



В. Д. Кошевар

ОРГАНО- МИНЕРАЛЬНЫЕ ДИСПЕРСИИ

*Регулирование их свойств
и применение*

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт общей и неорганической химии

В. Д. Кошевар

ОРГАНО- МИНЕРАЛЬНЫЕ ДИСПЕРСИИ

Регулирование их свойств
и применение



Минск
«Белорусская наука»
2008

Кошевар, В. Д. Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение / В. Д. Кошевар. – Минск: Белорус. наука, 2008. – 312 с. – ISBN 978-985-08-0978-0.

В монографии изложены физико-химические основы управления свойствами органо-минеральных дисперсных систем и прогнозирования макрохарактеристик технических изделий, получаемых путем их технологической переработки. Впервые с позиции донорно-акцепторного взаимодействия на границе разделов фаз дана оценка диспергирующего и стабилизирующего действия органических жидкостей при получении многокомпонентных дисперсий минеральных порошков, а также установлена зависимость макрохарактеристик дисперсных систем от донорных и акцепторных свойств ингредиентов. Значительное внимание уделено рассмотрению роли стерического, адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов в обеспечении устойчивости суспензий в условиях конкурирующих межфазных взаимодействий, что позволило выработать общие принципы получения дисперсий порошков в неводных средах с заданными свойствами.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся разработкой, исследованием и применением дисперсных систем. Она может представлять интерес также для преподавателей, аспирантов и студентов химического и химико-технологического профилей.

Табл. 40. Ил. 104. Библиогр.: 338 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

академик, доктор химических наук, профессор Ф. Н. Капуцкий,
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор Н. Р. Прокопчук

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсии минеральных веществ в жидких средах имеют огромное народно-хозяйственное значение. Они являются основой для изготовления лакокрасочной продукции, резинотехнических изделий и пластмасс, адсорбентов и наполнителей, композиционных, керамических и ряда других материалов.

Получение широкого ассортимента этой продукции с заданными структурой, физико-химическими, механическими и технологическими свойствами является одной из важнейших проблем современной науки и техники. В ее решении фундаментальное значение приобретают коллоидная химия и физико-химическая механика. Это обусловлено тем, что своеобразная структура реальных твердых тел формируется зачастую в процессе получения и переработки дисперсных систем и поэтому теснейшим образом связана с проблемами структурообразования в суспензиях и растворах высокомолекулярных соединений. Другими словами, физико-химические и эксплуатационные свойства промышленных товаров существенным образом зависят от основных параметров дисперсий – однородности и устойчивости коагуляционной структуры, которые, в свою очередь, определяются природой межмолекулярных сил в растворах и на границах раздела фаз. Именно поэтому способы регулирования различных свойств дисперсий должны быть направлены на оптимизацию действия таких сил.

До недавнего времени считалось, что диспергируемость минералов в различных дисперсионных средах зависит пре-

имущественно от величины диполей взаимодействующих фаз и диэлектрической проницаемости среды. Другими словами, энергия универсальной сольватации в таком понимании является основным фактором, определяющим характер процессов диспергирования минералов в неводных средах. Специфической сольватации не придавалось столь важного значения, а уравнения, используемые для расчета «полярных» взаимодействий, удовлетворительно описывающие диполь-дипольное взаимодействие, оказались неприменимыми для описания взаимодействий кислота–основание. Поэтому прогнозирование свойств органо-минеральных дисперсий и композиционных материалов, получаемых при их переработке, которое построено на оценке энергии диполь-дипольных взаимодействий, часто давало неудовлетворительные результаты.

Новые данные, полученные в последние годы Р. С. Драго, Т. М. Фоукасом и их школами, убедительно показывают, что полярные взаимодействия между разнородными молекулами на межфазных границах определяются в большинстве случаев энергией взаимодействий кислота–основание. В настоящее время необходимость учета межфазного кислотно-основного взаимодействия при физико-химическом конструировании различных материалов ни у кого не вызывает сомнений. Однако до сих пор не существует строгой теории, рассматривающей влияние кислотно-основной природы ингредиентов на макроскопические свойства дисперсных систем. Более того, недостаточно проанализирован и обобщен с этой позиции имеющийся сравнительно небольшой экспериментальный материал, чтобы сделать какие-либо основополагающие выводы. В особенности это касается многокомпонентных дисперсных систем, для которых характерно протекание конкурирующих межфазных процессов.

