

УДК 544.77

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦЕРИНА

© Н. А. Аминова*, Р. А. Мустакимов, М. В. Бабунова

Башкирский государственный университет
Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 229 97 24.

*Email: mbaubanova@mail.ru

Из всех возможных форм функциональных материалов, в т.ч. материалов на основе диоксида титана, особый интерес вызывают ультрадисперсные системы в виде коллоидных растворов, порошков и нанокомпозитов, которые обладают комплексом уникальных свойств. Однако, одной из основных проблем получения ультрадисперсных систем, в том числе и гидрозолей диоксида титана, является их термодинамическая неустойчивость и необходимость стабилизации. В связи изучены оптимальные условия синтеза гидрозоля диоксида титана. В работе показана возможность использования глицерина в качестве стабилизатора коллоидной системы. Реологическими исследованиями установлено, что присутствие глицерина при синтезе наночастиц $TiO_2 \cdot xH_2O$ способствует увеличению степени структурированности коллоидных дисперсий. Доказано, что образование устойчивых золь диоксида титана в присутствии глицерина зависит не только от концентрации тетрахлорида титана, но и от концентрации глицерина. Наиболее устойчивые золи образуются при содержании глицерина менее 30% или более 70%.

Ключевые слова: диоксид титана, глицерин, стабилизация гидрозолей, коллоидные дисперсии.

Введение

На сегодняшний день диоксид титана является одним из перспективных продуктов химической промышленности. Благодаря своим оптическим свойствам, он в основном использовался в лакокрасочной промышленности и производстве пигментов.

Диоксид титана является одним из самых востребованных сорбентов и фотокатализаторов из-за высокой фотокоррозионной устойчивости, низкой стоимости и каталитической активности.

Полупроводниковые свойства оксида титана применяются в электрохимических преобразователях солнечной энергии: под воздействием света вода на поверхности диоксида титана разлагается на водород и кислород [1].

В настоящее время существует огромное количество методов синтеза высокодисперсных материалов на основе диоксида титана с широким спектром свойств, необходимых для различных применений. Несмотря на это, современные темпы технологического развития требуют поиска новых методов синтеза, которые характеризуются несложным масштабированием, используя недорогие исходные реагенты, которые позволяют производить материалы с заданными характеристиками за минимальное количество стадий.

Из всех возможных форм функциональных материалов, в т.ч. материалов на основе диоксида титана, особый интерес вызывают ультрадисперсные системы в виде коллоидных растворов, порошков и нанокомпозитов, которые обладают комплексом уникальных свойств. Однако, одной из основных проблем получения ультрадисперсных систем, в том числе и гидрозолей диоксида титана, является

их термодинамическая неустойчивость и необходимость стабилизации.

Поэтому целью данной работы является поиск условий получения золь диоксида титана и изучение способов их стабилизации.

Экспериментальная часть

В качестве исходного вещества при синтезе гидрозолей диоксида титана использован тетрахлорид титана марки «о.с.ч.».

В качестве растворителя хлорида титана и компонента дисперсионной среды гидрозолей диоксида титана использован изопропиловый спирт (ИПС) марки «х.ч.».

Золь $TiO_2 \cdot xH_2O$ получали по реакции гидролиза раствора тетрахлорида титана [2]:



Известно [3], что хлорид титана (+4) легко гидролизует на воздухе. Поэтому для проведения эксперимента использовали свежеприготовленный раствор 0.68 молярного $TiCl_4$ в ИПС. Раствор смешивали с дистиллированной водой и для ускорения реакции гидролиза нагревали до 70°C. Система выдерживалась при температуре 70°C до появления опалесценции, что свидетельствовало об образовании золя $TiO_2 \cdot xH_2O$. Предварительно отдельно нагревали до 70°C и стабилизатор – глицерин. Затем стабилизатор смешивали с золем. С целью изучения влияния температуры и концентрации хлорида титана на скорость протекания гидролиза было проведено изучение времени появления мути от разбавления исходного раствора соли титана при температурах 20, 40, 50 и 70°C. Каждая серия образцов выдерживалась при исследуемой температуре до

появления опалесценции. Системы охлаждали до комнатной температуры и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре UNICAM 8675 при длинах волн 315–750 нм и рассчитывали размер частиц образовавшегося золя.

