

УДК 677.047

Д.С. МАТВЕЙЦОВА, С.А. КАРВАН, О.А. ПАРАСКА
Хмельницький національний університет**ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА АГРЕГАТИВНУ СТІЙКІСТЬ СУСПЕНЗІЇ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК СИЛІЦІЙ ДІОКСИДУ**

У дослідженні виконано оцінку агрегативної стійкості суспензій силіцій діоксиду та концентрації дисперсної фази у водних розчинах під впливом поверхнево-активних речовин різної природи. Наведено пояснення схильності системи до агрегації та деагрегації під час використання колоїдно-хімічного підходу і наведено імовірні механізми стабілізації за рахунок адсорбції поверхнево-активних речовин на поверхні наночастинок. У висновках дано рекомендації щодо кількості поверхнево-активних речовин у суспензії для мінімізації агрегації наночастинок силіцій діоксиду.

Ключові слова: наносуспензія, нанотехнології, агрегація, деагрегація, наночастинки, поверхнево-активні речовини.

D.S. MATVEITSOVA, S.A. KARVAN, O.A. PARASKA
Khmelnitskyi National University**STUDY OF INFLUENCE OF SURFACTANTS ON STABILITY AGGREGATION SUSPENSION BASED NANOPARTICLES SILICON DIOXIDE**

In research assessed the aggregative stability of suspensions silicon dioxide and the concentration of the dispersed phase in aqueous solutions of surfactants of different nature. Explains how the propensity of the system to the aggregation and unaggregation while used colloid-chemical approach and showed the main mechanisms of stabilization by adsorption of surfactants on the surface of nanoparticles. In the conclusions are given recommendations about the number of surfactants in suspension to minimize aggregation of nanoparticles of silicon dioxide.

Keywords: nanosuspension, nanotechnology, aggregation, unaggregation, nanoparticles, surfactants.

Вступ

Наносуспензії – колоїдні розчини, як правило, на основі наночастинок оксидів у водному або органічному розчинниках [1].

Дослідження властивостей систем, які містять наночастинки становить інтерес як з точки зору фундаментальної науки, так і практичного їх застосування у багатьох технологічних процесах. Технологія отримання нанокомпозитів та дослідження їх властивостей є актуальними задачами та викликають підвищений інтерес дослідників до наноматеріалів. Отримання та дослідження наносуспензій являються важливим етапом в створенні композитних матеріалів та наносуспензій, які придатні для використання в текстильній промисловості у вигляді препаратів для кінцевої обробки текстильних матеріалів.

Під час отримання наносуспензій їх стабільність досягається за умови, що дисперсна фаза складається переважно з індивідуальних первинних частинок; як правило, це досягається шляхом використання висококонцентрованих суспензій. У суспензіях, де дисперсною фазою виступає SiO_2 , а дисперсним середовищем – вода, можливі зміни на усіх рівнях структурної ієрархії внаслідок декількох процесів [2]: незначного і достатньо повільного розчинення поверхневого шару силіцій діоксиду; швидкої дисоціації гідроксильних груп при рН вище точки нульового заряду, що обумовлює електростатичне відштовхування; утворення подвійного електричного шару; структурування граничного шару води; формулювання сітки водородних зв'язків між частинками з участю молекул води; броунівського руху частинок; кінетичної та седиментаційної агрегації.

Згідно з вихідними характеристиками розмірів порошку SiO_2 [3], незалежно від способу та умов отримання нанодисперсної суспензії розміри колоїдних частинок будуть відрізнятися, тобто суспензія розглядається як полідисперсна система.

Постановка проблеми

Основною проблемою використання наносуспензій з метою генерації нанопокриттів на поверхні текстильних матеріалів, яка постає перед дослідниками, є рівномірне розподілення наночастинок по об'єму, їх редиспергування та запобігання їх повторній агрегації.