Из-за ограниченности применения теории ДФЛО для неводных органо-минеральных дисперсий, существуют определенные трудности прогнозирования условий их «жизни»

или «гибели». Не внесена окончательная ясность в вопрос о роли универсальной и специфической сольватации в обеспечении стабильности получаемых дисперсных систем в слабо полярных средах.

По-видимому, в любой дисперсной системе желательно сильное взаимодействие на границах между различными фазами. Однако в условиях полифазности это условие временно неосуществимо. В силу этих причин для достижения оптимальных параметров системы необходим поиск компромиссных решений, выработка общих принципов управления свойствами дисперсий, базирующихся на учете всех видов взаимодействий. Накопленный к настоящему времени теоретический и экспериментальный материал, подтверждающий значимость взаимодействий кислота–основание при протекании граничных явлений (смачивание, адсорбция, когезия, адгезия), недостаточен для выработки путей оптимизации составов многокомпонентных систем из-за отсутствия данных о характере связей между макроскопическими свойствами дисперсий и кислотно-основной природой отдельных ингредиентов. Именно это обстоятельство требует изучения широкого круга дисперсных систем, отличающихся химической природой фаз, количественным составом компонентов и структурно-реологическими параметрами. К их числу прежде всего необходимо отнести широко применяемые на практике технологические суспензии и пасты на основе минералов и оксидов металлов, которые получены в дисперсионных средах, содержащих различные электронодонорные и электроноакцепторные добавки. Без овладения новыми эффективными методами управления свойствами промышленных суспензий создание современной наукоемкой конкурентоспособной продукции на мировом рынке будет весьма проблематичным.

Следует заметить, что набор методов управления свойствами дисперсных систем не столь велик, чтобы пренебрегать таким важным фактором, как донорно-акцепторные свойства растворителя (это является преимуществом неводных

систем). Для их реализации существует большое разнообразие проявления кислотности или основности органических жидкостей – льюисовских кислот и оснований, функции которых в процессах диспергирования минералов и стабилизации суспензий еще не до конца выяснены. При этом технологам, среди которых преобладают приверженцы эмпирического подхода к выбору состава органо-минеральных дисперсий, следует учитывать то обстоятельство, что растворитель в дисперсной системе является не только активной средой, но и химическим агентом, участвующим в формировании адсорбционно-сольватных оболочек, окружающих частицы дисперсной фазы. Если для водных систем в этом плане уже имеется определенная ясность, то для неводных композиций данная проблема недостаточно изучена и приобретает особую актуальность для систем со смешанными растворителями.

Таким образом, существование перечисленных выше проблем фундаментального значения, а также необходимость применения научно обоснованного подхода при решении прикладных задач, связанных с созданием новых или совершенствованием традиционных материалов полифункционального назначения, возможностью осуществлять прогнозирование их свойств, стало серьезным основанием для написания данной монографии.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СВОЙСТВА ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Основным свойством любой дисперсной системы является ее способность сохранять постоянство дисперсности частиц и концентрацию их в определенном объеме дисперсионной фазы (агрегативная и седиментационная устойчивость).

Проблема устойчивости дисперсных систем или, и в частности, суспензий – одна из самых важных и сложных в коллоидной химии. По существу это проблема их «жизни» и «смерти».

Вопросы термодинамики равновесия и устойчивости дисперсных систем подробно рассмотрены в ряде фундаментальных работ [1–7]. Здесь речь будет идти главным образом о путях регулирования свойств лиофобных (в том числе и лиофилизированных) дисперсий. Лиофобные коллоиды, как известно, характеризуются энергией связи внутри дисперсной фазы (W_c) значительно большей, чем энергия межфазного взаимодействия (W_a). Диспергирование в этом случае совершается за счет внешней работы или других процессов, протекающих в системе спонтанно. При этом дисперсии являются термодинамически неустойчивыми и имеют высокое значение поверхностного натяжения на межфазной поверхности

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S > 0, \quad T\Delta S < \Delta F. \quad (1)$$

Наблюдаемая относительная долговечность многих лиофобных систем свидетельствует о том, что наряду с ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между частицами в си-

стеме существуют и силы отталкивания или эффекты, компенсирующие (экранирующие) притяжение.