Для нахождения размеров частиц дисперсной фазы гидрозолей $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (r , нм) использовали метод спектра мутности. Оптическую плотность золь ортотитановой кислоты измеряли на спектрофотометре UNICAM 8675 в диапазоне длин волн $\lambda = 315 - 750$ нм с шагом 0 нм при $T = 25^\circ\text{C}$. Средняя ошибка измерения оптической плотности составляла 10%.

Согласно методу спектра мутности [4] находится значение волнового экспонента n , как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg D - \lg \lambda$, зависящий от радиуса и числа рассеивающих свет частиц. С увеличением размеров частиц закон Релея перестает соблюдаться, при соотношении размера частиц дисперсной фазы r к длине волны $r/\lambda > 0.1$, волновой экспонент n принимает значения $n < 4$. При этом в диапазоне значений $2 < n < 4$, размер частиц r и их числовую концентрацию N можно определить по формулам:

$$r = \alpha \lambda_{\text{cp}} / 2\pi \mu_l \quad N = \frac{1.26 \cdot 10^{17} \cdot \tau}{(\lambda')^2 \cdot K \cdot \alpha^2}$$

где $\tau = 2.3D_{\text{cp}}/l_{\text{кюв}}$ – мутность системы, см^{-1} ; $l_{\text{кюв}}$ – длина кюветы, см; μ_l – показатель преломления дисперсионной среды; $\lambda' = \lambda_{\text{cp}}/\mu_l$, Å, – длина волны света в растворе, за которую берется среднее значение используемого диапазона длин волн, деленное на показатель преломления дисперсионной среды; α и K – характеристические функции светорассеяния.

Реологические исследования гидрозолей диоксида титана проводили на модульном динамическом реометре Нааке Mars III при 25°C в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 100 с^{-1} .

Обсуждение результатов

Использование золь гидроксидов металлов в различных областях промышленности, медицины и др. требует высокой устойчивости дисперсных систем, как при их хранении, так и в процессе получения новых материалов.

В качестве параметров, варьируемых при поиске условий получения нанозоль диоксида титана методом гидролиза хлорида титана (IV) в присутствии изопропанола были выбраны: концентрация хлорида титана, температура и время.

На *рис. 1* представлена зависимость размера образовавшихся частиц гидрозоля диоксида титана от содержания тетрахлорида титана в исходном растворе. Видно, что с ростом содержания соли титана в системе увеличивается и размер частиц золя диоксида титана с 57 до 63 нм. Это незначительное увеличение размера частиц, вероятно, свя-

зано с образованием в системе гидроксокомплексов титана (IV) за счет процессов оляции.

Влияние температуры на золеобразование диоксида титана можно оценить по величине размера частиц золя, полученных гидролизом 0.49 М раствора хлорида титана в ИПС при 25, 40, 50, 60 и 70°C (*рис. 2*). Из данных *рис. 2* следует, что с увеличением температуры размер частиц линейно возрастает от 54 до 61 нм. Увеличение размеров частиц золя в данном случае, вероятно, связано с ростом скорости гидролиза, а также с уменьшением электрокинетического потенциала и снижением агрегативной устойчивости системы.

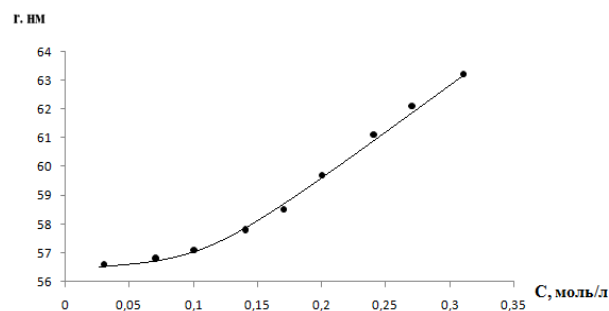


Рис. 1. Зависимость размера частиц гидрозоля $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ от концентрации TiCl_4 в исходном растворе, дисперсионная среда – ИПС: дистиллированная вода.

