

В. М. ШЕВЧЕНКО, О. Л. АЛЕКСЕЄВ, А. Т. БЕЗНІС
**РОЛЬ ЗАРЯДУ ПОВЕРХНІ ПІГМЕНТУ
У ВИГОТОВЛЕННІ СТІЙКИХ
ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ**

Для спеціальних видів друку використовуються фарби, основу яких складає жовтий залізоокисний пігмент, диспергований у водному розчині аміаку, стиромалі, спирту та інших речовинах [1]. Така система у концентрованому стані однорідна та седиментаційно стійка. Однак при розбавленні водою до експлуатаційних концентрацій стійкість порушується, причому не тільки седиментаційна, але й агрегативна. Агрегація часток, як відомо, різко знижує якість фарб і покриття [2]. Це може статися з кількох причин: при розбавленні системи змінюється концентрація стабілізатора, іонний склад розчину, його рН, в'язкість дисперсії, її електрокінетичний потенціал та інші електроповерхневі властивості.

З'ясуємо електроповерхневі властивості водних і водно-спиртових дисперсій жовтого залізоокисного пігменту при розбавленні. Є підстави вважати, що вони залежать не тільки від складу дисперсійного середовища, а й від зміни концентрації часток дисперсійної фази, якою є пігмент. Залежність електроповерхневих властивостей високодисперсних систем від їх концентрації детально вивчена у працях [3, 4]. Знак заряду часток, умови їх перезарядки, електропотенціал, концентрацію початку структуроутворення ми визначали методом електроосмотичного переносу [5].

Досліджували жовтий залізоокисний пігмент марки Ж-1 с розміром часток 0,4—0,5 мкм та питомою поверхнею 9—10 м²/г. Зразок заливали дистильованою водою у співвідношенні Р : Т = 100. Центрифугуванням одержували пасту з концентрацією $C_T = 0,54$. Пасту зберігали в центрифугі. З неї шляхом послідовного розбавлення готували зразки з різними значеннями C_T . Зразки ретельно перетирали склянню паличкою й розмішували в електроосмотичній комірці. Боковою рідиною був центрифугат.

Перша серія вимірів показала, що в разі негативно заряджених часток спостерігається значний розкид точок (рис. 1). Отже, не тільки розбавлення, але і час встановлення рівноваги після розбавлення має істотний вплив на значення електроосмотичного

переносу. Звичайно таке явище властиве для процесів, пов'язаних з перезарядкою дисперсних систем [6]. Тому спочатку зразок ретельно відмивали, а потім досліджували його електроосмотичний перенос в залежності від C_T (рис. 2). Після відмивки негативний знак заряду часток змінився на позитивний. При цьому електроосмотичний перенос збільшився у десять разів. Його залежність від C_T стала більш стабільною і відповідала теоретичній. Точка

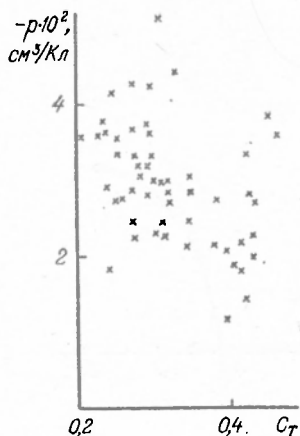


Рис. 1. Залежність електроосмотичного переносу від концентрації вихідного пігменту у відсутності контролю над рівновагою в системі.

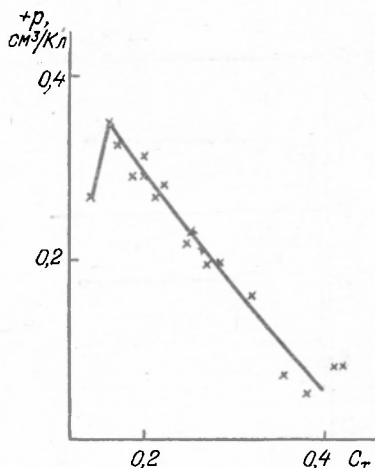


Рис. 2. Електроосмотична крива відмитого пігменту.

