НИЗКАЯ АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Ю.И. Толкачёва

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: ershova-july@mail.ru

LOW AGGREGATION STABILITY OF INDUSTRIAL NANOPOWDERS IN SURFACTANT SOLUTIONS

Y.I. Tolkachyova

Scientific Supervisor: associate professor, PhD Anna Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin avenue, Tomsk, 634050 Russia

E-mail: ershova-july@mail.ru

Abstract. *The effect of the dispersion of aqueous suspensions on the dispersion properties of industrial Al_2O_3 nanopowders with an average particle size of 50, 140 and 250 nm was investigated. Using ultrasound and/or with the addition of citric and aminoacetic acids (0,5, 5 and 10 $g \cdot L^{-1}$), it has been shown the low aggregation stability of chosen particles in watering medium. The aggregative stability of the particles increased with decreasing particle size. Regardless of surfactant type and the initial particle size, concentration increase of carboxylic acids under the selected conditions had little effect on the degree of particle dispersion. Reducing the acidity of the medium (from 10 to 3 of pH units) contributed to the enhanced aggregation of nanoparticles.*

Введение. Наночастицы находят применение при создании неосаждающихся лаков и красок [1], бактерицидных составов [2], биодобавок [3], косметических продуктах [4]. Благодаря высокой поверхностной энергии частицы нанопорошков при хранении, транспортировке и применении подвергаются значительной агрегации. Поэтому в некоторых применениях наночастицы удобно использовать в виде суспензии [5]. Однако, при попадании в водную среду, наночастицы образуют неустойчивые системы [6], а агрегация обусловлена как высокой поверхностной энергией, так и концентрацией, зарядом, размером, структурой, формой и составом наночастиц [7]. В тоже время особенности поведения нанопорошков в водных суспензиях и закономерности их стабилизации изучены недостаточно, что не позволяет готовить агрегативно-устойчивые и неосаждающиеся гидрозоли наночастиц разного состава и применять их на практике.

Настоящая работа нацелена на установление закономерностей изменения агрегативной устойчивости промышленных нанопорошков в водных системах с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки оксида алюминия (Al_2O_3) разной степени дисперсности, полученные с помощью плазмохимического синтеза (Al_2O_3 – 50 нм; Al_2O_3 – 140 нм; Al_2O_3 – 250 нм). Морфологические и дисперсионные характеристики сухих порошков исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии

JEM-2100F (JEOL, Япония, ПЭМ). Агрегативную устойчивость суспензий наночастиц определяли по изменению кривой распределения частиц по размерам. Измерения проводили на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония), снабженного лазером, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны λ=375 нм. Все эксперименты проводили в течении 30 минут при включенной лопастной мешалке без ультразвуковой обработки. Из кривой распределения рассчитывали средний размер частиц в суспензии.

В работе готовили водные суспензии с концентрацией наночастиц 0,03 мг/л (Acculab ALC-210D4, Germany, погрешность ± 0,0001 г) по методике, включающей ультразвуковую обработку концентрированной суспензии в дистиллированной воде (30 мин, 260 Вт) с последующим добавлением растворов аминоуксусной и лимонной кислот в концентрациях 0,5…20 г/л при разном значении pH (3…10) на основе дистиллированной воды (pH=6,8 ± 0,2, аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) при 22 ± 2 ºС.

Основные результаты. Согласно данным ПЭМ исследуемые наночастицы образуют агрегаты (в среднем 4,5…6,7 частиц в агрегате), в которых между частицами преимущественно коллоидальное (не фазовое) взаимодействие (рис.1а-в), что является предпосылкой для последующего диспергирования.

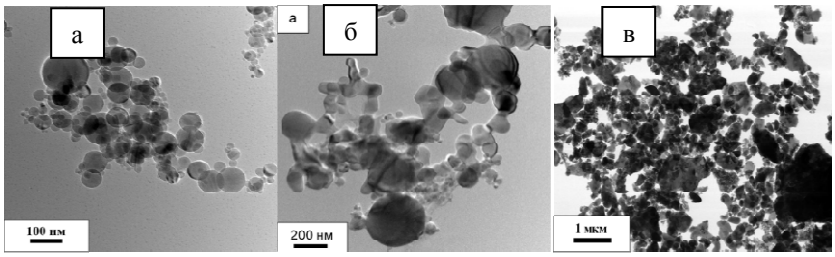

Рис. 1. ПЭМ- изображения образов: а) Al_2O_3-50 ($d_{ср.\ агрегатов}$=335±17 нм); б) Al_2O_3-140 ($d_{ср.\ агрегатов}$=840±20 нм); в) Al_2O_3-250 ($d_{ср.\ агрегатов}$=1138±152 нм).