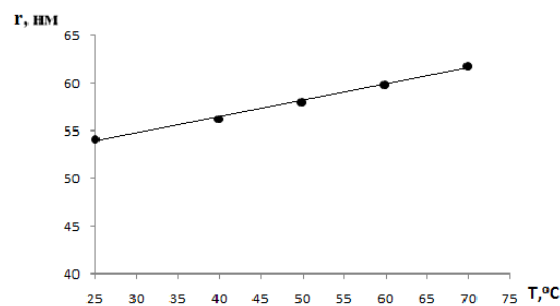


Рис. 2. Зависимость размера частиц золя $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ от температуры; (исходная концентрация TiCl_4 0.49 моль/л, дисперсионная среда – ИПС: дистиллированная вода 2.3:1% об.).

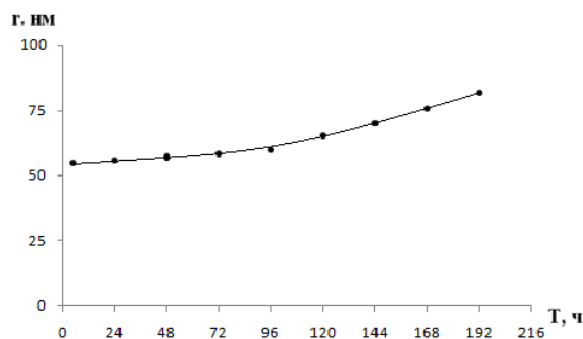


Рис. 3. Зависимость размера частиц золя $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ от времени (исходная концентрация TiCl_4 0/34 М, дисперсионная среда – ИПС: дистиллированная вода 2:5% об.).

Изменение размера частиц золя диоксида титана во времени без стабилизатора изучать было сложно, т.к. после образования золя наблюдалась достаточно быстрая седиментация. Размер частиц образовавшегося осадка также возрастал со временем от 56 до 80 нм (рис. 3), что вероятно, связано с агрегацией наночастиц в более крупные образования за счет процессов «оляции» и «оксоляции».

Несмотря на то, что при 25 °С и концентрации хлорида титана в ИПС 0.68 М были получены золи с размером частиц 54–63 нм, данные золи были седиментационно неустойчивы и требовали стабилизации. Принципиальная важность получения стабильных в течение определенного времени (3–4 суток) дисперсий на основе наноразмерных частиц гидрозолей диоксида титана связана с тем, что время, в течение которого система сохраняет седиментационную устойчивость, должно быть, по крайней мере, сопоставимо со временем формирования материала на ее основе. Поэтому для стабилизации полученных золей диоксида титана требовались стабилизаторы. В качестве стабилизаторов лиофобных золей широко используются полимеры, поверхностно-активные вещества и ряд низкомолекулярных органических соединений [5]. В настоящей работе в качестве стабилизатора был выбран глицерин, хорошо зарекомендовавшего себя при получении различных ультрадисперсных систем [6–8].

Как следует из данных, представленных на рис. 4, с увеличением концентрации стабилизатора – глицерина – размер частиц незначительно возрастает, но не превышает размер истинно-коллоидных систем, при этом система не теряет седиментационную устойчивость.

Известно, что динамическая вязкость лиофобных золей незначительна и практически совпадает с вязкостью дисперсионной среды [9]. При введении в золи определенных стабилизаторов может измениться не только вязкость дисперсионной среды, но и вязкость дисперсии в целом, что может быть обусловлено изменением характера взаимодействия коллоидных частиц. Так как глицерин является вязкой жидкостью, то нельзя исключать и вклад диффузионного фактора в стабилизацию лиофобных золей [10].