Важнейшим шагом в развитии представлений об устойчивости дисперсных систем было введенное и теоретически обоснованное Б. В. Дерягиным понятие расклинивающего давления [5]:

$$P = f(h), \quad (2)$$

где h – толщина тонкой прослойки между фазами; P – расклинивающее давление.

Изотерму $P(h)$ в первом приближении можно представить как алгебраическую сумму отдельных составляющих:

$$P(h) = P_m + P_e + P_s + P_c, \quad (3)$$

где P_m – молекулярная составляющая; P_e – электростатические силы; P_s – структурная составляющая; P_c – стерические силы [8].

Если $P < 0$, то преобладают силы притяжения, при $P > 0$ – силы отталкивания.

Некоторые исследователи выделяют в составляющих P следующие компоненты:

- * молекулярная (действует на коротких расстояниях, ван-дер-ваальсовы силы притяжения);

- * электрическая (перекрывание двойных электрических слоев);

- * структурная (при утончении прослоек между телами граничные слои, принадлежащие двум поверхностям прослойки, перекрываются, что ведет к эффекту отталкивания);

- * адсорбционная (возникает при перекрывании диффузных адсорбционных слоев нейтральных молекул);

- * стерическая (отталкивание адсорбционных слоев ПАВ и полимеров при сближении частиц).

В разбавленных (свободнодисперсных) системах сохранность пленки дисперсионной среды на границе с дисперсной фазой может способствовать устойчивости к агрегации

частиц. В данном случае между собой конкурируют потенциальная энергия сил сцепления в зазоре между частицами (W) и кинетическая энергия (kT), характеризующая их участие в броуновском движении.

В концентрированных (связнодисперсных) системах остаточные пленки между частицами могут радикально влиять на механические характеристики систем (устойчивость к внешним воздействиям, реологическая устойчивость) [9]. Условия термодинамической устойчивости дисперсных систем подробно обсуждаются А. И. Русановым [10].

В связи с вышесказанным способы управления устойчивостью дисперсных систем, имеющих существенно различающуюся концентрацию дисперсных фаз, могут значительно различаться. Поэтому механизмы управления свойствами дисперсий в разбавленном и концентрированном состояниях целесообразно изучать отдельно.

Следует рассмотреть механизмы управления также моно- и полидисперсных систем. Для монодисперсных систем характерны состояния, соответствующие минимуму термодинамического потенциала Гиббса на кривой диспергирования. Для полидисперсных систем находится равновесное распределение по размерам, анализируется устойчивость самого распределения и устойчивость дисперсных частиц определенного размера, характеризуемая максимумом на кривой распределения.

Обеспечение устойчивости свободнодисперсных систем (для них характерно незначительное взаимодействие между частицами) необходимо при получении на их основе различных изделий: покрытий, пленкообразователей, лекарственных препаратов, аэрозольных средств и т. д. Ликвидация устойчивости требуется для формирования осадков при разделении фаз, очистке промышленных выбросов и пр.

Прежде чем перейти к рассмотрению главного вопроса этого раздела, уместно дать понятие устойчивости дисперсных систем, а также классифицировать (обобщить) факторы, от которых зависит их устойчивость.

Н. П. Песков предложил устойчивость дисперсий подразделять на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы и устойчивость к агрегации частиц (седиментационная и агрегативная устойчивость). Если седиментационная устойчивость обеспечивается только кинетическими факторами, то для агрегативной устойчивости характерны как кинетические, так и термодинамические факторы [11].

К кинетическим факторам относятся:

а) структурно-механический (создает на поверхности частиц пленки, разрушение которых требует энергии и времени);

б) гидродинамический (снижает скорость коагуляции благодаря изменению вязкости и плотности дисперсионной среды).

