

Р.С. Петришин, З.М. Яремко

## ВПЛИВ АДСОРБЦІЇ БЕНЗЕТОНІЙ ХЛОРИДУ НА ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ У ВОДНИХ СУСПЕНЗІЯХ

Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Дорошенка, 41, 79000, Львів, Україна, E-mail: rspetryshyn@gmail.com

*Мета роботи – вивчити вплив добавок катіонної поверхнево-активної речовини – бензетоній хлориду, та рН вихідних розчинів, на основі яких готували суспензії, на електроповерхневі властивості діоксиду титану рутильної модифікації в його водних суспензіях, та виявити зміни у співвідношенні між позитивно та негативно зарядженими поверхневими гідроксильними групами внаслідок адсорбції молекул поверхнево-активної речовини.*

*У дослідженнях використано порошок діоксиду титану рутильної модифікації, поверхня якого модифікована неорганічними оксидами (4 %  $Al_2O_3$  і 2 %  $SiO_2$ ), а також прицепленими вуглеводневими сполуками з метою формування необхідних властивостей та регулювання гідрофобно-гідрофільного балансу, із середнім діаметром частинок  $0.23 \pm 0.03$  мкм та питомою поверхнею  $14.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Бензетоній хлорид – промислова поверхнево-активна речовина, яку широко використовують для регулювання колоїдно-хімічних властивостей багатьох дисперсних систем. За результатами проведених досліджень адсорбції бензетоній хлориду на діоксиді титану виявлено, що добавки бензетоній хлориду до водних суспензій діоксиду титану суттєво впливають на його електроповерхневі властивості. Використовуючи 2-рК модель подвійного електричного шару та багатоступінчасту модель адсорбції поверхнево-активних речовин на твердій поверхні встановлено, що адсорбція молекул бензетоній хлориду зумовлює зменшення кількості поверхневих нейтральних гідроксильних груп та перерозподіл поверхневих позитивно та негативно заряджених гідроксильних груп. Характер перерозподілу цих груп залежить від рН вихідних водних розчинів, на основі яких приготовлені суспензії діоксиду титану. За характером впливу адсорбції молекул бензетонію на електроповерхневі властивості діоксиду титану в його водних суспензіях можна виділити три ділянки на їхній залежності від рН вихідних розчинів: перша у межах від  $pH \approx 2$  до  $pH \approx 5$ , друга у межах від  $pH \approx 5$  до  $pH \approx 9$  і третя у межах від  $pH \approx 9$  до  $pH \approx 12$ . Аналіз залежності адсорбції молекул бензетоній хлориду від рН вихідних розчинів показує, що на першій ділянці адсорбція дещо зростає, на другій – майже не залежить, а на третій – суттєво зростає із збільшенням рН вихідних розчинів. Величини адсорбції бензетоній хлориду на діоксиді титану, теоретично передбачені згідно запропонованої моделі, добре узгоджуються із експериментальними результатами.*

*Збільшення концентрації бензетоній хлориду в суспензіях передбачає зміщення ізоелектричної точки досліджуваних суспензій діоксиду титану в лужну область. Одержані результати добре узгоджуються із експериментальними результатами дослідження залежності дзета-потенціалу суспензій діоксиду титану від концентрації бензетоній хлориду.*

*Встановлені залежності дозволяють цілеспрямовано регулювати властивості водних суспензій діоксиду титану для одержання необхідних технологічних композицій.*

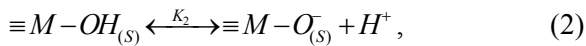
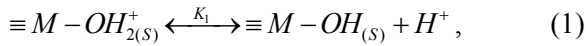
**Ключові слова:** суспензія, діоксид титану, бензетоній хлорид, адсорбція, електроповерхневі властивості

### ВСТУП

Проблема цілеспрямованого регулювання властивостей технологічних композицій, які містять діоксид титану, залишається актуальною, попри велику кількість наукових досліджень, присвячених її вивченню [1]. Більшість колоїдно-хімічних властивостей технологічних суспензій амфотерних оксидів/гідроксидів металів зумовлені інтенсивністю міжфазної взаємодії на межі тверда поверхня – рідина [2]. Одним із

наслідків такої взаємодії є формування на твердій поверхні подвійного електричного шару, який визначає електроповерхневі властивості суспензій.

Для кількісного опису реакцій на поверхні амфотерних оксидів металів у їхніх водних суспензіях найчастіше використовують 2-рК модель подвійного електричного шару у відповідності з теорією комплексоутворення на поверхні, яка передбачає встановлення наступних поверхневих рівноваг [3]:



із константами рівноваги

$$K_1 = \frac{[H^+][\equiv M - OH_{(S)}]}{[\equiv M - OH_{2(S)}^+]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][\equiv M - O_{(S)}^-]}{[\equiv M - OH_{(S)}]}, \quad (3)$$

де  $\equiv M - OH_{2(S)}^+$  – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок адсорбції іонів водню із об’ємної рідкої фази;  $\equiv M - OH_{(S)}$  – поверхнева нейтральна гідроксильна група;  $\equiv M - O_{(S)}^-$  – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок дисоціації нейтральної групи і переходу іона водню в об’ємну рідку фазу;  $H^+$  – іони водню в рідкій фазі суспензії;  $K_1$  і  $K_2$  – константи іонізації, які кількісно характеризують ступінь кислотності та основності поверхневих гідроксильних груп.

Для регулювання властивостей водних суспензій амфотерних оксидів металів найчастіше використовують різноманітні низько- та високомолекулярні поверхнево-активні речовини (ПАР). Адсорбуючись на поверхні дисперсних частинок, вони зміщують поверхневі рівноваги (1) та (2), і змінюючи електроповерхневі властивості, відкривають нові можливості для одержання суспензій із необхідними технологічними параметрами [4–6].

Сучасні дослідження з питання впливу ПАР на властивості водних суспензій, направлені на: обґрунтування закономірностей їх адсорбції на гідрофільних поверхнях [7], встановлення механізму їх адсорбції на протилежно заряджених поверхнях [8], кількісне визначення характеристик активних центрів на поверхні адсорбентів [9–12].

