

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОПОРОШКОВ В РАСТВОРАХ ПАВ

А.С. Комутова¹, А.Ю. Годымчук^{1,2}, Д.В. Кузнецов², С.И. Сенатова²

Научный руководитель: доцент А.Ю. Годымчук

¹ Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

² НИТУ «МИСиС», Россия, г.Москва, Ленинский пр., 4, 119049

E-mail: ainagul_komutova@mail.ru

SEDIMENTATION STABILITY OF NANOPOWDERS IN SURFACTANT SOLUTIONS

A.S. Komutova¹, A.Y. Godymchuk¹, D.V. Kuznetsov², S.I. Senatova²

Scientific Supervisor: Ass. Prof. A.Y. Godymchuk

¹ Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

² National University of Science and Technology «MISIS», Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4, 119049

E-mail: ainagul_komutova@mail.ru

The development of stable suspensions of nanoparticles is an urgent task for creation of bactericidal sols, biological supplements, paint coatings etc. The influence of low molecular anionic surfactants on the sedimentation stability of aqueous dispersions of TiO₂, ZnO plasmochemical nanopowder is demonstrated in this work. It is shown that the electrokinetic properties of the nanoparticles depends on the concentration and type of ionic surfactant. The carboxyl groups of citric and acetic acids were used as surfactants. Using the method of dynamic light scattering it was shown that the adsorption proceeds less intensively in the sodium acetate suspensions than in sodium citrate.

Получение стабильных суспензий является актуальным для разных направлений: создание бактерицидных золей, биодобавок, добавок в лакокрасочные покрытия и т.д. Среди всех методов приготовления стабильных суспензий (ультразвуковая обработка, перемешивание и др.) только добавление стабилизаторов позволяет контролировать дисперсность суспензий продолжительное время и не требует длительной пробоподготовки [1]. Известны работы, в которых простейшие карбоновые кислоты используют при синтезе наночастиц [2, 3] или для снижения агрегации некоторых наночастиц [4]. Однако, экспериментальных данных крайне недостаточно для разработки стабильных лиозолей промышленных наночастиц. В настоящей работе исследовали влияние низкомолекулярных карбоновых кислот на седиментационную устойчивость водных суспензий наночастиц.

Объектами исследования выступали плазмохимические наночастицы TiO₂ и ZnO, производство которых постоянно растет для добавок в самоочищающиеся, необрастающие, противомикробные покрытия, краски, пасты, строительные лаки и фасадные краски и др. [5].

В работе готовили водные суспензии с добавлением натриевых солей уксусной (AcetNa) и лимонной кислоты (CitNa). Суспензии готовили путем смешивания (5 минут, гомогенизатор) 5 мг нанопорошка (весы ANDGR-202, Германия) с 50 мл раствора с концентрацией ПАВ 0, 20 и 100 мг/л. Седиментационную устойчивость суспензий оценивали по изменению дисперсионных (размер частиц/агрегатов) и электрокинетических свойств (ζ -потенциал) наночастиц в осветленной суспензии с помощью прибора Zetasizer Nano Malvern (Великобритания).

Исследуемые нанопорошки TiO_2 и ZnO подвержены определенной степени агрегации (табл.).

Таблица. Размерные характеристики порошков

Нанопорошок	Метод низкотемпературной адсорбции азота		Просвечивающая электронная микроскопия	
	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер частиц, нм	Средний размер частиц, нм	Средний размер агрегатов, нм
TiO_2	22,45	66	51	204
ZnO	26,80	40	42	105

При попадании в дистиллированную воду образуются малоустойчивые суспензии (рис.1), электрокинетическая устойчивость которых меняется во времени и зависит от природы и концентрации используемого ПАВ.

Так, при добавлении ПАВ в концентрации 20 мг/л ξ -потенциал частиц в TiO_2 -суспензиях уменьшился от -14,53 мВ (без ПАВ) до -17,93 мВ (AcetNa) и до -20,36 мВ (CitNa). При этом, чем выше концентрация ПАВ, тем ниже заряд частиц. Однако вне зависимости от концентрации и содержания дисперсионной среды в течение первых 16 часов величина ξ -потенциала стремилась к нулю (рис.1а). Подтверждением образования неустойчивых суспензий является осаждение крупной фракции. Например, в растворе без ПАВ по данным дисперсионного анализа $d_{\text{ср}}$ уменьшался от 697 нм до 248 нм.

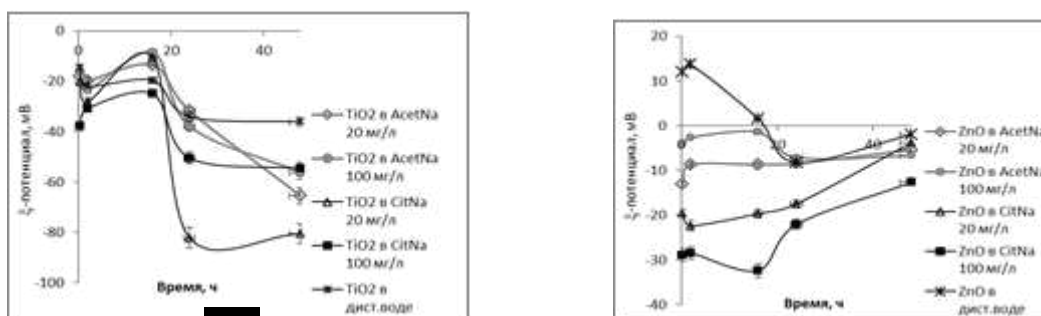


Рис. 1. Изменение ξ -потенциала частиц/агрегатов суспензий TiO_2 (а) и ZnO (б) на основе цитрата натрия (CitNa) и ацетата натрия (AcetNa) в концентрациях 0, 20 и 100 мг/л

