

Г. В. Булидорова, А. Л. Афанасьева

КИНЕТИКА СТЕСНЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ТАЛЬКА ТМО В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОФОБИЗАТОРА

Ключевые слова: порошок талька, водная дисперсия, стесненное осаждение, гидрофобизатор.

Изучена кинетика стесненного осаждения водной дисперсии талька в присутствии гидрофобизатора. Получены кривые распределения частиц талька по размерам. Определены краевые углы смачивания, измерена электрическая проводимость растворов и электрокинетический потенциал частиц.

Keywords: talc powder, aqueous dispersion, constrained deposition, waterproofing agent.

Kinetics of aqueous talc dispersion constrained deposition in presence of waterproofing agent has been explored. The particle-size distribution of talc was examined. Wetting angles, electric conductivity of the solutions and zeta potential of particles are determined.

Введение

Один из самых распространенных минералов – силикатный минерал тальк – широко применяется в быту и различных отраслях промышленности, в том числе медицинской и парфюмерно-косметической. Этому способствует относительно невысокая цена на порошок талька в сочетании с уникальным комплексом его физико-химических свойств. Мягкость минерала и особая «чешуйчатая» структура частиц порошка позволяет использовать его для уменьшения трения. Плюсом пластинчатой формы частиц является их меньшая опасность для органов дыхания (по сравнению, например, с игольчатыми частицами). Тальк нерастворим в воде, гидрофобен, химически инертен, термостоек, имеет высокую адсорбционную способность, легко измельчается. Добавки талька позволяют улучшить реологические свойства различных дисперсий. Введение талька в состав красок и покрытий позволяет снизить их водо-, свето- и газопроницаемость, улучшить укрывистость и прочность покрытий. Тальк безопасен для окружающей среды и (при использовании для очистки воды) не оказывает негативного влияния на свойства донного ила [1, 2].

Тальк нередко подвергают предварительной обработке, приводящей к модификации поверхности порошка и оптимизации его свойств. В частности, применяющийся в косметической промышленности тальк зачастую обрабатывают гидрофобизирующими составами, в результате чего продукты, содержащие тальк, не впитывают пот и влагу из воздуха и потому лучше сохраняют свои характеристики [3].

Свойства и особенности водных дисперсий талька довольно хорошо изучены. Так, в работе [4] комплексно исследовано влияние ряда факторов, в частности, степени дисперсности и формы частиц порошка, pH среды, присутствия электролитов и ПАВ и др., на стабильность суспензий талька. В работе [5] установлены зависимости адсорбции ПАВ на поверхности талька от дисперсности талька, природы ПАВ, температуры и кислотности среды, оценены скорости формирования осадка. В качестве ПАВ использовали олеат натрия и жидкость «Пента-

416». Однако широкий спектр вопросов, касающихся поведения суспензий талька, все еще остается открытым. В данной работе исследовано поведение талька марки ТМО (тальк медицинский очищенный), применяющегося в качестве наполнителя лекарственных форм как наружного, так и внутреннего и применения, в условиях стесненного осаждения в присутствии гидрофобизатора.

Частицы талька в водной суспензии подвержены седиментации – осаждению в поле действия гравитационных сил.

При низкой концентрации частиц в жидкости они не оказывают влияния друг на друга, их осаждение протекает в условиях свободного обтекания частицы жидкостью. Частица движется вниз под действием силы тяжести, которая уравнивается силой трения. Такое осаждение называют свободным.

Скорость движения частицы в условиях свободного осаждения обычно оценивают (принимая частицу сферической), используя уравнение Стокса. Скорость свободного осаждения зависит от вязкости дисперсионной среды, различия плотностей среды и частиц дисперсионной фазы и индивидуальных свойств каждой частицы. В случае полидисперсных суспензий в нижнем слое осадка оказываются самые крупные частицы, а более мелкие попадают в верхние слои.

Стесненное (или консолидированное) осаждение наблюдается при достаточно высокой концентрации дисперсионной фазы. В этом случае, вследствие близости частиц друг к другу, часты их контакты и столкновения. Мелкие частицы увлекаются вниз более крупными, не имея возможности осесть самостоятельно. Происходит консолидация частиц, и появляется четкая видимая граница раздела между дисперсией и осветленной жидкостью. Поскольку частицы различного размера осаждаются совместно, с одинаковой скоростью, то состав осадочного слоя оказывается относительно однородным.

Скорость стесненного осаждения всегда ниже, чем свободного, как вследствие ударов частиц друг о друга, так и вследствие движения дисперсионной среды в направлении,

противоположном движению частиц. Причем по мере приближения к дну сосуда скорость осаждения все более замедляется, что объясняется восходящими потоками жидкости, которую вытесняют осаждающиеся частицы. Поведение частиц в условиях стесненного осаждения во многом сходно с поведением взвешенного слоя [6-8].