Раніше [13] було показано, що агрегативна стійкість водних суспензій багатьох оксидів металів і, зокрема, діоксиду титану суттєво залежить від інтегральних показників електроповерхневих власти-

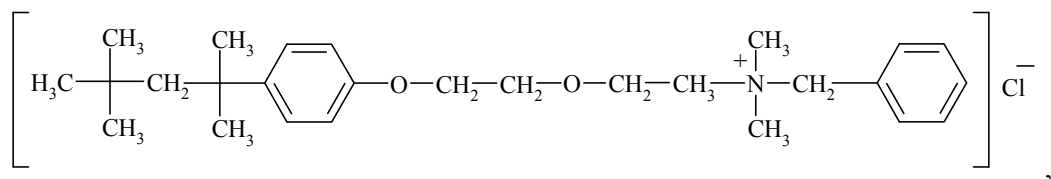
востей, а саме: дзета-потенціалу дисперсних частинок, густини поверхневого електричного заряду, точки нульового заряду, ізоелектричної точки, різниці констант іонізації поверхневих гідроксильних груп, ступеня іонізації поверхневих гідроксильних груп в умовах ізоелектричного стану. Дослідження електроповерхневих властивостей діоксиду титану в його водних суспензіях і надалі продовжуються, зокрема, вивчається вплив на них електролітів [14–16] та деяких ПАР [17, 18].

Мета цієї праці – вивчення впливу добавок катіонної ПАР – бензетоній хлориду на електроповерхневі властивості діоксиду титану рутильної модифікації в його водних суспензіях та виявлення змін у співвідношенні між позитивно та негативно зарядженими поверхневими гідроксильними групами внаслідок адсорбції молекул ПАР. Бензетоній хлорид – промислова ПАР, яку широко використовують для регулювання колоїдно-хімічних властивостей багатьох дисперсних систем [19].

#### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У дослідженнях використано порошок діоксиду титану рутильної модифікації, поверхня якого модифікована неорганічними оксидами (4 %  $Al_2O_3$  і 2 %  $SiO_2$ ), а також прищепленими вуглеводневими сполуками з метою формування необхідних властивостей та регулювання гідрофобно-гідрофільного балансу, із середнім діаметром частинок  $0.23 \pm 0.03$  мкм та питомою поверхнею  $14.6 \text{ м}^2/\text{г}$  (RCL-2, DuPont, США). Добавки оксидів алюмінію та кремнію призводять до збільшення питомої поверхні та активності порошку діоксиду титану.

Для регулювання властивостей водних суспензій діоксиду титану використано бензетоній хлорид (N,N-диметил-N(2-(2-4(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенокси)етокси)етил-бензол)-метанамонійхлориду), структурна формула:



спрощена формула –  $RNCl$ , вміст основної речовини – 97 %, критична концентрація міцелоутворення –  $1.8 \cdot 10^{-3}$  моль/л [4] (Aldrich Chemical Co, Нідерланди).

Суспензії діоксиду титану готували на основі розчинів бензетоній хлориду відповідної концентрації шляхом механічного перемішування протягом шести годин для досягнення рівноваги. Концентрація твердої фази в усіх суспензіях дорівнювала  $2 \text{ г/дм}^3$ . Розчини бензетоній хлориду готували, використовуючи бідистильовану воду з питомою електропровідністю не більше  $0.275 \text{ мСм/м}$ . Кислотно-основний баланс змінювали додаванням відповідної кількості розчинів  $HCl$  або  $KOH$  та контролювали його за допомогою рН-метра рН-150М.

Експериментально вимірювали швидкість переміщення частинок діоксиду титану в електричному полі методом мікроелектрофорезу і за одержаними результатами розраховували одну із інтегральних оцінок електроповерхневих властивостей – дзета-потенціал дисперсних частинок [20].

Адсорбцію бензетоній хлориду на дисперсному діоксиді титану визначали концентраційно-різницею методом. Концентрацію бензетоній хлориду вимірювали фотоколориметричним методом з еозином згідно вдосконаленої методики [21].

#### ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Залежність дзета-потенціалу дисперсних частинок діоксиду титану без добавок бензетоній хлориду має типовий вигляд для водних суспензій амфотерних оксидів з ізоелектричною точкою з  $pH_0 \approx 6.2$  (рис. 1). Із віддаленням рН суспензій діоксиду титану від ізоелектричної точки дзета-потенціал дисперсних частинок діоксиду титану спочатку зростає, досягаючи максимальних значень: додатних за  $pH \approx 3$  і від'ємних за  $pH \approx 8$ , а потім зменшується. Електроповерхневі властивості досліджуваного діоксиду титану у його водних суспензіях без добавок бензетоній хлориду обговорені у [22].

Добавки бензетоній хлориду до водних суспензій діоксиду титану суттєво впливають на його електроповерхневі властивості, зміщуючи ізоелектричну точку в лужну область (рис. 1). Для встановлення механізму

формування електроповерхневих властивостей діоксиду титану в його водних суспензіях з добавками бензетоній хлориду досліджена його адсорбція на твердій поверхні (рис. 2). Аналіз залежності адсорбції бензетоній хлориду на поверхні частинок діоксиду титану від його концентрації у суспензії зроблений на основі одноступінчастої та багаступінчастої моделей [23].

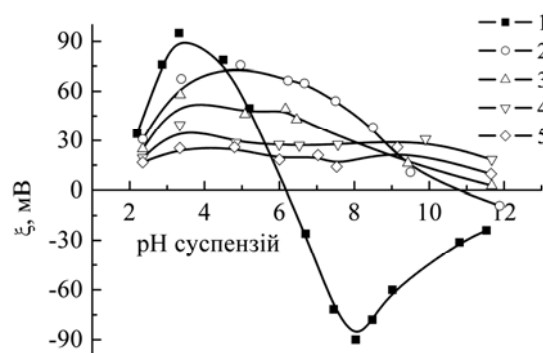


Рис. 1. Залежність дзета-потенціалу дисперсних частинок діоксиду титану в водних суспензіях від рН суспензій для різних концентрацій бензетоній хлориду: 1 – 0; 2 – 0.144; 3 – 0.575; 4 – 1.44; 5 – 2.87 ммоль/л (концентрація твердої фази  $2 \text{ г/дм}^3$ )

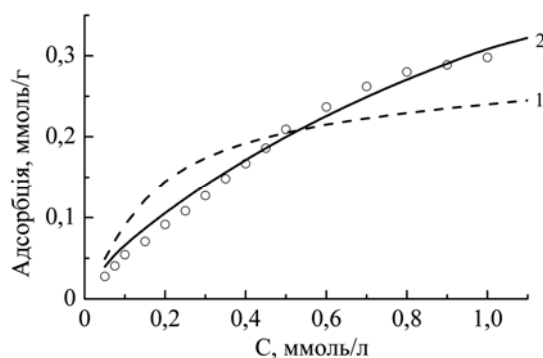
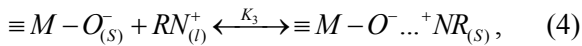


