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 305-311.
86. Яремко З. М. Моделювання топологічної структури дисперсних частинок / З. М. Яремко, Л. Б. Федущинська, І. А. Мороз / Вісник Львівського університету. Сер. хім. – 2004. – Вип. 44.– С. 233–238.
87. Бурка О. Агрегативно–седиментаційна стійкість суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти і поверхнево–активних речовин / О. Бурка, Л. Федущинська, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 400–407.
88. Yaremko Z. M. Redispersion of metal carbonate powders in dispersive media of various nature / Z. M Yaremko, I. A. Moroz // Colloids and Surfaces A. – 2008. – Vol. 317, N 1–3. – P. 186–193.

89. Дерягин Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
90. Чураев Н. В. Поверхностные силы в наноструктурах / Н. В. Чураев // Коллоидно-химические основы нанонауки / под ред. А. П. Шпака и З. Р. Ульберг. – К. : Академперіодика, 2005. – С. 19–43.
91. Schenkel I.H., Kitchener I.A. A Test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek Theory with a colloidal Suspension // Trans. Faraday Soc. – 1960. – Vol. 56, № 1. – P. 161-173.
92. Духин С.С., Дерягин Б.В., Семенихин Н.М. Взаимодействие двух идентичных сферических частиц на больших расстояниях // Докл. АН. СССР. – 1970. – Т. 192, № 2. – С. 357-360.
93. Visser I. On Hamaker constants: a comparison between Hamaker constants and Lifshitz-Vander Waals constants // Adv. Colloid Interface Sci – 1972. – Vol. 3. – P. 331-363.
94. Бурка О. А. Асоціативні взаємодії поліметакрилової кислоти з аніонною поверхнево-активною речовиною у водних розчинах / О. А. Бурка, З. М. Яремко, Л. Б. Федущинська [та ін.] // Вісник Львівського університету. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 374–381.
95. Xu B.-X. Particle packing and the mean theory / B.-X. Xu, Y Gao, M Z. Wang // Physics Letters A. – 2013. – Vol. 377. № 3–4. – P. 145–147.
96. Kwan A. K. H. A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect / A. K. H. Kwan, K. W. Chan, V. Wong // Powder Technology. – 2013. – Vol. 237. – P.172–179.
97. Bertei A. Percolating behavior of sintered random packings of spheres / A. Bertei, H.-W. Choi, J. G. Pharoah [et al.] // Powder Technology. – 2012. – Vol. 231. – P. 44–53.
98. Sobolev K. The simulation of particulate materials packing using a particle suspension model / K. Sobolev, A. Amirjanov // Advanced Powder Technology. – 2007. – Vol. 18. № 3.– P. 261–271.
99. Shen S. Characterize packing of aggregate particles for paving materials: Particle

- size impact / S. Shen, H. Yu // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25, № 3. – P. 1362–1368.
100. Meng L. Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders / L. Meng, P. Lu, S. Li [et al.] // *Powder Technology*. – 2012. – Vol. 228. – P. 284–294.
101. Meng L. Effect of vibration condition and inter-particle frictions on the packing of uniform spheres / L. Meng, P. Lu, S. Li [et al.] // *Powder Technology*. – 2008. – Vol. 188, № 2. – P. 102–109.
102. Yang R. Y. Pore structure of the packing of fine particles / R. Y. Yang, R. P. Zou, A. B. Yu [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 299, № 2. – P. 719–725.
103. Farr R. S. Random close packing fractions of lognormal distributions of hard spheres / R. S. Farr // *Powder Technology*. – 2013. – Vol. 245. – P. 28–34.
104. Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 382 с.
105. Яремко З. Формування просторової структури осадів суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин / Л. Федущинська, О. Бурка, Р. Петришин, М. Солтис // *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2014. – Вип. 55. – Ч. 2. – С. 486–493.
106. Петришин Р. С. Влияние pH среды и поверхностно-активных веществ на дзета-потенциал и агрегативную устойчивость суспензий диоксида титана / Р. С. Петришин, З. М. Яремко, М. Н. Солтыс // *Коллоидн. журнал.* – 2010. – Т. 72, № 4. – С. 512–517.
107. Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев. – М.: изд. Дом «Интеллект», 2013. – 232 с.
108. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев М. – 1988. – 256 с.
109. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев – М.: Химия. 1980. – 320 с.