Процесс стесненного осаждения очень сложен, он изучался многими исследователями, но до сих пор отсутствуют уравнения, позволяющие учесть все факторы, влияющие на скорость осаждения. Чаще всего используются уравнения свободного осаждения, в которые вносятся определенные поправки.

Экспериментальная часть

В работе использовался порошок талька ТМО по ТУ 5727-003-46689024-2001 Шабровского талькового месторождения. В соответствии с ТУ остаток на сетке № 009 при просеивании порошка составляет не более 0,05 %; асбестообразующие минералы в порошке отсутствуют; pH водной вытяжки находится в пределах 6,5-8,5.

В качестве гидрофобизатора применяли метилсиликат калия $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OK})_n$, где $n = 1-2$ (ТУ 2229-512-05763441-2007) производства Силикон Глобал Рус, поставляемый в виде 40% водного раствора.

Эксперименты проводили при температуре 25°C.

Плотность порошка талька определялась пикнометрически. Для ситового анализа был использован набор лабораторных металлотканых сит с латунной сеткой согласно ГОСТ 6613-86.

Измерение размеров частиц, электрической проводимости раствора и ζ -потенциала частиц проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano.

Кинетика седиментации оценивалась по движению во времени границы раздела между осветленной и неосветленной частями суспензии. Этот метод требует наличия четкой границы раздела фаз, что возможно только при высоких концентрациях дисперсной фазы, когда седиментация происходит в режиме стесненного оседания. Исследования проводились в мерных цилиндрах на 100 мл, снабженных крышкой. Перемешивание осуществлялось равномерным пятикратным переворачиванием цилиндра. Все добавки вводились в осветленную часть системы.

Краевой угол смачивания поверхности определяли методом сидящей капли при помощи прибора EasyDrop, снабженного микрометрической насадкой и термостатом. Микрошприцем на подложку наносили не менее 7 капель одинаковых размеров так, чтобы их диаметр не превышал 2-3 мм.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе работы был охарактеризован использовавшийся образец порошка талька марки ТМО. Была определена плотность порошка, составившая 2,52 г/см³; была измерена насыпная плотность порошка, составившая 0,798 г/см³. Ситовый анализ (рис. 1)

показал, что исследуемый порошок характеризуется довольно высокой полидисперсностью по размерам. Более 60 % масс. частиц имеют размер менее 50 мкм. Средний размер частиц составил 46,3 мкм. Исследование тонкой фракции порошка, проведенное на приборе Malvern Zetasizer Nano, показало, что он содержит и частицы нанодиапазона, с размером до 20-30 нм.

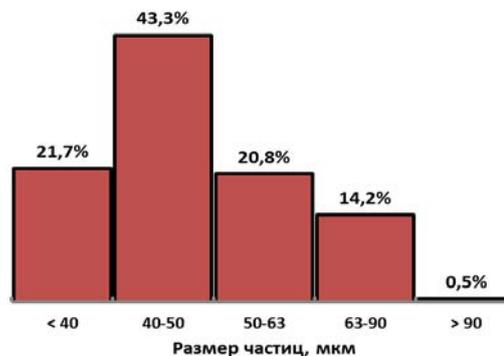


Рис. 1 – Результаты ситового анализа порошка талька

Седиментация водной дисперсии талька изучалась в условиях стесненного осаждения частиц. Была оценена область концентрации дисперсной фазы, в которой протекает свободное осаждение.

Концентрационная граница области стесненного осаждения зависит от формы, размера и заряда поверхности частиц, а также от степени полидисперсности по размерам частиц порошка. Так, для гидрофильного минерала каолина, представляющего собой гидратированный алюмосиликат со средним размером частиц около 16 мкм, снижение скорости осаждения частиц наблюдалось уже при концентрации выше 0,8 % масс., а отчетливая граница раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра наблюдалась при концентрации дисперсной фазы $C_d = 12$ % [6]. Для порошка охры золотистой, характеризовавшегося высокой полидисперсностью по размерам, со средним размером частиц 3,6 мкм, граница раздела наблюдалась при $C_d = 8$ % [9]. Бентонитовая глина, состоящая преимущественно из монтмориллонита и способная к самодиспергированию в водных растворах, образует устойчивую взвесь со средним размером частиц около 20 мкм. В этом случае граница раздела между осветленной и неосветленной частями жидкости становилась отчетливой при концентрации дисперсной фазы свыше 6 % [7].