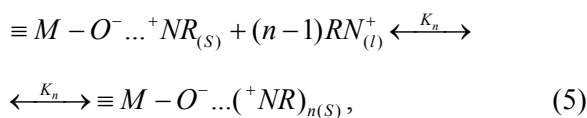
Рис. 2. Залежність адсорбції бензетоній хлориду на дисперсних частинках діоксиду титану від його концентрації у суспензіях: точки – експериментально знайдені величини, криві 1 і 2 – теоретично розраховані величини згідно одноступінчастої (1) та двоступінчастої (2) моделей адсорбції

Згідно одноступінчастої моделі взаємодію молекул ПАР з адсорбційними центрами на твердій поверхні описують рівнянням



де  $RN_{(l)}^+$  – позитивно заряджені групи, які утворюються внаслідок дисоціації молекул бензетоній хлориду у воді;  $\equiv M - O^- \dots {}^+ NR_{(S)}$  – поверхневі комплекси, які виникають на адсорбційних центрах твердої поверхні частинок діоксиду титану за участю позитивно заряджених груп, які утворюються внаслідок дисоціації молекул бензетоній хлориду у воді. Використання цієї моделі для опису адсорбції бензетоній хлориду на твердій поверхні діоксиду титану свідчить, що рівняння (4) незадовільно описує отримані експериментальні результати навіть за концентрацій бензетоній хлориду, які є меншими за критичну концентрацію міцелоутворення (рис. 2).

Багатоступінчаста модель адсорбції передбачає, що адсорбція молекул ПАР здійснюється шляхом послідовного приєднання окремих молекул і формування на поверхні адсорбента їхніх агрегатів. Згідно цієї моделі, окрім першої ступені адсорбції, яку описують рівнянням (4), реалізуються інші наступні ступені, які можна описати узагальненим рівнянням:



де  $n$  – кількість послідовно приєднаних молекул ПАР, яку визначають за точністю опису моделлю експериментальних результатів. У нашому випадку вже для  $n = 2$  досягається задовільний опис експериментальних результатів у діапазоні досліджуваних концентрацій бензетонійхлориду (рис. 2). Подальший аналіз отриманих результатів проведено з використання цієї моделі для  $n = 2$ .

Згідно рівняння (5) для  $n = 2$  на основі закону діючих мас можна записати вирази для констант рівноваги  $K_3$  і  $K_4$ :

$$K_3 = \frac{[\equiv M - O^- \dots {}^+ NR_{(S)}]}{[\equiv M - O_{(S)}^-][RN_{(l)}^+]}, \quad (6)$$

$$K_4 = \frac{[\equiv M - O^- \dots ({}^+ NR)_{2(S)}]}{[\equiv M - O^- \dots {}^+ NR_{(S)}][RN_{(l)}^+]}. \quad (7)$$

Подамо матеріальний баланс для загальної концентрації бензетоній хлориду в суспензії ( $C_R$ ) та загальної концентрації поверхневих гідроксильних груп ( $C_S$ ) наступними рівняннями:

$$C_R = [RN_{(l)}^+] + [\equiv M - O^- \dots {}^+ NR_{(S)}] + 2[\equiv M - O^- \dots ({}^+ NR)_{2(S)}], \quad (8)$$

$$C_S = [\equiv M - OH_{2(S)}^+] + [\equiv M - OH_{(S)}] + [\equiv M - O_{(S)}^-] + [\equiv M - O^- \dots {}^+ NR_{(S)}] + [\equiv M - O^- \dots ({}^+ NR)_{2(S)}] \quad (9)$$

Комбінуючи рівняння (3) та (6–9), отримуємо рівняння, яке пов'язує рівноважну концентрацію бензетоній хлориду у суспензіях  $[RN_{(l)}^+]$  з його загальною концентрацією у суспензіях  $C_R$ , рН суспензій ( $[H^+]$ ) та вмістом твердої фази через загальну концентрацію поверхневих гідроксильних груп  $C_S$ :

$$C_S = \frac{C_R - [RN_{(l)}^+]}{\left(\frac{[RN_{(l)}^+]}{K_3} + 2\frac{[RN_{(l)}^+]^2}{K_3K_4}\right)} \left( \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1 + \frac{[RN_{(l)}^+]}{K_3} + \frac{[RN_{(l)}^+]^2}{K_3K_4} \right) \quad (10)$$

Рівняння (10) можна звести до поліному третього ступеня

$$[RN_{(l)}^+]^3 A_1 + [RN_{(l)}^+]^2 A_2 + [RN_{(l)}^+] A_3 + A_4 = 0, \quad (11)$$

прийнявши наступні позначення:

$$A_1 = \frac{1}{K_3K_4}, \quad A_2 = \left( 2\frac{1}{K_3K_4}C_S - C_R\frac{1}{K_3K_4} + \frac{1}{K_3} \right),$$

$$A_3 = \left( \frac{1}{K_3}C_S + D - C_R\frac{1}{K_3} \right), \quad A_4 = -C_R D,$$

$$\text{де } D = \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1.$$

Розв'язок рівняння (11) пов'язує рівноважну концентрацію бензетоній хлориду в суспензіях та концентрації поверхневих гідроксильних груп:

$$[\equiv M - O_{(s)}^-] = \frac{C_R - [RN_{(l)}^+]}{\left( \frac{[RN_{(l)}^+]}{K_3} + 2 \frac{[RN_{(l)}^+]^2}{K_3 K_4} \right)}, \quad (12)$$

$$[\equiv M - OH_{(s)}] = \frac{[\equiv M - O_{(s)}^-][H^+]}{K_2}, \quad (13)$$

$$[\equiv M - OH_{2(s)}^+] = \frac{[\equiv M - OH_{(s)}][H^+]}{K_1}, \quad (14)$$

а також кількість адсорбованого бензетоній хлориду:

$$R_{ads} = \frac{[\equiv M - O_{(s)}^-][RN_{(l)}^+]}{K_3} + \frac{[\equiv M - O_{(s)}^-][RN_{(l)}^+]^2}{K_3 K_4} = \frac{[\equiv M - O_{(s)}^-][RN_{(l)}^+]}{K_3} \left( 1 + \frac{[RN_{(l)}^+]}{K_4} \right). \quad (15)$$

Для визначення констант зв'язування  $K_3$  і  $K_4$  за результатами залежності адсорбції бензетоній хлориду на дисперсних частинках діоксиду титану від його концентрації у суспензіях нами використаний метод найменших квадратів та розроблена відповідна комп'ютерна програма. Методом математичного моделювання для досліджуваної системи визначені константи  $pK_3 = -5.3$  і  $pK_4 = -4.0$ . Константи  $pK_1 = 4.3$  та  $pK_2 = 7.9$ , які необхідні для аналізу одержаних результатів, попередньо визначені нами у [22].