В работе показано, что использование только УЗ-обработки (без добавления ПАВ) недостаточно для разрушения агрегатов: в дистиллированной воде образуются суспензии со средним размером агрегатов 0,6±0,5 мкм, 3,8±0,2 мкм и 9,2±0,9 мкм для суспензий Al_2O_3–50, Al_2O_3–140 и Al_2O_3–250, соответственно. Очевидно, что агрегативная устойчивость уменьшается с увеличением размера частиц. Эта зависимость сохраняется для всех экспериментов в растворах ПАВ. Добавление выбранных ПАВ при заданных условиях неоднозначно влияет на агрегативную устойчивость образующихся суспензий оксида алюминия. Показано, что независимо от типа ПАВ и исходного размера наночастиц увеличение концентрации карбоновых кислот оказывает слабое влияние на степень диспергирования частиц. Например, при концентрации лимонной кислоты (pH=6) 0,5 , 10 и 20 г/л средний размер частиц составляет 1,9±0,1 мкм, 0,9±0,2 мкм, 1,15±0,3 мкм для нанопорошка Al_2O_3–50. А при добавлении лимонной кислоты в концентрациях 0,5 г/л, 5 г/л и 10 г/л, средние размеры частиц соответственно равны 2,5±0,1 мкм, 2,5±0,1 мкм и 2,8±0,2 мкм» для частиц Al_2O_3–140. Эксперименты в растворах с разной кислотностью с использованием Al_2O_3–50 позволили установить, что в сильнокислой среде агрегация наночастиц усиливается: на кривой распределения частиц по размерам уменьшается основной пик, и появляется пик, характерный для более крупной фракции агрегатов (рис.2, pH=3). Показано, что в

растворах ПАВ с pH «3…6…10 уд. ед.» средний размер агрегатов составил 2,6±0,8…0,75±0,3…0,43±0,2 мкм».

Сравнение влияния природы ПАВ на агрегативную устойчивость частиц показало, что при добавлении 10 г/л лимонной кислоты и 20 г/л глицина (рис.3) средние размеры агрегатов нанопорошков Al_2O_3-50, Al_2O_3-140 и Al_2O_3-250, соответственно равны 0,99±0,2…1,87±0,6, 2,87±0,2…1,41±0,1 и 2,08±0,1…1,28±0,2 мкм.

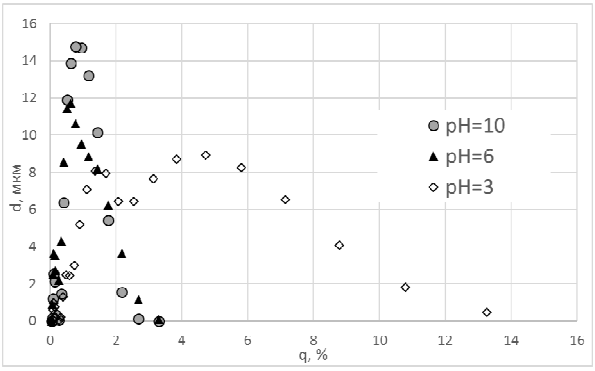

Рис. 2. Распределение частиц/агрегатов Al_2O_3-50 по размерам в водном растворе лимонной кислоты

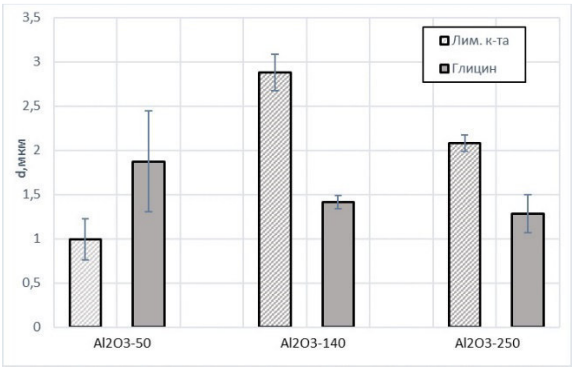

Рис. 3. Средний размер частиц в растворах лимонной и аминоуксусной кислот

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bellotti N., Romagnoli R., Quintero C., Domínguez-Wong C., Ruiz F., Deya C. Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints // Progress in Organic Coatings. – 2015. –V. 86. – P. 33–40.
2. Yahyaei B., Azizian S., Mohammadzadeh A., Pajohi-Alamoti M. Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial treatment of waste water // Chemical Engineering Journal. – V. 247. –2014. – P. 16–24.
3. Rezić I., Haramina T., Rezic T. Metal nanoparticles and carbon nanotubes-perfect antimicrobial nano-fillers in polymer-based food packaging materials // Food Packaging. – 2017. – P. 497–532.
4. Katz L. M., Dewan K., Bronaugh R. L. Nanotechnology in cosmetics // Food and Chemical Toxicology. – 2015. –V. 85. – P. 127–137.
5. Кустов О.Ю., Малинин В.И., Беломытцев О.М. Исследование влияния нанопорошков оксида алюминия на триботехнические свойства масел и определение областей их применения // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – Пермь: ПНИПУ. – 2014. – № 36. – С. 131.
6. Studart A.R., Amstad E., Gauckler L.J. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // Langmuir. – 2007. – V.23. – P. 1081–1090.
7. Farre M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 393. – P.81–95.