Таким образом, проведенное изучение стабилизирующего влияния глицерина подтвердило, что в изученных системах действительно образуются стабильные дисперсные системы с наноразмерными частицами (53–70 нм) гидрозоля диоксида титана. Образование устойчивых золей диоксида титана в присутствии глицерина зависит не только от концентрации тетраоксида титана, но и от концентрации глицерина. Наиболее стабильные золи образуются при содержании глицерина менее 30% или более 70%. Эти золи оставались устойчивыми более шести месяцев. Данные факты открывают новые перспективы при разработке технологий полу-

чения материалов на основе наноразмерных частиц диоксида титана.

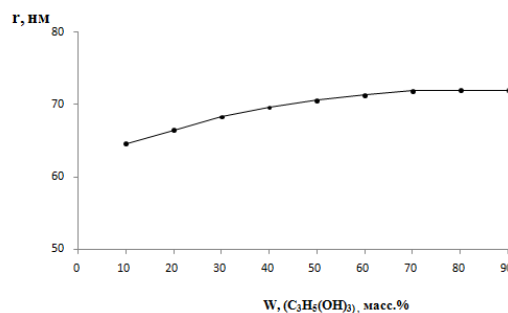


Рис. 4. Влияние концентрации стабилизатора глицерина на размер частиц гидрозоля диоксида титана; (исходная концентрация TiCl_4 0/34 М, дисперсионная среда – ИПС: дистиллированная вода 2:5 %об.)

В связи с этим, проведены реологические испытания в динамическом режиме для подтверждения изменения степени структурированности стабилизированных глицерином дисперсных систем на основе гидрозоля $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Из анализа зависимости динамической вязкости от скорости сдвига («кривой вязкости»), представленной на рис. 4 следует, что взаимодействие гидрозоля оксида титана (IV) с низкомолекулярным модификатором глицерином приводит к появлению аномалии вязкости коллоидной дисперсии. Так, по характеру зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига хорошо видно, что, если раствор глицерина ведет себя как типичная ньютоновская жидкость, то реологическое поведение золя оксида титана и золя гидроксида титана, стабилизированного глицерином, позволяет отнести их к неньютоновским псевдопластичным жидкостям. Причем, степень структурированности, а, соответственно, и вязкость систем золь гидроксида титана – глицерин выше, чем у нестабилизированного золя.

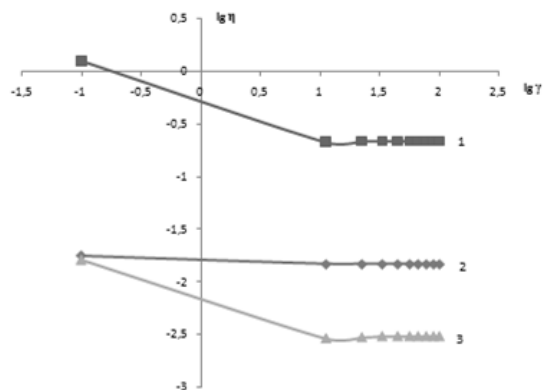


Рис. 5. Кривые зависимости динамической вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для систем: 1 – золь $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.34М) в ИПС и в присутствии глицерина (15%); 2 – ИПС глицерин (15%); 3 – золь $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.34М) в ИПС.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия синтеза гидрозоля $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; установлено, что при 25°C в системах 8.1% TiCl_4 (ИПС) – глицерин – вода, образуются золи с размером частиц, входящих в интервал истинно коллоидных систем.

2. Доказана возможность стабилизации гидрозоля $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ низкомолекулярным стабилизатором глицерином.