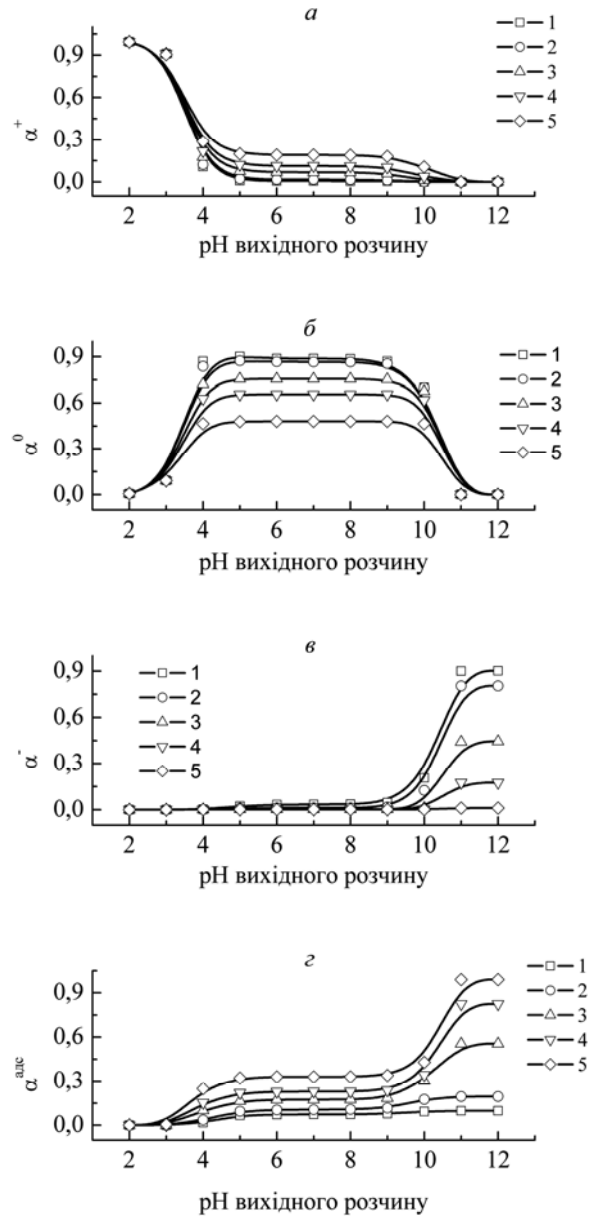
На основі визначених величин констант поверхневих рівноваг (1), (2), (4) та (5)  $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $pK_3$  і  $pK_4$  розраховані частки поверхневих гідроксильних груп діоксиду титану у разі адсорбції на його поверхні молекул бензетоній хлориду (рис. 3).

На кривих залежностей часток поверхневих гідроксильних поверхневих груп від рН вихідних розчинів за наявності у суспензіях молекул бензетоній хлориду можна виділити три ділянки:

перша у межах від рН  $\approx 2$  до рН  $\approx 5$ ,

друга у межах від рН  $\approx 5$  до рН  $\approx 9$ ,

третья у межах від рН  $\approx 9$  до рН  $\approx 12$ .



**Рис. 3.** Залежність часток поверхневих гідроксильних груп  $\alpha^+$ ,  $\alpha^0$ ,  $\alpha^-$ , та зв'язаних з молекулами бензетоній хлориду  $\alpha^{ads}$ , відповідно (а), (б), (в) та (г), від рН вихідних розчинів для різних концентрацій бензетоній хлориду в суспензіях діоксиду титану: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1 ммоль/л

На першій та третій ділянці частка всіх поверхневих гідроксильних груп суттєво залежить від рН вихідних розчинів, а на другій ділянці – майже не залежить. Для аналізу впливу рН середовища на електроповерхневі властивості діоксиду титану в його водних суспензіях доречно розглянути

залежність співвідношення позитивно заряджених гідроксильних груп  $\equiv M-OH_{2(S)}^+$  до концентрації негативно заряджених гідроксильних груп  $\equiv M-O_{(S)}^-$  від рН вихідних розчинів

$$\beta = \frac{[\equiv M-OH_{2(S)}^+]}{[\equiv M-O_{(S)}^-]} \quad (16)$$

Одержані результати подано на рис. 4.

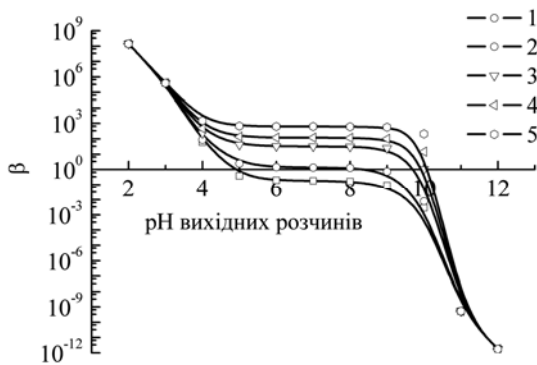


Рис. 4. Залежність співвідношення  $\beta$  від рН вихідних розчинів для різних концентрацій бензетоній хлориду в суспензіях діоксиду титану: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1 ммоль/л

На першій ділянці у межах від рН  $\approx 2$  до рН  $\approx 5$  збільшення рН вихідних розчинів зумовлює зменшення частки позитивно заряджених гідроксильних груп і практично не впливає на частку негативно заряджених гідроксильних груп (рис. 3 а і 3 в), тому їхнє співвідношення зменшується (рис. 4).

На третій ділянці у межах від рН  $\approx 9$  до рН  $\approx 12$  збільшення рН вихідних розчинів зумовлює збільшення частки негативно заряджених гідроксильних груп і практично не впливає на частку позитивно заряджених гідроксильних груп (рис. 3 а і 3 в), тому їхнє співвідношення також зменшується (рис. 4).