Для исследуемого образца талька граница раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра становится отчетливо видна начиная с концентрации дисперсной фазы 28-29 % масс. На рис. 2 для примера приведены кинетические кривые осаждения для различных концентраций дисперсии талька. При более низкой (порядка 25%) концентрации дисперсии

надосадочная жидкость остается мутной длительное время.

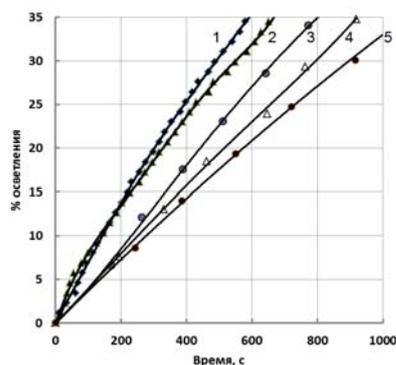


Рис. 2 – Кинетические кривые. Изменение положения границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра от времени для различных концентраций дисперсии талька. C_d , %: 25 (1); 27 (2); 30 (3); 32 (4); 34 (5)

Высокую концентрацию дисперсии можно связать с гидрофобностью поверхности пластинок талька [1] и с его склонностью к естественной флотированности [10]. При переворачивании мерного цилиндра в ходе эксперимента воздушные пузырьки попадают в жидкость и гидрофобные частицы талька закрепляются на границе раздела жидкость-газ. Это подтверждается также наличием небольшого слоя пены на поверхности жидкости. Тонкодисперсная взвесь флотированных частиц делает надосадочную жидкость мутной и границу раздела – размытой и неразличимой.

На рис. 3 приведена зависимость времени 30% осветления мерного цилиндра от концентрации дисперсной фазы. Для проведения дальнейших опытов была выбрана концентрация дисперсии 30%; в качестве критерия скорости осаждения использовали t – время 30% осветления мерного цилиндра.

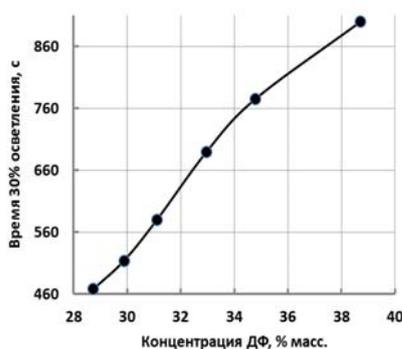


Рис. 3 – Зависимость времени 30% осветления мерного цилиндра от концентрации дисперсной фазы

Для оценки действия добавок гидрофобизатора вычисляли параметр D :

$$D = (t - t_0)/t_0 * 100\%,$$

где t_0 и t – соответственно, время 30% осветления мерного цилиндра в отсутствие и в присутствии активной добавки. Значение параметра D положительно в случае, когда добавка замедляет

скорость седиментации, то есть действует как стабилизатор дисперсии, и отрицательно в случае, если добавка ускоряет седиментацию, вызывая коагуляцию либо флокуляцию частиц дисперсной фазы.

В качестве активной добавки использовался водорастворимый раствор метилсиликоната калия, широко использующийся для придания гидрофобности широкому ряду поверхностей и как гидрофобная добавка, в том числе для обработки текстильных, кожаных и бумажных изделий и материалов, не изменяя внешнего вида и характеристик материалов. Силиконат адсорбируется на поверхностях и образует нерастворимый водостойкий слой в результате реакции с диоксидом углерода воздуха.

Зависимость параметра D от концентрации гидрофобизатора приведена на рис. 4. Параллельно в тех же растворах определялся ζ -потенциал частиц талька, оценивался размер частиц, измерялась электрическая проводимость раствора. Одновременно измерялся и краевой угол смачивания поверхности стеклянной подложки соответствующим раствором.

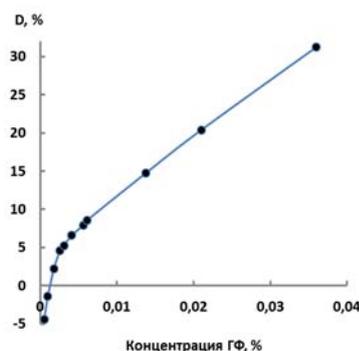


Рис. 4 – Зависимость параметра D от концентрации гидрофобизатора. $C_d = 30$ % масс.

Результаты измерений показали снижение величины электрокинетического потенциала (от минус 25,4 до минус 44,2 мВ), повышение электрической проводимости (от 0,018 до 4695 мкСм/см), незначительное изменение краевого угла при повышении концентрации раствора гидрофобизатора от 0 до 0,3 %. Скорость осветления мерного цилиндра в области концентраций метилсиликоната калия до 10^{-3} % незначительно увеличивалась, затем (по мере повышения концентрации добавки) понижалась (рис. 4). При этом надосадочная часть жидкости становилась все более мутной, и наконец, при концентрации метилсиликоната калия около $4 \cdot 10^{-2}$ %, мутность настолько усилилась, то граница раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра перестала быть различимой.