Агрегативна стійкість дисперсних систем, яка визначається їх здатністю до збереження ступеню дисперсності вихідних частинок у часі, а також її втрата (коагуляція) є одною з фундаментальних проблем у колоїдній хімії. Основні результати досягнуті у вирішенні цієї проблеми пов'язані з розвитком теорії агрегативної стійкості ліофобних колоїдів Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) [4]. Згідно з цією теорією, ліофобні дисперсні системи, незважаючи на їх термодинамічну нестійкість, можуть бути стійкими кінетично, тобто знаходитися у метастабільному стані з виключно низькою (майже нульовою) швидкістю коагуляції. Така стійкість у кінетичному сенсі забезпечується за рахунок переваги далекодіючих

поверхневих сил відштовхування дисперсних частинок у дисперсному середовищі над молекулярними силами їх протягування.

Необхідно звернути увагу на складність отримання стабільних рівномірно-розподілених наночастинок по об'єму суспензій. Основною проблемою є явище агрегації наночастинок, що є закономірним, адже при цьому зменшується поверхня розділу фаз і відповідно знижується поверхнева вільна енергія частинок дисперсної фази. З метою запобігання агрегації та зменшення розмірів агрегатів наночастинок використовують спеціальні добавки – диспергатори. Одними із самих ефективних диспергаторів є поверхнево-активні речовини (ПАР). Адсорбуючись на межі розподілу «рідина – тверда поверхня», ПАР знижують поверхневу енергію диспергованих в рідкому середовищі наночастинок, чим запобігають їх агрегації. Адсорбція ПАР на поверхні наночастинок призводить до стабілізації суспензій, спричиняючи збільшення агрегативної та седиментаційної стійкості [5, 2]. Стабілізація може проходити за рахунок самоорганізації ПАР на поверхні наночастинок при низьких концентраціях ПАР. Адсорбція ПАР на поверхні наночастинок призводить до стабілізації суспензій, спричиняючи збільшення агрегативної та седиментаційної стійкості [6, 7], за рахунок самоорганізації ПАР на поверхні наночастинок.

Метою досліджень ставимо експериментально визначити вплив ПАР різної природи на агрегативну стійкість суспензії на основі наночастинок силіцій діоксиду, оцінити розміри агрегатів та механізми їх формування.

Експериментальна частина

Для оцінки характерних властивостей водної суспензії SiO_2 проведено дослідження її седиментаційної та агрегативної стійкості та дисперсійний аналіз, тобто визначення розмірів частинок та їх розподіл по визначених розмірах [8].

При виконанні досліджень використано наступні речовини:

Силіцій діоксид – високодисперсний, високоактивний, аморфний, пірогенний, отриманий полум'ямним гідролізом чотири хлористого силіцію високої чистоти торгової марки Орісіл 380 (ТУ У 24.1-31695418-002:2008). Виробником нанорозмірного порошку SiO_2 надаються дані діаметрів частинок у межах від 5 нм до 40 нм [3], приймаємо їх за первинні розміри.

Катіонна ПАР – оцтовокисла сіль продукту взаємодії β -осксіетилетилендіаміну та вищих жирних кислот кокосової олії торгова назва Барвамід 2К (ТУ У 24.1-32257423-118-2005);

Аніонна ПАР – натрій додецилбензенсульфонат представляє собою суміш ізомерів натрієвих солей алкілбензенсульфонокислот торгової марки Сульфонол НП-3 (ТУ У 24.6-20257936-022:2006);

Неіоногенна ПАР – суміш складних естерів лауринової кислоти, торгова назва Твін-80 (ТУ У 24.5-25066661-004:2008);

Амфолітна ПАР – кокамідопропілбетаїн, похідне кокамиду (аміду жирних кислот кокосової олії) і бетаїнового гліцину торгової марки Бетаїн 40 (CAS: 61789-40-0, ES:263-058-8).

Для приготування суспензій спочатку готували розчини ПАР з відповідними концентраціями, а потім додавали наважку нанорозмірного порошку силіцій діоксиду. Концентрація твердої фази в усіх досліджуваних суспензіях дорівнювала 1 г/л. З метою досягнення рівноваги згідно попередньо-проведених досліджень [8], отримані суспензії перемішували з використанням електромішалки протягом 10 хвилин при швидкості перемішування 120 об/хв, після чого витримували у статичних умовах протягом 24 годин.