На другій ділянці в межах від рН  $\approx 5$  до рН  $\approx 9$  рН вихідних розчинів майже не впливає на частки обох заряджених поверхневих гідроксильних груп (рис. 3 а і 3 в), тому їхнє співвідношення також не змінюється (рис. 4).

Проаналізуємо вплив добавок бензетоній хлориду на електроповерхневі властивості діоксиду титану в його водних суспензіях.

Цей вплив також залежить від рН вихідних розчинів. Із збільшенням концентрації бензетоній хлориду в суспензіях на всіх трьох ділянках зменшується частка нейтральних поверхневих гідроксильних груп  $\equiv M-OH_{(S)}$  (рис. 3 б) і відбувається перерозподіл між позитивно та негативно зарядженими групами  $\equiv M-OH_{2(S)}^+$  (рис. 3 а) та  $\equiv M-O_{(S)}^-$  (рис. 3 в).

На першій ділянці у межах від рН  $\approx 2$  до рН  $\approx 5$  збільшення концентрації бензетоній хлориду в суспензіях майже не впливає на частку як позитивно, так і негативно заряджених поверхневих гідроксильних груп (рис. 5 а).

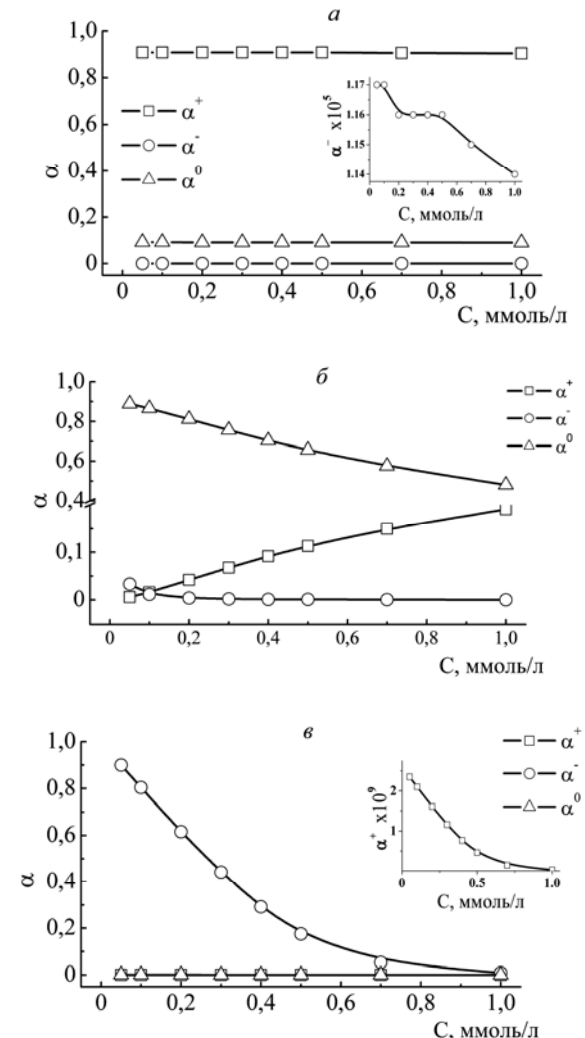


Рис. 5. Залежність частки поверхневих гідроксильних груп  $\alpha^+$ ,  $\alpha^0$ ,  $\alpha^-$  від концентрації бензетоній хлориду для різних рН вихідних розчинів: рН = 3 (а), рН = 7 (б), рН = 11 (в)

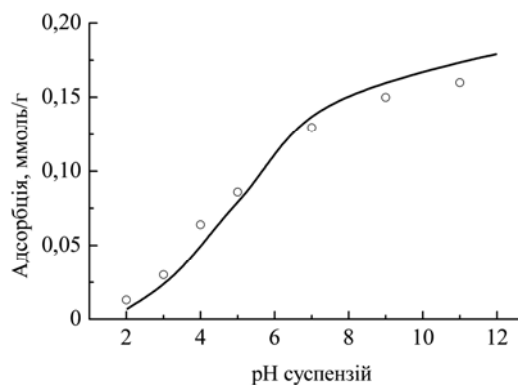
Хоча молекули бензетоній хлориду зв'язуються із поверхнею через утворення зв'язку  $\equiv M - O^- \dots ^+ NR_{(s)}$ , але враховуючи, що поверхнева концентрація груп  $\equiv M - O^-_{(s)}$  є незначною ( $\alpha \approx 10^{-5}$ ), то одержані результати узгоджуються між собою. Частка нейтральних гідроксильних груп на цій ділянці також змінюється неістотно (рис. 5 а).

На другій ділянці у межах від рН  $\approx 5$  до рН  $\approx 9$  збільшення концентрації бензетоній хлориду в суспензіях зумовлює суттєве збільшення частки позитивно заряджених гідроксильних груп і незначне зменшення негативно заряджених гідроксильних груп (рис. 5 б). Такий характер одержаних залежностей є передбачуваним, оскільки внаслідок зв'язування негативно заряджених гідроксильних груп через адсорбцію молекул бензетоній хлориду у комплекси  $\equiv M - O^- \dots ^+ NR_{(s)}$ , можна очікувати зменшення кількості негативно заряджених гідроксильних груп і, як наслідок, збільшення частки позитивно заряджених гідроксильних груп. Частка нейтральних гідроксильних груп із збільшенням концентрації бензетонійхлориду в суспензіях на цій ділянці суттєво зменшується (рис. 5 б).

На третій ділянці у межах від рН  $\approx 9$  до рН  $\approx 12$  із збільшенням концентрації бензетоній хлориду в суспензіях частка негативно заряджених гідроксильних груп суттєво зменшується через значну адсорбцію його молекул (рис. 5 в). Також виявлено, що частка позитивно заряджених гідроксильних груп хоча і є невеликою, проте із збільшенням концентрації бензетоній хлориду у суспензіях дещо зменшується (рис. 5 в). Такий характер одержаної залежності виявився неочікуваним, оскільки на цій ділянці через суттєве зв'язування негативно заряджених гідроксильних груп молекулами ПАР треба очікувати збільшення частки позитивно заряджених гідроксильних груп. Це зменшення частки позитивно заряджених гідроксильних груп можна пояснити формуванням на поверхні частинок діоксиду титану бішару молекул бензетоній хлориду та збільшенням густини об'ємного позитивного заряду в приповерхневому шарі. Збільшення у приповерхневому шарі об'ємного позитивного заряду може

спричинити зменшення поверхневого позитивного заряду через зменшення кількості позитивно заряджених поверхневих гідроксильних груп. Частка нейтральних гідроксильних груп із збільшенням концентрації бензетоній хлориду в суспензіях практично не змінюється (рис. 5 в).