максимуму, що визначає початок структуроутворення, $C_T=0,16$. Вихідна фарба має $C_T=0,2$, тобто дуже наближена до точки формування коагуляційної структури.

У попередніх дослідженнях кінетики перезарядки [7] виявлено, що на зміну знака заряду сильно впливає співвідношення об'єму, концентрації електроліту, значення поверхні часток і тривалість контакту їх з розчином. Причому ця тривалість становить години, тобто вона значна і залежить від природи поверхні.

Умови перезарядки пігменту вивчали наступним чином. Рівні наважки сухого пігменту (по 5 г) заливали різною кількістю дистильованої води. Періодично перемішуючи, суспензії відстоювали більше 8 год., їх концентрації C_T фіксували. Відфільтрований осад переносили в бюкс, ретельно перемішували та клали в електроосмотичну комірку. Концентрація пасти в комірці у всіх випадках виявлялась сталою $C_T=0,36$. За бокову рідину був фільтрат. На рис. 3 (крива 1) показано, що при концентрації суспензії $C=1,8\%$ відбувається перезарядка часток. Якщо за умови значних концентрацій суспензії електроосмотичний перенос мало зале-

жить від C_T , то при розбавленні її до співвідношення $P:T=50$ спостерігається різке зниження його до нуля з наступною зміною напрямку руху рідини, що свідчить про зміну заряду поверхні.

Вивчали кінетику перезарядки при співвідношенні в суспензії $P:T=60$ (рис. 3, крива 2). Якщо концентрація суспензії $C=1,6\%$, то перезарядка настає приблизно через 1,5 год., після чого електроосмотичний перенос зростає і стає постійним через 8 год. Дані рис. 3 свідчать про високу чутливість електричної природи по-

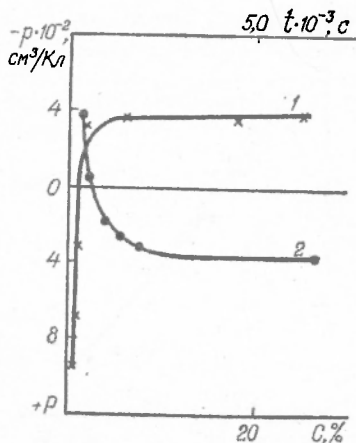


Рис. 3. Вплив концентрації суспензії (1) та часу контакту фаз (2) на процес перезарядки пігменту.

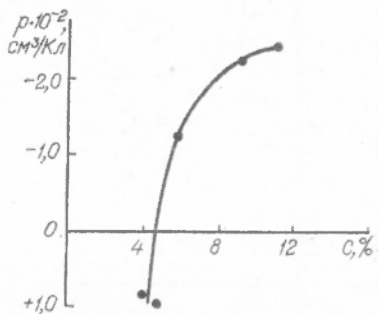


Рис. 4. Вплив концентрації суспензії на перезарядку пігменту при $pH=10,2$.

верхні до зміни таких факторів, як концентрація розчину, часток дисперсної фази та тривалості контакту. Все це відбувалось у воді, склад якої змінювали з часом за рахунок розчинення та десорбції присутніх у вихідному пігменті домішок. У зв'язку з цим цікаво з'ясувати роль кислотності середовища, оскільки в оксидах і гідроксидах потенціаловизначаючими є іони H^+ та OH^- . Концентрація суспензії у всіх випадках однакова і становить $C_T=14,3\%$ (наближена до робочої). Розчини, в яких визначали P , мали pH : 2,0; 3,5; 6,6; 9,6; 9,9; 10,2; 10,5. У кислому та нейтральному середовищі пігмент зберігав негативний знак заряду і тільки при $pH=9$, і вище відбувалась його зміна на позитивний. Тоді залежність P від C_T при $pH=10,2$ (рис. 4) показує, що точка перезарядки зміщується в зону більш високих значень концентрації суспензії.