К термодинамическим факторам относятся:

а) электростатический (уменьшение межфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц);

б) адсорбционно-сольватный (состоит в уменьшении межфазного натяжения благодаря адсорбции и сольватации в соответствии с уравнением Дюпре для работы адгезии и адсорбционным уравнением Гиббса);

в) энтропийный (стремление дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы, подобно распределению вещества в истинных растворах) [12].

Перечисленные факторы устойчивости определяют способы регулирования свойств разбавленных дисперсий. Наиболее важным и эффективным методом управления ею является формирование на поверхности дисперсной фазы адсорбционных защитных оболочек. Такие оболочки могут быть образованы молекулами ПАВ, макромолекулами полимерных соединений, зачастую сольватированных растворителем и т. д.

1.1. Суспензии порошков, стабилизированные низкомолекулярными поверхностно-активными веществами

По представлениям авторов [13] частицы дисперсной фазы взаимодействуют с дисперсионной средой, которая может содержать различные добавки (например, поверхностно-активные вещества) с образованием сольватных лиосорбционных оболочек. Часть дисперсионной среды, идущая на образование указанных оболочек, переводится в особое двухмерное состояние, которое характеризуется повышенными механическими свойствами по сравнению с обычным трехмерным (объемным). Наибольший эффект стабилизации может быть достигнут тогда, когда между наполнителем и средой, а также активирующим веществом, которое может присутствовать в дисперсионной среде, устанавливается прочная связь (солеобразование). Вышеуказанное демонстрируется на примере системы оксид цинка – стеариновая кислота – бензол, в которой происходит образование олеата цинка.

Следовательно, для получения стабильных суспензий гидрофильного порошка в малополярной среде необходимо активирование поверхности с целью ее лиофилизации (гидрофобизации), что возможно благодаря прочному закреплению активатора (в рассматриваемом случае – стеариновой кислоты) полярной частью молекулы на поверхности наполнителя, а углеродными цепями наружу в окружающую среду. Таким образом, активируемый гидрофильный наполнитель должен быть солеобразующим веществом, а активирующее вещество – содержать полярную группу. После указанной адсорбционной активации происходит инверсия избирательного смачивания поверхности частиц твердой фазы, которые из гидрофильных становятся гидрофобными (олеофильными). В то же время сообщается, что поверхностно-активные вещества, не обнаруживающие химической фиксации на поверхности (например, спирты), или химически

инертные наполнители, не дающие химической связи с полярными группами адсорбированного слоя, не обеспечиваяют эффективной стабилизации суспензии [14, 15]. Следует заметить, однако, что в этих работах совершенно не принималась во внимание возможная конкурирующая роль растворителя при адсорбции стабилизатора на поверхности наполнителя, о которой значительно позже заявили в одной из работ Ю. Липатов и его ученики [16]. В частности, не рассматривался вопрос о том, как идет стабилизация жирными кислотами гидрофильных окислов металлов в средах различной полярности и различных кислотно-основных функций.

При изучении взаимодействий некоторых полимеров (ПЭ, ПС, ПММА и др.) со свежеобразованной поверхностью минеральных наполнителей (CaCO_3 , ZnO , и т. д.) [17], было установлено, что для поверхности с основной природой диспергирующее действие полимеров при их переходе от нефункциональных к карбоксилсодержащим возрастает в ряду ПЭ – ПС – ПММА – полиакриламид – полиметакриловая кислота. Показано, что независимо от природы функциональных групп ПАВ (в отличие от закономерностей адсорбции этих ПАВ из растворов) осуществлялось их необратимое взаимодействие (прививка) со свежеобразованной поверхностью. Привитый слой полимера и ПАВ имеет мозаичную структуру, которая обуславливает эффективную активность наполнителя по отношению к заданному полимерному связующему.

В обзоре [18] также говорится о взаимодействии оксидных пигментов (Fe_2O_3 , Al_2O_3) и ПАВ различного типа (катионные, анионные, неионогенные), о формируемых адсорбционных слоях и влиянии этих слоев на стабильность дисперсии. При этом подтверждается точка зрения о том, что эффект стабилизации обусловлен прочным закреплением ПАВ на поверхности пигментов.