Аналіз залежності адсорбції молекул бензетоній хлориду від рН вихідних розчинів свідчить, що на першій ділянці адсорбція дещо зростає, на другій – майже не залежить, а на третій – суттєво зростає із збільшенням рН вихідних розчинів (рис. 3 з). Величини адсорбції бензетоній хлориду на діоксиді титану, теоретично передбачені згідно запропонованої моделі рівнянням (15), добре узгоджуються із експериментальними результатами (рис. 6).



**Рис. 6.** Залежність адсорбції бензетоній хлориду на діоксиді титану від рН суспензій: точки – експериментальні результати, суцільна лінія – результати, розраховані за рівнянням (15). Вихідна концентрація бензетоній хлориду – 0,25 ммоль/л, вміст твердої фази – 2 г/дм<sup>3</sup>

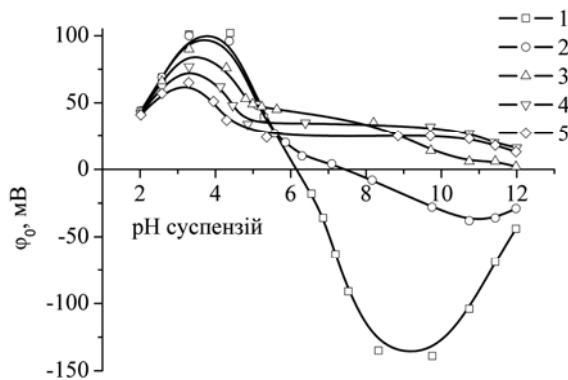
Одержані результати дозволяють передбачити також зміни поверхневого потенціалу частинок діоксиду титану, які зумовлені змінами рН вихідних розчинів та добавками бензетоній хлориду. Зв'язок між поверхневим потенціалом та густиною поверхневого заряду згідно моделі Гуї-Чампмена описується наступним рівнянням:

$$\operatorname{sh}\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right) = \frac{\sigma_0}{C_s e \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 R T C_0}}, \quad (17)$$

де  $\varphi_0$  – поверхневий потенціал,  $\sigma_0$  – густина поверхневого заряду,  $C_s$  – густина поверхневих заряджених гідроксильних груп,

$e$  – елементарний заряд,  $\varepsilon\varepsilon_0$  – діелектрична проникність середовища,  $R$  – універсальна газова постійна,  $T$  – температура,  $k$  – константа Больцмана,  $ze$  – заряд іонів,  $C_0$  – загальна концентрація іонів у об'ємній фазі.

Густину поверхневого заряду частинок діоксиду титану визначають як алгебраїчну суму густин негативно та позитивно заряджених гідроксильних поверхневих груп, які можна розрахувати за рівняннями (12) та (14) відповідно. Одержані результати подані на рис. 7.



**Рис. 7.** Залежність поверхневого потенціалу  $\varphi_0$  дисперсних частинок діоксиду титану від рН суспензій для різних концентрацій бензетоній хлориду: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1 ммоль/л

Як видно з рис. 7, збільшення концентрації бензетоній хлориду в суспензіях зміщує ізоелектричну точку в лужну область. Одержані результати добре узгоджуються із експериментальними результатами дослід-

ження залежності дзета-потенціалу суспензій діоксиду титану від концентрації бензетоній хлориду (рис. 1). Оскільки дзета-потенціал складає тільки частину поверхневого потенціалу, то його величини звичайно є меншими за поверхневий потенціал.

## ВИСНОВКИ

За результатами проведених досліджень виявлено, що добавки бензетоній хлориду до водних суспензій діоксиду титану суттєво впливають на його електроповерхневі властивості. Використовуючи 2-рК модель подвійного електричного шару у відповідності з теорією комплексоутворення на поверхні, встановлено, що адсорбція молекул бензетоній хлориду обумовлює зменшення кількості поверхневих нейтральних гідроксильних груп та перерозподіл поверхневих позитивно та негативно заряджених гідроксильних груп. Характер перерозподілу цих груп залежить від рН вихідних водних розчинів, на основі яких приготвлені суспензії діоксиду титану. За характером впливу адсорбції молекул бензетонію на електроповерхневі властивості діоксиду титану в його водних суспензіях можна виділити три ділянки на їхній залежності від рН вихідних розчинів: перша у межах від рН  $\approx 2$  до рН  $\approx 5$ , друга у межах від рН  $\approx 5$  до рН  $\approx 9$  і третя у межах від рН  $\approx 9$  до рН  $\approx 12$ . Встановлені залежності дозволяють цілеспрямовано регулювати властивості водних суспензій діоксиду титану для одержання необхідних технологічних композицій.

## Влияние адсорбции бензетоний хлорида на электроповерхностные свойства диоксида титана в водных суспензиях

Р.С. Петришин, З.М. Яремко

Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Дорошенко, 41, 79000, Львов, Украина, rspetryshyn@gmail.com

Цель работы исследовать влияние концентрации катионного поверхностно-активного вещества – бензетоний хлорида и рН исходных растворов, на основе которых готовили суспензии, на электроповерхностные свойства диоксида титана рутильной модификации в его водных суспензиях и установить разницу в соотношении между позитивно и отрицательно заряженными поверхностными гидроксильными группами вследствие адсорбции молекул поверхностно-активного вещества. В



исследованиях использован порошок диоксида титана рутильной модификации, поверхность которого модифицирована неорганическими оксидами (4 %  $Al_2O_3$  и 2 %  $SiO_2$ ), а также привитыми углеводородными соединениями с целью формирования необходимых свойств и регулирования гидрофобно-гидрофильного баланса, со средним диаметром частиц  $0.23 \pm 0.03$  мкм и удельной поверхностью  $14.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Бензетоний хлорид – промышленное поверхностно-активное вещество, которое широко используют для регулирования коллоидно-химических свойств многих дисперсных систем.