Агрегативну стійкість оцінювали за наступними показниками: концентрація дисперсної фази визначена з використанням фотоелектроколориметра КФК-2 за довжини хвилі 364 нм. Похибка експериментальних даних не перевищувала 9 %; середньозважений радіус частинок r , який визначався згідно методики визначення розмірів частинок, що не підлягають рівнянню Релея.

Оскільки при додаванні диспергаторів у суспензію відбувається два основних процеси: диспергування та повторна агрегація, то оцінку впливу ПАР на суспензію виконано відштовхуючись від агрегативної стійкості дисперсної фази у бікомпонентній суспензії.

Для визначення впливу кількості ПАР на агрегативну стійкість суспензії проведено дослідження у діапазоні концентрацій, які для кожної з ПАР вибиралися з урахуванням значень критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Значення ККМ катіонної ПАР (Барвамід 2К) відповідає концентрації 0.152 г/л [9], аніонної Сульфонол НП-3 – 0.3 г/л [10], неіоногенної Твін 80 – 0.1 г/л [11], амфолітної Бетаїн 40 – 1.06 г/л [12].

Згідно з даними, відображеними на графіку (рис. 1), концентрація наночастинок у суспензії із катіонною ПАР при концентрації 0.08 г/л призводить до зменшення концентрації наночастинок у суспензії, а подальше підвищення концентрації ПАР спричиняє прямопропорційний вплив на збільшення концентрації наночастинок у розчині. Згідно з перерахунком максимальна маса наночастинок, які залишаються у дисперсному середовищі становить 0.2294 г при концентрації стабілізатора 2 г/л, що становить 91.96 % від загального вмісту SiO_2 та більше від вмісту SiO_2 у системі $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ на 75.57 %, а мінімальна – 0.0228 г/л (9.14 % від загального вмісту SiO_2) при концентрації 0.08 г/л, що на 7.25 % менше вмісту у системі $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$. При введенні у суспензію аніонної ПАР, усі точки лежать нижче значення концентрації SiO_2 у системі $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$, що свідчить про утворення агрегатів та збільшення швидкості їх осідання, отже і зменшення концентрації наночастинок у суспензії. Найнижча кількість вмісту SiO_2 спостерігається при додаванні аніонної ПАР у кількості 0.08 г/л, а маса наночастинок, які залишаються у дисперсійному середовищі в

середньому на 8 % менша у порівнянні з системою $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$. Із графіку (рис.1) видно, що введення у суспензію неіоногенної ПАР спричиняє зменшення концентрації наночастинок у розчині по відношенню до системи $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ у діапазоні концентрації ПАР від 0.08 г/л до 0.2 г/л до мінімальної маси наночастинок, які залишаються у розчині 0.0262 г. У діапазоні концентрацій від 0.4 г/л до 2 г/л неіоногенної ПАР спостерігається збільшення маси наночастинок у суспензії до 0.1229 г. Додавання амфолітної ПАР у систему свідчить про аналогічні ефекти, як при додаванні аніонної ПАР.