Высказано предположение [19], что при сближении частиц в процессе седиментации, помимо сил расклиниваю-

щего давления, могут дополнительно действовать силы отталкивания фрикционной природы. Наибольший вклад фрикционная сила оказывает при макромозаичном характере поверхности частиц. Она также возрастает по мере увеличения полидисперсности системы и разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Анализу поведения суспензий при малых концентрациях дисперсной фазы в процессе седиментации и влиянию на него гидродинамики (гидродинамическое взаимодействие частиц) посвящена работа [20], в которой, подробно описаны методы экспериментального получения прозрачных и непрозрачных суспензий.

С целью исследования влияния ПАВ на свойства дисперсий авторы [21–23] осуществляли двойное химическое модифицирование поверхности рутила ПАВ с различными функциональными группами (амины, кислоты, спирты). Состав адсорбционного слоя, а следовательно, и устойчивость дисперсии заметно зависят от последовательности модифицирования. Предпочтительнее, чтобы вначале модифицирование проводили аминопроизводными соединениями.

Имеются данные о влиянии дисперсионной среды на макрохарактеристики дисперсий (эти данные получены при исследовании свойств лакокрасочных материалов, в том числе и подвергнутых различным обработкам поверхности на воздухе и в вакууме над P_2O_5 при 353 К). Применяемые в качестве дисперсной фазы растворители характеризовали следующими параметрами: δ_d – ван-дер-ваальсовы силы, δ_p – дисперсионным и поляризационным эффектами, δ_H – силами образования Н-связей. Оценивали скорость седиментации и общее количество осевшего наполнителя. Полученные в изотермических и различных температурных режимах данные позволили установить, что седиментация пигментов почти исключительно связана с поверхностной энергией растворителей, причем склонность пигментов к флокуляции тем меньше, чем лучше обусловленная образованием Н-связей смачиваемость пигмента растворителем и ниже самоассоциация молекул последнего.

Исследовано изменение седиментационного объема (Q) пигментов в неполярных средах при введении в них ПАВ [24, 25]. Получено эмпирическое уравнение, связывающее падение объема при введении ПАВ с изменением межфазного натяжения и адсорбции. С возрастанием длины алифатической цепи ПАВ минимальное значение Q не изменяется, а концентрация ПАВ, при которой достигается это значение, падает. Исходя из размеров монослоя адсорбированной стеариновой кислоты, вычислены удельная поверхность и средний размер частиц TiO_2 .

Интересные данные получены японскими исследователями [26, 27]. В частности, они демонстрируют эксперимент, подтверждающий наличие сил притяжения между коллоидными частицами на расстоянии до единиц и десятков микрометров. Броуновское движение частиц записывалось на видеомagnитофон. Анализ показал, что в исследуемых системах наблюдается движение отдельных частиц, а также образование пар частиц, совершающих кооперативное движение при фиксированном расстоянии между ними. При этом возможен обмен частиц одной из пар на другую отдельную частицу, но расстояние между частицами в парах (r) сохраняется. Установлено наличие пар с двумя величинами расстояний (несколько мкм и десятки мкм). Предполагается, что факт образования таких пар говорит о наличии минимума на кривой потенциальной энергии $U = f(r)$ при очень большом радиусе.

В работах [28–30] проанализированы данные по коагуляции частиц Ag , AgCl , TiO_2 и др., диспергированных в неполярных растворителях с добавками полиэлектролитов и ПАВ. В качестве растворителя использовали метанол, этанол, 2-пропанол, ацетон и смеси этиленгликоля и H -диоксана с водой. При введении электролитов (1:1) устойчивость дисперсий понижается в соответствии с теорией ДЛФО, но при добавлении электролитов с высокой степенью валентности ионов наблюдается существенное отклонение от этой теории. Отмечено, что на состояние дисперсий пигментов влия-