110. Урьев Н. Б. Динамика структурированных дисперсных систем / Н. Б. Урьев // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60, № 3. – С. 662-683.
111. Vold M. J. Computer simulation of floc formation in a colloid suspension / M. J. Vold // J. Colloid Sci. – 1963. – V.18. – P. 684-695.
112. Sato T. Rheology of suspensions / T. Sato // J. Coating Technology. – 1995. – V. 67, № 847. – P. 68– 79.
113. Урьев Н. Б. Компьютерное моделирование процесса формирования коагуляционных структур в статических и динамических условиях / Н. Б. Урьев, А. В. Черемисов, А. Ю. Ткачев // Коллоид. журн. – 1999. – Т. 61, № 3. – С. 413– 417.
114. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles / M. Mooney // J. Colloid Sci. – 1951. – V. 6. – P. 162– 170.
115. Eilers H. (1941) Die viskositat von emulsionen hochviskoser stoffe funktion der konzentration, Kolloid Zh., 97, 313.
116. Smith T. L., Bruce C. A. The viscosity of concentrated suspensions // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 72. № 1. P. 13-19.
117. Sato T. Effect of particle concentration on physical properties of titanium dioxide suspensions // J. Dispersion Sci. Technology. 1996. Vol. 17. Issue 1. P. 83-96.
118. Равичев Л. В. Исследование вязкости суспензий сферических частиц / Л. В. Равичев, В. Я. Логинов, А. В. Бепалов // Вестник СГТУ. 2012. № 1 (64). Выпуск 2. С. 26-30.
119. Zakordonskiy V. P. Concentration Factor and Rheology of Aqueous Titanium Dioxide Dispersions / V. P. Zakordonskiy, M. N. Soltys // Colloid Journal. – 2014. – Vol. 76, No. 4. – P. 416-424.
120. Яремко З. Структуроутворення та реологія дисперсних систем / З. Яремко, Л. Федущинська // Праці наук. Тов-ва ім. Шевченка. – 2007. – Т. XVII– Хімія і біохімія. – С. 98–109.
121. Федущинська Л. Б. Реологічні властивості суспензій діоксиду титану та міжчастинкові взаємодії в них / Л. Б. Федущинська, О. І. Кукіль, З. М. Яремко [та ін.] // Питання хім. та хім. техн. – 2007. – № 2. – С. 162–166.

122. Smith T. L. Intrinsic viscosity and other rheological properties of flocculated suspensions of nonmagnetic and magnetic ferric oxides / T. L. Smith, C. A. Bruce // J. Colloid Interface Sci. – 1979. – V. 72, № 1. – P. 13– 26.

## ДОДАТОК

*Список публікацій:*

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Федущинська Л.Б. Вплив рН та іонної сили на асоціативні процеси у водних розчинах ПАР / Л.Б. Федущинська, З.М. Яремко, О.А. Бурка, М.М. Солтис // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 4. – С. 157-160.
2. Бурка О. Особливості впливу бінарних сумішей ПАР на стабільність водних суспензій діоксиду титану/ О. Бурка, Л. Федущинська, З. Яремко, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 305-311.
3. Бурка О. Асоціативні взаємодії поліметакрилової кислоти з аніонною поверхнево–активною речовиною у водних розчинах / О. Бурка, З. Яремко, Л. Федущинська, М. Солтис // Вісник Львівського університету. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 374–381.
4. Яремко З.М. Межмолекулярное взаимодействие полиметакриловой кислоты с N–алкил–1,3–пропилдиамином в водных растворах / З.М. Яремко, О.А. Бурка, Л.Б. Федущинская, 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–propanediamines / 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)
5. Яремко З.М. Межмолекулярное взаимодействие полиметакриловой кислоты с нонилфеноксиполи(этокси)этанолом в водных растворах / З.М. Яремко, О.А. Бурка, Л.Б. Федущинская, М.Н. Солтыс // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – № 9. – С. 1517–1522. (Yaremko Z.M. Intermolecular interactions of polymethacrylic acid with nonylphenoxy poly(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)
6. 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.

7. 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)

8. Яремко З. Формування просторової структури осадів суспензій діоксиду титану в бінарних розчинах поліметакрилової кислоти та поверхнево-активних речовин / Л. Федушинська, О. Бурка, Р. Петришин, М. Солтис // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2014.– Вип. 55. – Ч. 2.– С. 486–493.

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:**

1. Асоціативні взаємодії у бінарних розчинах поліметакрилової кислоти – 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. – С. 158. (*стендова доповідь*)

2. Вплив рН та іонної сили на міцелоутворення у розчинах ПАВ. 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. (*стендова доповідь*)

3. 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. (*стендова доповідь*)

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

5. Конформаційні зміни макромолекул поліметакрилової кислоти, адсорбованих на поверхні діоксиду титану. Бурка О. А., Яремко З. М., Федущинська 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. (*стендова доповідь*)

6. 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 4<sup>th</sup> COMPOSITUM conference – Hybrid Nanocomposites and their Applications (September 11–14, 2012 Kyiv – Ukraine). Kyiv, 2012. – P. 127. (*стендова доповідь*)

7. Міжмолекулярні взаємодії у водних бінарних розчинах N-алкіл-1,3-пропандіаміну та поліметакрилової кислоти. Олег Бурка, Михайло Солтис, Зіновій Яремко / Збірник наукових праць: 16-а наукова конференція “Львівські хімічні читання 2017”, Львів, 28-31 травня 2017. Львів, 2017. – С. Ф8. (*стендова доповідь*)

8. 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. (*усна доповідь*)

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

1. 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. Федущинская, О.А. Бурка, М.Н. Солтыс // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 2. – С. 260–263. (Yaremko 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).