По результатам проведённых исследований адсорбции бензетоний хлорида на диоксиде титана установлено, что наличие бензетоний хлорида в водных суспензиях диоксида титана существенно влияет на его электроповерхностные свойства. Используя 2-рК модель двойного электрического слоя и многоступенчатую модель адсорбции поверхностно-активных веществ на твердой поверхности, установлено, что адсорбция молекул бензетоний хлорида приводит к уменьшению количества поверхностных нейтральных гидроксильных групп и перераспределению поверхностных положительно и отрицательно заряженных гидроксильных групп. Характер перераспределения этих групп зависит от pH исходных водных растворов, на основе которых приготовлены суспензии диоксида титана. По характеру влияния адсорбции молекул бензетония на электроповерхностные свойства диоксида титана в его водных суспензиях можно выделить три участка на их зависимости от pH исходных растворов: первый в пределах от  $pH \approx 2$  до  $pH \approx 5$ , второй у пределах от  $pH \approx 5$  до  $pH \approx 9$  и третий в пределах от  $pH \approx 9$  до  $pH \approx 12$ . Анализ зависимости адсорбции молекул бензетоний хлорида от pH исходных растворов показывает, что на первом участке адсорбция несколько увеличивается, на втором – почти не зависит, а на третьем – существенно растет при увеличении pH исходных растворов. Величины адсорбции бензетоний хлорида на диоксиде титана, теоретически пересказанные согласно предложенной модели, хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Увеличение концентрации бензетоний хлорида в суспензиях предсказывает смещение изоэлектрической точки исследуемых суспензий диоксида титана в щелочную среду. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными результатами исследования зависимости дзета-потенциала суспензий диоксида титана от концентрации бензетоний хлорида.

Установленные зависимости позволяют целенаправленно регулировать свойства водных суспензий диоксида титана с целью получения необходимых технологических композиций.

**Ключевые слова:** суспензия, диоксид титана, бензетоний хлорид, адсорбция, электроповерхностные свойства

## Effect of benzethonium chloride adsorption on the electro-surface properties of titanium dioxide in aqueous suspensions

R.S. Petryshyn, Z.M. Yaremko

Ivan Franko National University of Lviv  
41 Doroshenko Str., Lviv, 79000, Ukraine, rspetryshyn@gmail.com

The purpose of this research article is to study the influence of additives of cationic surfactant - benzethonium chloride and the pH of the initial solutions from which suspensions were prepared on the electro-surface properties of titanium dioxide of rutile modification in its aqueous suspensions as well as to detect changes in the ratio between positively charged and negatively charged surface hydroxyl groups due to adsorption of surfactant molecules.

In this study, we used powdered rutile-form titanium dioxide (average particle diameter  $0.23 \mu\text{m}$  and specific surface area  $14.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ), the surface of which was modified with inorganic oxides ( $Al_2O_3$ , 4 %, and  $SiO_2$ , 2 %) and graft hydrocarbon chains in order to impart required optical properties and regulate of hydrophobic–hydrophilic balance. Benzethonium chloride is an industrial surfactant that is widely used to regulate the colloidal and chemical properties of many disperse systems.

According to the results of the research, it has been found that additives of benzethonium chloride to aqueous suspensions of titanium dioxide have a significant effect upon its electro-surface properties. By using the 2-pK model of a double electric layer and a multistage model of surfactant adsorption on a solid surface, it has been found that the adsorption of benzethonium chloride molecules results in a decrease in the number of surface neutral hydroxyl groups and in the redistribution of superficial positive and negatively charged hydroxyl groups. The character of the redistribution of these groups depends on the pH of the aqueous solutions on the basis of which the suspensions of

titanium dioxide were prepared. By evaluating the effect of adsorption of benzethonium molecules on the electro-surface properties of titanium dioxide in its aqueous suspensions, three sites of their dependence on the pH of the initial solutions can be distinguished: the first in the range from  $\text{pH} \approx 2$  to  $\text{pH} \approx 5$ , the second in the range from  $\text{pH} \approx 5$  to  $\text{pH} \approx 9$  and the third in the range from  $\text{pH} \approx 9$  to  $\text{pH} \approx 12$ . The dependence analysis of the adsorption of benzethonium chloride molecules on the pH of the initial solutions shows that adsorption increases slightly in the first section, does not show any significant fluctuations in the second one, and increases significantly in the third one due to an increase in the pH of the output solutions. The adsorption quantities of benzethonium chloride on titanium dioxide which have been theoretically predicted according to the proposed model, are in good agreement with the experimental results.

An increase in the concentration of benzethonium chloride in suspensions involves the displacement of the isoelectric point of the investigated suspensions of titanium dioxide into the alkaline region. The obtained results are in good agreement with the experimental results of the study of the dependence of the zeta potential of titanium dioxide suspensions on the concentration of benzethonium chloride.

The found dependencies allow to purposefully regulate properties of aqueous suspensions of titanium dioxide for production of necessary technological compositions.

**Keywords:** suspension, titanium dioxide, benzethonium chloride, adsorption, electro-surface properties

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Farrokhpay S. A review of polymeric dispersant stabilization of titanium pigment // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 151, N 1–2. – P. 24–32.
2. Rusanov A.I. The development of the fundamental concepts of surface thermodynamics // *Colloid Journal.* – 2012. – V. 74, N 2. – P. 136–153.
3. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and hydroxo complex systems // *Chem. Rev.* – 1965. – V. 65, N 2. – P. 177–198.
4. Rosen M.I., Kunjappu J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena.* – N.Y.: John Wiley & Sons., 2012. – 616 p.
5. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B. et al. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.* – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2003. – 545 p.
6. Tadros T. Polymeric surfactants in disperse systems // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 147–148. – P. 281–299.
7. Paria S., Khilar K.C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 110, N 3. – P. 75–95.
8. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J. et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 103, N 3. – P. 219–304.
9. Tishchenko Yu.V., Glazunova I.V., Filonenko Yu.Ya. et al. Quantitative characteristics of active sites on the surface of sorbents produced by the modification of kaolinite with chlorosilanes // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 81, N 6. – P. 978–981.
10. Kuchek A.E., Gribanova E.V. The acid-base characteristics of the surface of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : Potentiometry and wetting methods // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 81, N 3. – P. 387–389.
11. Lanin S.N., Vlasenko E.V., Kovaleva N.V. et al. The adsorption properties of titanium dioxide // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 82, N 12. – P. 2152–2155.
12. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Belogorokhova L.I. et al. The characteristics of the nanosized  $\eta\text{-TiO}_2$  polymorph // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 85, N 6. – P. 1037–1040.
13. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Йогансон О.М. О корреляции агрегативной устойчивости и интегральных характеристик дисперсий оксидов // *Коллоид. журн.* – 2000. – Т. 62, № 5. – С. 596–605.
14. Volkova A.V., Ignat'eva Yu.A., Ermakova L.E. Electro-surface characteristics of bulk titanium dioxide in solutions of simple electrolytes. III. Effect of multiply charged cations on adsorption and electrokinetic parameters of  $\text{TiO}_2$  // *Colloid J.* – 2011. – V. 73, N 6. – P. 753–760.
15. Volkova A.V., Ermakova L.E., Bogdanova N.F. et al. Electro-surface characteristics of titanium dioxide in solutions of simple electrolytes: I. Effect of nature of counterions on adsorption and electrokinetic parameters of  $\text{TiO}_2$  // *Colloid J.* – 2010. – V. 72, N 6. – P. 743–748.