яют многие факторы: состав сольватного слоя, природа ПАВ, полярность дисперсионной среды и т. д. Были проведены прямые измерения сил взаимодействия поверхностей в жидкостях [31]. Установлен характер изменения этих сил в зависимости от природы поверхности частиц, состава жидкости и структуры ее граничных слоев. Особое внимание уделено сольватным силам взаимодействия (гидратным силам отталкивания и гидрофобным силам притяжения), природа которых до конца не выяснена. Авторами [32] дается анализ различных точек зрения на состояние теоретических и экспериментальных исследований молекулярных, электростатических, структурных и стерических сил, действующих между частицами в дисперсных системах. Уточняется принятое ранее определение «гидрофильных коллоидов», как коллоидов, содержащих частицы с умеренной гидрофильностью, отвечающей интервалу краевых углов $10-50^\circ$.

В [33, 34] обобщены некоторые принципы управления свойствами низкоконцентрированных суспензий. Классификация основана на разграничении понятий разбавленной и концентрированной систем, которым соответствуют относительно большие и малые расстояния между частицами по сравнению с радиусом действия поверхностных сил: жесткие (борновские), мягкие (электростатические), стерические и ван-дер-ваальсовы силы. Их комбинации приводят к трем основным типам потенциальных кривых, которые и определяют состояние суспензий. Управление свойствами суспензии сводится к управлению величинами параметров взаимодействия и концентрацией дисперсной фазы. Кроме того, здесь рассмотрены особенности электростатической и стерической стабилизации суспензии, воздействие добавок неадсорбирующихся полимеров. Важно учитывать влияние на реологическое поведение суспензий четырех выше рассмотренных типов межчастичных сил, а также броуновского движения частиц и их гидродинамического взаимодействия с учетом процесса сольватации.

Влияние химического строения ПАВ, относящихся к сложным эфирам фталиевой кислоты, на флокуляцию пигмен-

тов TiO_2 в неводных средах изучено работах [35–39]. Показано, что в очень разбавленных суспензиях (0,005–0,01%) это влияние ослабевает. Величина осадков суспензий зависит от строения эфира тем больше, чем полярнее адсорбат и больше разница в полярности растворителя и растворенного вещества. Из этого следует, что полярность растворителя оказывает, по-видимому, влияние на характер взаимодействия частиц. Измерены теплоты смачивания и адсорбции на границе пигмент–растворитель, в том числе и в присутствии ПАВ. Рассмотрены вопросы диспергирования и стабилизации суспензий с точки зрения термодинамики процессов.

1.2. Регулирование свойств дисперсий порошков с применением высокомолекулярных соединений

В последние годы для регулирования устойчивости дисперсных систем все шире используются высокомолекулярные вещества (ВМС – синтетические и природные полимеры). Это вызвано тем, что весьма малые добавки ВМС (тысячные доли массы дисперсной фазы) могут радикально изменять свойства дисперсных систем. Подобный эффект успешно применяется в различных отраслях современной технологии: очистка питьевых и сточных вод от дисперсных примесей, стабилизация лаков и красок, пищевых и фармацевтических эмульсий, улучшение фильтрационных характеристик осадков, структуры почв и др.

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал, посвященный проблемам управления устойчивостью дисперсий ВМС, который содержится в ряде монографий и обзорных статей [40–48]. Однако если механизм стабилизации дисперсий полимерами в водных средах изучен весьма подробно, то вопросам стабилизации дисперсий твердых частиц в органических средах, к сожалению, уделялось менее пристальное внимание.

На основании анализа имеющихся немногочисленных сведений способы стабилизации неводных дисперсий высо-

комолекулярными соединениями можно классифицировать следующим образом:

1) стабилизация адсорбированными поверхностью частиц дисперсной фазы ВМС;

2) стабилизация полимерами, синтезируемыми на свежесформированной поверхности частиц в результате инициированной полимеризации мономерных соединений;

3) стабилизация неадсорбированными (не связанными с поверхностью) макромолекулами или стабилизация вытеснением.