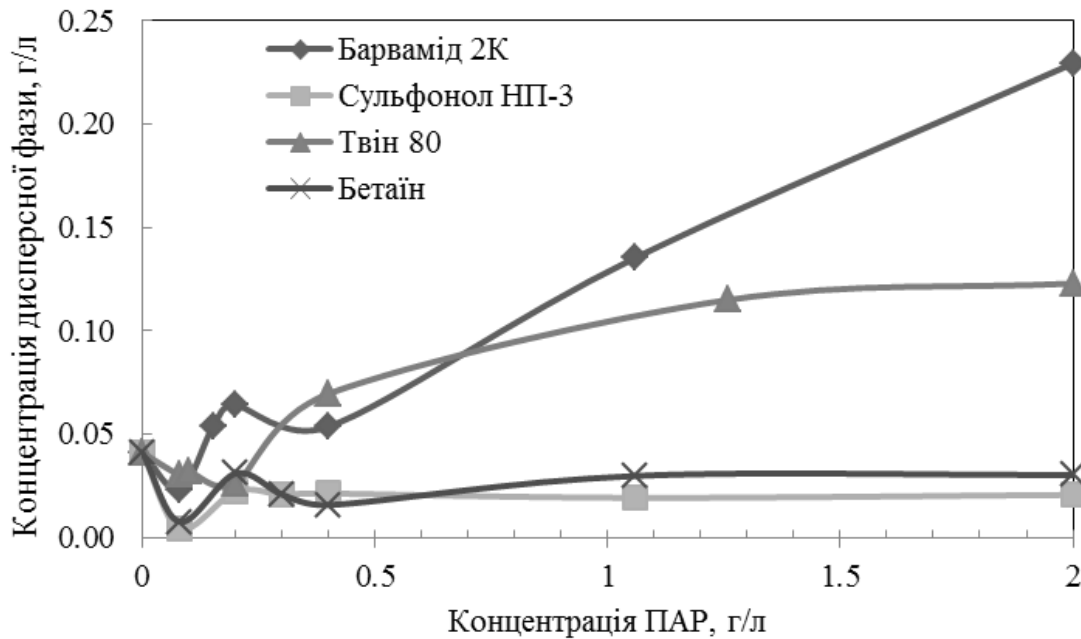


Рис. 1. Графіки залежності концентрацій дисперсної фази від концентрації ПАР

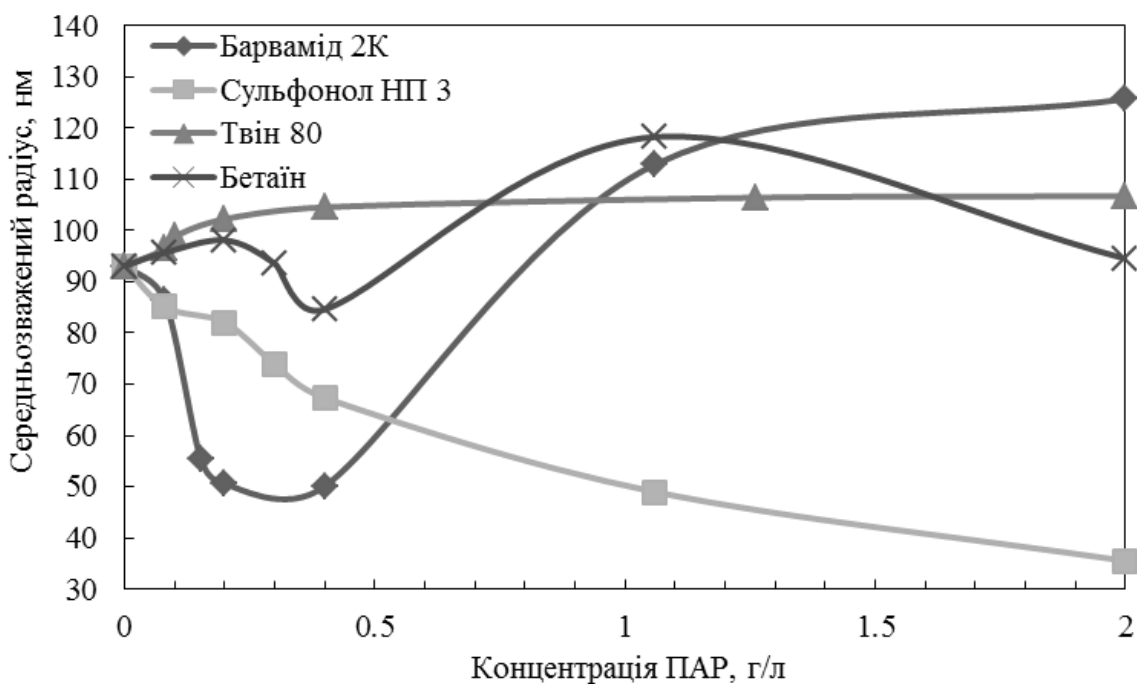


Рис. 2. Графіки залежності середньозважених радіусів агрегатів наночастинок від концентрації ПАР

Виходячи з даних наведених на графіку (рис. 2), Барвамід 2К у діапазоні концентрацій від 0.08 г/л до 0.4 г/л зі збільшенням концентрації призводить до збільшення ступеню редиспергування, а при збільшенні концентрації більше 1 г/л – до повторної агрегації. Сульфолон НП3, у свою чергу, викликає редиспергування у досліджуваному діапазоні концентрацій ПАР. Збільшення концентрації аніонної ПАР призводить до руйнування агрегатів частинок до розмірів близьких розмірам первинних наночастинок. При використанні у якості диспергатора ПАР Твін 80 відбувається агрегація наночастинок у розчині. Введення у суспензію Бетаїну 40 призводить до агрегації частинок при ККМ та неоднозначно впливає на стабільність системи при інших концентраціях.