Из литературных данных известно, что между степенью гидрофобности поверхности частиц, величиной ζ -потенциала и устойчивостью дисперсии нет прямой количественной связи. Очевидно, что гидрофобизация поверхности

приводит к стремлению частиц сократить поверхность контакта полярным растворителем (водой). В ряде случаев это может вызывать интенсификацию межчастичных контактов и структурообразование в системе. В других случаях повышение гидрофобности поверхности приводит к усилению флотуемости частиц. Известно также, что в результате гидрофобизации поверхности частиц движение фильтрующей между ними жидкости становится «скользящим», и скорость фильтрования увеличивается [6-11].

Доказано, что существенная гидрофобность талька обеспечивается свойствами плоских поверхностей частиц этого слоистого минерала, тогда как краевые участки частиц гидрофильны, что приписывается силанольным группам и другим катионам. Следствием комбинации гидрофильных и гидрофобных участков является легкость сцепления частиц друг с другом, что и обуславливает высокие потребительские характеристики содержащих тальк покрытий [1-3].

Можно с уверенностью предположить, что адсорбция анионов метилсиликоната происходит в первую очередь на краевых участках частиц. В результате возможность образования агломератов и пространственных сеток понижается. Одновременно с этим снижается трение жидкости и растет скорость ее фильтрования сквозь слой суспензии. Эти факторы в сумме приводят к ускорению осаждения суспензии талька в области малых концентраций гидрофобизатора. Электрокинетический потенциал частиц талька в этой концентрационной области изменяется незначительно, что, вероятно, объясняется конкурирующим влиянием двух факторов: роста отрицательного заряда частиц при адсорбции анионов и сдвига границы скольжения вглубь жидкой фазы вследствие повышения ионной силы раствора.

При более высоких концентрациях метилсиликоната калия преимущественную роль начинает играть гидрофобизация поверхности частиц, что усиливает их прилипание к пузырькам воздуха и флотуемость. Другим фактором, снижающим скорость осаждения, служит почти двукратный рост отрицательного значения ζ -потенциала частиц, следствием чего является их

взаимное отталкивание. Таким образом, при определенных концентрациях добавка метилсиликоната калия начинает играть роль реагента-собирателя.

Выводы

Исследована кинетика стесненного осаждения дисперсии талька ТМО в водных растворах. Оценена зависимость скорости осаждения от концентрации дисперсии и показана ее связь с размером, формой и характером поверхности частиц.

Проанализированы факторы, влияющие на скорость осаждения талька в растворах гидрофобизатора. Изучено влияние концентрации гидрофобизатора (метилсиликоната калия) на скорость осветления мерного цилиндра. Выяснено, что в присутствии гидрофобизатора осаждение водной дисперсии талька может как ускоряться, так и замедляться вследствие флотации. Определены концентрации метилсиликоната калия, при которых он играет роль реагента-собирателя.

Измерен ζ -потенциал частиц и показана его связь с устойчивостью дисперсии.

Литература

1. И.Ф. Романович, Я.Х. Саеггадеев, Э.Х. Рахматуллин, *Минеральное сырье. Справочник*. ЗАО Геоинформмарк, Москва, 1998, 37 с.
2. В.В. Назаренко, *Наука и технология*, 3, 36–41 (2010).
3. E.V. Faulkner, W.J. Zavadski, *Cosmetics and Toiletries*, 109, 69–72 (1994).
4. Р. Фрош, Автореф. дисс. канд. хим. наук, МХТИ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1984. 20 с.
5. Чыонг Суан Нам, Автореф. дисс. канд. хим. наук, Иркутский гос. тех. ун-т, Иркутск, 2012. 22 с.
6. В.А. Мягченков, Г.В. Булидорова, *Коллоидный журнал*, 57, 6, 778–782 (1995).
7. В.А. Мягченков, В.Е. Проскурина, Г.В. Булидорова, Е.Я. Якимова, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 33–39 (2000).
8. В.А. Мягченков, В.Е. Проскурина, *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 35–41 (2008).
9. В.А. Мягченков, В.Е. Проскурина, Г.В. Булидорова, *Коллоидный журнал*, 62, 2, 222–227 (2000).
10. Г.С. Бергер *Флотуемость минералов* Госгортехиздат, Москва, 1962, 264 с.
11. А.А. Абрамов, *Цветные металлы*, 2, 17–21 (2013).