Рассмотрим каждый из этих способов в отдельности. Во всех этих способах при решении определенных технических задач устойчивостью дисперсных систем управляют посредством регулирования толщины, плотности адсорбированного на поверхности частиц полимера, а также силами сцепления его с поверхностью минеральных частиц. Еще в начале XX в. было изучено стабилизирующее защитное действие на гидрофобные золи золота, серебра, серы и других коллоидов, а также добавок гидрофильных веществ: желатина, крахмала, альбумина, гемоглобина [48]. В результате адсорбции макромолекул и их агрегатов [43, 49–52] существенным образом изменяются свойства границы раздела фаз и интенсивность взаимодействия поверхности с интермицеллярной жидкостью. Это приводит к появлению новых факторов стабилизации дисперсной системы или видоизменению существовавших ранее. Наиболее изучены стерически стабилизированные системы [53]. В частности, показано, что раствор полимера в зависимости от его концентрации может оказывать как стабилизирующее, так и дестабилизирующее действие на суспензии. Дестабилизация (флокуляция) наблюдается при концентрации раствора меньше концентрации полимерных цепей в поверхностном слое. При этом происходит обеднение поверхностного слоя за счет диффузии макромолекул в объем. В случае, когда концентрация свободных макромолекул в растворе превышает их концентрацию в поверхностном слое, обедненный слой по-

лимерных молекул на поверхности частиц пополняется и наступает стабилизация.

Изучена седиментация частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в растворе эпоксидного олигомера (стабилизатор дисперсий полифенилэпоксикоксан) [54]. Полученные данные сопоставлены с измерениями вязкости раствора олигомера и проанализированы в рамках представления о термодинамическом качестве растворителя. На основании полученных данных показано, что с термодинамическим качеством растворителя коррелирует количество адсорбированного поверхностью стабилизатора (олигомера) и прочность его связи с поверхностью.

Экспериментальное определение сил взаимодействия между двумя твердыми поверхностями с адсорбированными полимерными слоями в жидкой среде показало [35, 36], что современными методами их можно измерить с точностью до 10 мН. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие адсорбированных слоев определяется типом растворителя. Так, в «хорошем» растворителе наблюдается дальное действие сил отталкивания, обусловленное концевыми участками макромолекул в растворах.

О стерической стабилизации дисперсии идет речь и в [55, 56]. Ее авторами проведено исследование агрегативной устойчивости порошков Si, диспергированных в бензоле и трихлорэтаноле в присутствии полистирола, ПММА и их сополимера. Установлено, что ПММА обеспечивает более высокую устойчивость, чем ПС, в связи с тем что он в отличие от ПС способен образовывать с окисленной поверхностью SiH-связи. Благодаря адсорбции этих полимеров на поверхности Si возможно получение стерически стабилизированных неводных дисперсий Si, устойчивость которых сравнима с их устойчивостью в воде.

В работах [57–59] высказана идея стабилизации дисперсий адсорбированными полимерами и проведена статистическая обработка данных по влиянию адсорбированных

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Общая характеристика и свойства органо-минеральных дисперсных систем.	7
1.1. Суспензии порошков, стабилизированные низкомолекулярными поверхностно-активными веществами.	11
1.2. Регулирование свойств дисперсий порошков с применением высокомолекулярных соединений	16
1.3. Роль межфазных взаимодействий кислота-основание в получении и управлении свойствами дисперсий.	26
1.3.1. Энергетика диспергирования в неводных средах. Фактор специфического взаимодействия на межфазных границах	27
1.3.2. Оптимизация взаимодействий кислота–основание на межфазных границах с целью решения некоторых технических задач.	41
Глава 2. Низкоконцентрированные органо-минеральные дисперсии в индивидуальных органических жидкостях	50
2.1. Диспергирующее и стабилизирующее действие неводных сред при получении суспензий и его связь с межфазным кислотно-основным взаимодействием.	50
2.2. Свойства дисперсий каолина в растворах полиметилметакрилата, содержащих в качестве растворителя льюисовские кислоты и основания	64
2.2.1. Дисперсный состав и стабильность системы каолин – полиметилметакрилат – хлороформ	65
2.2.2. Свойства суспензий каолина в метиленхлориде	71
2.2.3. Особенности стабилизации дисперсий каолина в циклогексаноне	77
2.2.4. Дисперсии природного и модифицированного каолина в ацетоне	84
2.2.5. Сравнительная оценка влияния кислотно-основных свойств ингредиентов на седиментационную устойчивость дисперсий каолина	87
2.3. Механизм стабилизации полимерсодержащих дисперсий BeO в различных органических жидкостях	97
2.4. Регулирование устойчивости дисперсий ZnO в полимерсодержащих органических средах путем изменения кислотно-основных функций ингредиентов	107
2.5. Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсий минеральных порошков в неводных средах с кислотным стабилизатором.	118