Результати впливу аніонної ПАР Сульфонол НП-3 наведені на рис. 1 та рис. 2 пояснюються адсорбцією за рахунок самоорганізації аніонної ПАР на поверхні наночастинки. Таким чином наночастинки дисперговані в мицелярному, а не в молекулярному розчині, що узгоджується з результатами досліджень суспензій на основі наночастинки наведених у літературних даних [2, 13]. Введення у бікомпонентну суспензію ПАР катіонної та неіоногенної природи спричиняє поведінку системи за моделлю оберненої орієнтації [14, 15], яка для широкого ряду експериментів узгоджується з чотирьох етапною ізотермою адсорбції, етапи якої схематично відображено на рис. 3.

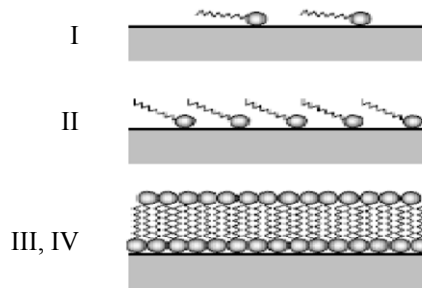


Рис. 3. Механізм адсорбції ПАР на поверхні наночастинок силіцій діоксиду

В області концентрацій, де поверхня мало охоплена, взаємодією адсорбат-адсорбат можна знехтувати та вважати адсорбцію ідеальною. Зі збільшенням охоплення поверхні молекулами ПАР взаємодія між останніми становиться суттєвою, що співпадає з початком області II. Охоплення поверхні збільшується швидкими темпами і продовжується до зникнення пустих ділянок, після чого швидкість адсорбції зменшується (область III) та залишається незмінною з підвищенням концентрації ПАР (область IV). Такий механізм адсорбції пояснює агрегативну поведінку суспензії при додаванні неіоногенної ПАР.

Проте при введенні катіонної ПАР спостерігається збільшення середньозваженого радіусу агрегатів зі збільшенням концентрації ПАР. Таку поведінку можна пояснити моделлю двох ступеневої адсорбції [16], де у першій області (рис. 3) також проходить адсорбція окремих молекул ПАР, а у другій, при концентрації ПАР вище ККМ відбувається утворення сферичних міцел в результаті взаємодії між сусідніми адсорбованими молекулами.

Агрегування наночастинок силіцій діоксиду у суспензії з присутністю амфолітної ПАР пояснюється феноменом під назвою «диспергування-флокуляція-редиспергування». Зі збільшенням концентрації ПАР до значення ККМ спостерігається збільшення агрегатів до 115 нм у радіусі, а потім їх зменшення, це пояснюється тим, що при низькій концентрації ПАР основною рушійною силою являється електростатичне притягування між молекулами ПАР і зарядженою поверхнею наночастинок силіцій діоксиду. Проте, у концентрованих розчинах заряджена поверхня спричиняє виникнення міжмолекулярних взаємодій між молекулами ПАР на межі вода-наночастинка, реверсія заряду поверхні спричиняє диспергування частинок.

Висновки

Для поверхневої модифікації текстильних матеріалів з використанням нанотехнологій необхідною умовою є збереження розмірів силіцій діоксиду у наномасштабі, тобто від 10 нм до 100 нм. Проведені дослідження показали, що з метою стабілізації наносуспензії доцільно використовувати аніонну ПАР – Сульфонол НП-3, введення якої у суспензію спричиняє руйнування агрегатів у водному розчині до розмірів близьких розмірам первинних наночастинок, рекомендована концентрація ПАР становить 2 г/л.