16. Bogdanova N.F., Ermakova L.E., Sidorova M.P. Electrostatic characteristics of titanium dioxide in solutions of simple electrolytes: II. Calculation of electrical double layer parameters of TiO<sub>2</sub> from adsorption and electrokinetic measurements // *Colloid J.* – 2010. – V. 72, N 6. – P. 749–755.
17. Petryshyn R.S., Yaremko Z.M., Soltys M.N. Effects of surfactants and pH of medium on zeta potential and aggregation stability of titanium dioxide suspensions // *Colloid J.* – 2010. – V. 72, N 4. – P. 517–522.
18. Chen Y., Li W., Zhang X. Adsorption behavior of carboxymethyl starch on titanium dioxide surfaces // *Colloid J.* – 2011. – V. 73, N 2. – P. 267–273.
19. Lange K.R. *Surfactants: A Practical Handbook.* – Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1999. – 237 p.
20. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. – Москва: Наука, 1978. – 332 с.
21. Жебендяев А.И. Спектрофотометрическое определение декаметоксина с эозином // *Изв. высш. учебн. завед. Сер. Химия и хим. технология.* – 1984. – Т. 27, № 4. – С. 412–419.
22. Петришин Р.С., Яремко З.М., Солтис М.М. Визначення констант іонізації поверхневих гідроксильних груп модифікованого діоксиду титану в його водних суспензіях // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2013. – Т. 4, № 2. – С.165–171.
23. Zhang R., Somasundaran P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 123–126. – P. 213–229.

#### REFERENCES

1. Farrokhpay S. A review of polymeric dispersant stabilization of titanium pigment. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. **151**(1–2): 24.
2. Rusanov A.I. The development of the fundamental concepts of surface thermodynamics. *Colloid Journal.* 2012. **74**(2): 136.
3. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 1965. **65**(2): 177.
4. Rosen M.I., Kunjappu J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena.* (N.Y.: John Wiley & Sons., 2012).
5. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.* (Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2003).
6. Tadros T. Polymeric surfactants in disperse systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. **147–148**: 281.
7. Paria S., Khilar K.C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004. **110**(3): 75.
8. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. **103**(3): 219.
9. Tishchenko Yu.V., Glazunova I.V., Filonenko Yu.Ya., Petukhova G.A. Quantitative characteristics of active sites on the surface of sorbents produced by the modification of kaolinite with chlorosilanes. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. **81**(6): 978.
10. Kuchek A.E., Gribova E.V. The acid-base characteristics of the surface of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Potentiometry and wetting methods. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. **81**(3): 387.
11. Lanin S.N., Vlasenko E.V., Kovaleva N.V., Zung F.T. The adsorption properties of titanium dioxide. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2008. **82**(12): 2152.
12. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Belogorokhova L.I., Mavrin B.N., Flid V.R., Yakovenko A.G., Belogorokhov A.I. The characteristics of the nanosized  $\eta$ -TiO<sub>2</sub> polymorph. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2011. **85**(6): 1037.
13. Golikova E.V., Chernoberezhsky Yu.M., Johanson O.M. On correlation of aggregate stability and integral electro-surface characteristics of oxide dispersions. *Colloid J.* 2000. **62**(5): 596. [in Russian].
14. Volkova A.V., Ignat'eva Yu.A., Ermakova L.E. Electrostatic characteristics of bulk titanium dioxide in solutions of simple electrolytes. III. Effect of multiply charged cations on adsorption and electrokinetic parameters of TiO<sub>2</sub>. *Colloid J.* 2011. **73**(6): 753.
15. Volkova A.V., Ermakova L.E., Bogdanova N.F., Tarabukina E.A., Sidorova M.P. Electrostatic characteristics of titanium dioxide in solutions of simple electrolytes: I. Effect of nature of counterions on adsorption and electrokinetic parameters of TiO<sub>2</sub>. *Colloid J.* 2010. **72**(6): 743.
16. Bogdanova N.F., Ermakova L.E., Sidorova M.P. Electrostatic characteristics of titanium dioxide in solutions of simple electrolytes: II. Calculation of electrical double layer parameters of TiO<sub>2</sub> from adsorption and electrokinetic measurements. *Colloid J.* 2010. **72**(6): 749.

17. Petryshyn R.S., Yaremko Z.M., Soltys M.N. Effects of surfactants and pH of medium on zeta potential and aggregation stability of titanium dioxide suspensions. *Colloid J.* 2010. **72**(4): 517.
18. Chen Y., Li W., Zhang X. Adsorption behavior of carboxymethyl starch on titanium dioxide surfaces. *Colloid J.* 2011. **73**(2): 267.
19. Lange K.R. *Surfactants: A Practical Handbook*. (Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1999).
20. Dukhin S.S., Deriaguine B.V. *Surface and Colloid Science: Electrokinetic Phenomena*. (N.Y.: Plenum Press, 1974).
21. Zhebentyaev A.I. Spectrophotometric determination of decamethoxine with eosin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 1984. **27**(4): 412. [in Russian].
22. Petryshyn R.S., Yaremko Z.M., Soltys M.M. Determination of the ionization constants for surface hydroxyl groups of modified titanium dioxide in its aqueous suspensions. *Him. Fiz. Technol. Poverhni.* 2013. **4**(2): 165. [in Ukrainian].
23. Zhang R., Somasundaran P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. **123–126**: 213.

Надійшла 24.06.2018, прийнята 14.08.2018