2.5.1. Дисперсии каолина и оксида цинка, стабилизированные сополимером винилацетата и винилхлорида	118
2.5.2. Роль дисперсионной среды в формировании устойчивых дисперсий оксида циркония.	126
Глава 3. Регулирование свойств суспензий порошков в бинарных жидкостях	134
3.1. Полимерсодержащие дисперсии каолина в бинарном растворителе ацетон–хлороформ.	135
3.2. Коллоидно-химические свойства дисперсий оксида цинка в бинарной смеси бензиловый спирт–этилацетат	142
3.3. Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсий оксида бериллия в бинарной дисперсионной среде с кислотным стабилизатором	149
Глава 4. Концентрированные суспензии порошков в жидкостях с различными электро- и нуклеофильными свойствами	163
4.1. Общие вопросы, связанные с регулированием свойств концентрированных органо-минеральных дисперсных систем	164
4.2. Структурообразование в концентрированных дисперсиях минеральных порошков, содержащих различные активные добавки.	170
4.2.1. Дисперсные структуры каолина в неводных средах, включающих поверхностно-активные вещества	171
4.2.1.1. Реология дисперсий каолина в жидкости электрофильного типа с регулируемой концентрацией полиметилметакрилата.	172
4.2.1.2. Реология дисперсий модифицированного каолина в ньютоновских растворах ПММА	184
4.2.1.3. Структурообразование в неньютоновских растворах полиметилметакрилата, содержащих модифицированную глину.	189
4.2.1.4. Реологические и структурно-механические свойства дисперсий глинистого материала в углеводородных средах с различными донорно-акцепторными свойствами	197
4.2.2. Реологические свойства высоконаполненных дисперсий ZnO в полимерсодержащих средах, включающих льюисовские кислоты и основания	207
Глава 5. Особенности регулирования свойств дисперсий порошков в водной среде, содержащей высокомолекулярные добавки в различной физической форме	222
5.1. Седиментационная устойчивость дисперсий порошков в растворах поливинилового спирта	222
5.2. Суспензии каолина и ZnO в водных дисперсиях акриловых сополимеров.	228

Глава 6. Применение фактора взаимодействия кислота–основание для решения ряда технических задач.	238
6.1. Регулирование когезии в наполненных полимерных пленках и адгезии на границе адгезив–субстрат при создании гравировальных материалов.	238
6.2. Бислойные пленки со съемным лаковым слоем	254
6.3. Разработка композиции для создания чертежной кальки повышенной светопрозрачности на полимерной основе электронодонорного типа	257
6.4. Интеркалирование минералов с жесткой слоистой структурой (кандитов) электронодонорным соединением в присутствии льюисовской кислоты	259
6.5. Получение наноструктур оксидов металлов в межслоевом пространстве слоистых минералов.	265
6.6. Повышение оптической плотности изображения на слоях с фотохимическим дублированием, используемых в электронной и картографической промышленности	277
Заключение	283
Литература	287

Научное издание

Кошевар Василий Дмитриевич

ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ ДИСПЕРСИИ РЕГУЛИРОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *Т. А. Горбачевская*

Художественный редактор *Е. Н. Вишнякова*

Технический редактор *Т. В. Летьен*

Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 22.09.2008. Формат 84×108^{1/32}. Бум. офс. № 1. Гарнитура Таймс ЕТ. Усл. печ. л. 16,38. Усл. кр.-отт. 16,8. Уч.-изд. л. 15,5. Тираж 150 экз. Заказ 383.

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Белорусская наука». ЛИ № 02330/0131569 от 11.05.2005. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.

Отпечатано в РУП «Издательский дом «Белорусская наука».