3. Реологическими исследованиями доказано изменение степени структурированности коллоидных дисперсий $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в присутствии глицерина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2007. 309 с.
2. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. №7. P. 2892–2908.
3. Третьяков Ю. Д. Химия непереходных элементов // Неорганическая химия: в 3 х тт. М.: Академия, 2004. Т. 2, 224 с.
4. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: из-во СГТУ. 1977. 198 с.
5. Бобыренко Ю. Я. Стабилизация дисперсий оксида титана комплексными соединениями многоатомных спиртов и титана (IV) // Коллоидный журнал. 1990. Т. 52. №3. С. 563–565.
6. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973. 152 с.
7. Бакирова Э. Р., Базунова М. В. Гидрогели медицинского назначения на основе систем сукцинамид хитозана-глицерин // Сб. конференции «Актуальные вопросы биомедицинской инженерии». Саратов. 2017. С. 51–55.
8. Базунов А. А., Аллаярлов И. Р., Базунова М. В., Заиков Г. Е. Использование систем хитозан-глицерин в качестве связующей основы в композициях для микрокапсулирования и дражирования семян сельскохозяйственных растений // Вестник технологического ун-та. Казань: из-во КНИТУ. 2016. Т. 19. №5. С. 12–14.
9. Кульман А. Г. Физическая и коллоидная химия. М.: Пищепромиздат, 1987. С. 341.
10. Мустакимов Р. А., Базунова М. В., Гимаева Ф. Р. Исследование устойчивости полимер-коллоидных дисперсий на основе золя гидроксида магния и N-поливинилпирролидона // Доклады Башкирского университета. Т. 2. №6. Уфа: БашГУ. 2017. С. 848–853.

Поступила в редакцию 05.09.2018 г.

ON THE POSSIBILITY OF OBTAINING STABLE HYDROSOLS OF TITANIUM DIOXIDE IN THE PRESENCE OF GLYCEROL

© N. A. Amineva*, R. A. Mustakimov, M. V. Bazunova

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 229 97 24.

**Email: mbazunova@mail.ru*

Of all possible forms of functional materials, including materials based on titanium dioxide, ultradispersed systems in the form of colloidal solutions, powders, and nanocomposites are of particular interest. These systems have a complex of unique properties. However, one of the main problems in obtaining ultradispersed systems, including titanium dioxide hydrosols, is their thermodynamic instability and the need for stabilization. In this regard, the optimum conditions for the synthesis of titanium dioxide hydrosol were studied. The authors of the work show the possibility of using glycerin as a stabilizer of a colloidal system. Rheological studies established that the presence of glycerin in the synthesis of $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles contributes to an increase in the degree of structuring of colloidal dispersions. It was proved that the formation of stable sols of titanium dioxide in the presence of glycerol depends not only on the concentration of titanium tetrachloride, but also on the concentration of glycerin. The most stable sols are formed when the glycerin content is less than 30% or more than 70%.

Keywords: titanium dioxide, glycerin, stabilization of hydrosols, colloidal dispersions.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Shabanova H. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* [Chemistry and technology of nanodispersed oxides]. Moscow: Akademkniga, 2007.
2. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao. *Titanium Dioxide Nanomaterials Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No. 7. Pp. 2892–2908.
3. Tret'yakov Yu. D. *Neorganicheskaya khimiya: v 3 kh tt*. Moscow: Akademiya, 2004. Vol. 2.
4. Klenin V. I., Shchegolev S. Yu., Lavrushin V. I. *Kharakteristicheskie funktsii svetorasseyaniya dispersnykh system* [Characteristic functions of light scattering of dispersed systems]. Saratov: iz-vo SGTU. 1977.
5. Bobyrenko Yu. Ya. *Kolloidnyi zhurnal*. 1990. Vol. 52. No. 3. Pp. 563–565.
6. Zontag G., Shtrenge K. *Koagulyatsiya i ustoychivost' dispersnykh system* [Coagulation and stability of dispersed systems]. Leningrad: Khimiya, 1973.
7. Bakirova E. R., Bazunova M. V. *Sb. konferentsii «Aktual'nye voprosy biomeditsinskoi inzhenerii»*. Saratov. 2017. Pp. 51–55.
8. Bazunov A. A., Allayarov I. R., Bazunova M. V., Zaikov G. E. *Vestnik tekhnologicheskogo un-ta. Kazan'*: iz-vo KNITU. 2016. Vol. 19. No. 5. Pp. 12–14.
9. Kul'man A. G. *Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya* [Physical and colloidal chemistry]. Moscow: Pishchepromizdat, 1987. Pp. 341.
10. Mustakimov R. A., Bazunova M. V., Gimaeva F. R. *Doklady Bashkirskogo universiteta*. Vol. 2. No. 6. Ufa: BashGU. 2017. Pp. 848–853.

Received 05.09.2018.