Використання катіонної ПАР Барвамід 2К, неіоногенної ПАР Твін 80, та амфолітної ПАР Бетаїн 40 з метою стабілізації наносуспензій силіцій діоксиду на даному етапі не знайшло практичного використання, оскільки отримані агрегати за розмірами перевищують вимоги нанорозмірності та вимагає подальшого дослідження і коригування методики приготування.

Література

1. Russell E. Nanotechnologies and the shrinking world of textiles // *Textile Horiz.* – 2002. – V.9. – No. 10. – P. 7–9.
2. Gao G.-M. Influence of surfactant surface coverage and aging time on physical properties of silica nanoparticles / G.-M. Gao, H.-F. Zou, D.-R. Lui, L.-N. Miao, G.-J. Ji, S.-C. Gan // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2009. – V. 350. – P. 33–37.
3. Діоксид кремнію – кремнезем (Орісіл) Технічні умови. ТУ У 24.1-31695418-002:2008. – [Effective as of 2010-09-02]. – (Last updated date or date visite 29.09.2016) [Електронний ресурс]. – Режим доступу : http://www.orisil.ua/supload/cms/documents/tu_2008_ua.pdf
4. Гельфман М.И. Коллоидная химия : учебник для вузов / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.И. Юстратов. – СПб : Изд-во «Лань», 2003. – 336 с.
5. Praus P. Precipitation, stabilization and molecular modeling of ZnS nanoparticles in the presence of cetyltrimethylammonium bromide / P. Praus, R. Dvorský, P. Horínková, M. Pospíšil, P. Kovář // *Journal of Colloid*

and Interface Science. – 2012. – V. 377. – P. 58–63.

6. Russel W. B. Colloidal Dispersion / W. B. Russel, D. A. Saville. – Cambridge : Cambridge university Press, 1989. – 270 p.

7. Holmberg K. Eds. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry / K. Holmberg, D. O. Shah, M. J. Schwuger // New York: John Wiley, 2002. – 430 p.

8. Karvan Svitlana. Aggregative and sedimentation stabilization of aqueous nanodispersions / Svitlana Karvan, Dariia Matveitsova, Olga Paraska // Innovations in Clothing Design, Materials, Technology and Measurement Methods : Monograph, Ed. By Iwona Frydrych, Grazina Bartkowiak, & Maria Pavlowa. – Lodz, 2015. – P. 253 – 259.

9. Параска О. А. Застосування термодинамічного підходу для дослідження механізму міцелоутворення поверхнево-активних речовин / О. А. Параска, С.А. Карван // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010. – № 2.– С. 262–266.

10. Матвейцова, Д. С. Суміш катіонної та аніонної поверхнево-активних речовин: дослідження колоїдно-хімічних і технологічних властивостей / Д. С. Матвейцова, С. А. Карван, О. А. Параска // Вісник ХНУ. – 2012. – № 5. – С. 120 – 125.

11. Параска О. А. Дослідження властивостей екологічно безпечних ПАВ / О. А. Параска, Т. С. Рак // Вісник Хмельницького національного університету. – 2015. – № 3. – С. 107 – 111.

12. Матвейцова Д. С. Дослідження міцелоутворення в розчинах бінарної суміші поверхнево-активних речовин / Д. С. Матвейцова, С. А. Карван, О. А. Параска // Вісник Хмельницького національного університету. – 2013. – № 2. – С. 78 – 82.

13. Ma X. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant / X. Ma, N. Lee, H.-J. Oh, J.-W. Kim // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2010. – V. 358. – P. 172–176.

14. Fan A. Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina / A. Fan, P. Somasundaran, N. J. Turro // Langmuir. – 1997. – V. 13 (3). – P. 506–510.

15. Somasundaran P. Mechanisms of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface / P. Somasundaran, D. W. Fuerstenau // J. Phys. Chem. – V. 70 (1). – P. 90–96.

16. Harvell J. H. Pseudophase separation model for surfactant adsorption: isomerically pure surfactants / J. H. Harvell, J. C. Hoskins, R. S. Schechter, W. H. Wade // Langmuir. – 1985. – V. 1. – P. 251–257.

Рецензія/Peer review : 6.9.2016 р. Надрукована/Printed :28.10.2016 р.

Рецензент: д.т.н. проф. Мандзюк І. А.