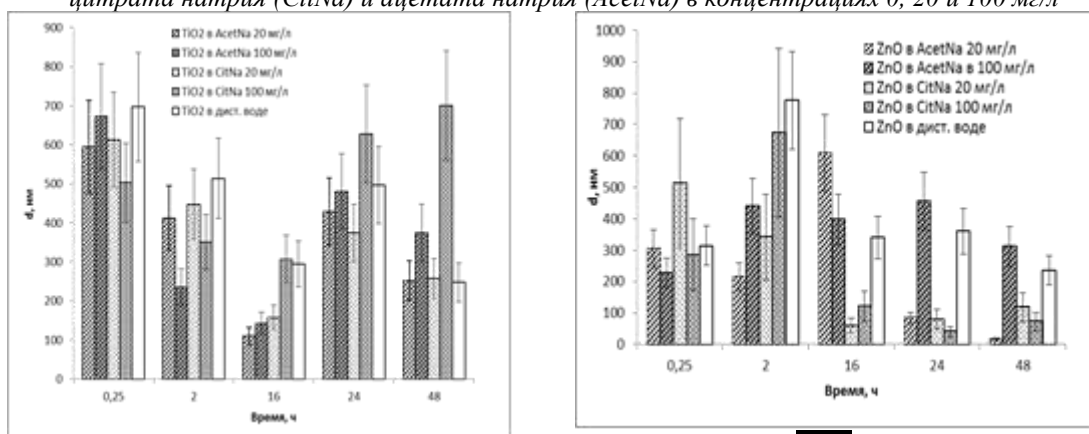


Рис. 2. Изменение дисперсионного состава частиц/агрегатов суспензий TiO_2 (а) и ZnO (б) на основе цитрата натрия (CitNa) и ацетата натрия (AcetNa) в концентрациях 0, 20 и 100 мг/л

Дальнейшее отстаивание суспензий привело к образованию седиментационно устойчивого в течение 48 часов лиозоля с низким значением ξ -потенциала. Например, в ряду растворов « H_2O - AcetNa- CitNa» образуются дисперсии с зарядом «-36,12 – -65,5 мВ – -80,5 мВ», соответственно. По всей видимости, в

первые сутки диффузия карбоксильных групп к поверхности конкурирует с диффузией OH^- -групп, способствующих агрегации и препятствующих адсорбции ПАВ на поверхности. После того, как конкуренцию выигрывают Cit- и Асес-группы, в суспензии формируется агрегационно- и седиментационно-устойчивый лиозоль частиц TiO_2 со стабильными электрокинетическими параметрами и $d_{\text{ср}} = 258 \dots 595$ нм (рис.2а).

В ZnO-суспензиях добавление ПАВ приводит к перезарядке поверхности частиц (рис.1б), но это не оказывает большого влияния на их размер (рис.2б). В растворах ПАВ суспензии более стабильны в течение 1–2 часов: в растворе CitNa (100 мг/л) ξ -потенциал достигает -28,4 мВ, $d_{\text{ср}} = 479$ нм. Однако вне зависимости от типа и концентрации ПАВ все суспензии через 48 часов теряют свою стабильность: электрокинетический потенциал частиц ZnO за 48 часов стремится к нулю: -3,81...-5,32 мВ, а в суспензии остаются лишь частицы с $d_{\text{ср}} \sim 80$ нм. По всей видимости, в ZnO-суспензиях в дисперсионной среде накапливается слишком большое содержание OH^- -групп, а при увеличенном pH может протекать адсорбция не карбоксильных групп, а молекул солей. При этом, не смотря на небольшие значения ξ -потенциала, в ацетатном растворе и дистиллированной воде наблюдается наибольшая седиментационная устойчивость суспензий.

Таким образом, показано, что адсорбционная активность наночастиц TiO_2 по отношению к цитрат-анионам уменьшается, а по отношению к ацетат-анионам увеличивается. Для наночастиц ZnO наблюдается обратная тенденция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farré M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barceló D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // International Journal of Refrigeration. – 2011. – № 2008. – P. 81–95.
2. Kawagoe Y., Moriyama K., Togo H. Facile preparation of amides from carboxylic acids and amines with ion-supported Ph3P // Tetrahedron. – 2013. – № 69. – P. 3971–3977.
3. Jiang B., Yin H., Jiang T., Fan Z., Li Ch., Wu J., Wada Y. Size-controlled of anatase TiO_2 nanoparticles by carboxylic acid group-containing organics. – 2005. – № 2. – P. 595–599.
4. Zhao Z., Wang X., Zhao C., Zhu X., Du S. Adsorption and desorption of antimony acetate on sodium montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – № 345. – P. 154–159.
5. Shi L., Zhao Y., Zhang X., Su H., Tan T. Antibacterial and anti-mildew behavior of chitosan/nano- TiO_2 composite emulsion // Korean J. Chem. Eng. – 2008. – № 25. – P. 1434–1438.