Безсумнівно, що поверхня пігменту під час приготування фарб знаходиться у постійному контакті з потенціаловизначаючими іонами. Зміна співвідношення $P:T$ зміщує рівновагу між поверхнею часток і розчином, що спричиняє зміну знака заряду навіть на протилежний. Це в свою чергу може позначитись на взаємодії часток з молекулами стабілізатора (стиромалі), а також між собою. Незважаючи на те що значення електрокінетичного потен-

ціалу, коли можливе використання формули Гельмгольца—Смолуховського, незначні (до 25 мВ за абсолютним значенням), легкість, з якою відбувається зміна знака заряду, може бути причиною, за якої частки одержують протилежний за знаком заряд, тобто утворюються умови для взаємної коагуляції частин. Разом з тим не тільки коагуляція може позначатися на якості фарби. Сам по собі заряд поверхні пігменту визначає її якість. Наприклад, негативно заряджений вихідний (початковий) пігмент ретельно відмивали дистильованою водою до питомої електропровідності $6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1} \text{ Ом}^{-1}$ та висушували. Заряд часток позитивний. Але спроба одержати з цього зразка добру фарбу за стандартною методикою не вдалася, оскільки вона за всіма показниками не відповідала необхідним вимогам. Звідси з достатньою вірогідністю випливає, що найбільш кондиційний той пігмент, у якого потенціал поверхні найбільший.

Складова частина композиції фарби — спирт. Як показали наші дослідження, зі зростанням його концентрації збільшуються абсолютні значення негативного ζ -потенціалу біля поверхні пігменту. Можна припустити, що це сприяє взаємодії часток з молекулами стиромалі та підвищенню стійкості дисперсії в цілому. Але стиромаль добре розчиняється тільки у лужному середовищі, тобто за умов, що, як показано вище, викликають перезарядку часток пігменту. Тому необхідно дуже строго контролювати процес розчинення стиромалі, намагаючись не виходити за межі нейтрального розчину. Іншою обставиною, яку треба мати на увазі, є знак заряду вихідного пігменту. Як виявлено, деякі партії пігменту мають додатний знак потенціалу поверхні. За цією ознакою пігмент не гостується, а роль його, як бачимо, дуже велика.

Список літератури: 1. *Алексеев О. Л.* Дослідження електроосмосу в високодисперсних системах. — *Фізико-хімічна механіка та ліофільність дисперсних систем*, 1978, № 10, с. 16—33. 2. *Алексеев О. Л.* Критерій перекриття подвійних електричних шарів. — *Фізико-хімічна механіка та ліофільність дисперсних систем*, 1977, № 9, с. 55—60. 3. *Алексеев О. Л., Бойко Ю. П., Овчаренко Ф. Д.* Вивчення поверхневого заряду та кількості зв'язаної води в подвійному електричному шарі водяних дисперсій глинистих мінералів. — *Колоїдний журн.*, 1975, 37, № 5, с. 835—839. 4. *Алексеев О. Л., Овчаренко Ф. Д.* Вплив концентрації високодисперсної твердої фази на електроосмос. — *Колоїдний журн.*, 1974, 36, № 1, с. 121—123. 5. *Бойко Ю. П., Алексеев О. Л., Овчаренко Ф. Д.* Методика дослідження електроповерхневих властивостей високодисперсних речовин. — *Колоїдний журн.*, 1977, 39, № 3, с. 433—437. 6. ТУ 29-1071-83. Фарби водорозчинні серії СГ 1.7.1 для глибокого друку. — Введ. з 09.02.81 до 01.01.86. 7. *Штерн М. А., Горелик Г. Н.* Пігменти. Коротка хімічна енциклопедія, 1964, Т. 3, с. 1011—1025.

The article is devoted to the investigation of electroosmotic transferring of yellow iron oxide pigment depending on the concentration of the solid phase. The paper has proved that the size and sign of the surface pigment charge depends on its concentration in suspension and it has stated the influence of sign and size of electrokinetic potential of components of the system on its stability.

Стаття надійшла до редколегії 25. 04. 85