

Pigmentszuszpenziók stabilitása és üledéktérfogata
organikus közegekben

Természettudományi doktori értekezés

Irta

és a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi
Karához benyújtotta

H o r k a y F e r e n c

1962



Diss. B 210



Őszinte köszönettel tartozom dr. Hires József kandidátus,
tanszékvezető docens úrnak, aki témaválasztásomat jóváhagyta,
s disszertációm elkészítését messzeemenő támogatásával lehetővé
tette. Ugyancsak hálásan köszönöm dr. Szántó Ferenc kandidátus,
egyetemi adjunktus úrnak azt a segítséget és érdeklődést, mely-
lyel munkámat végigkísérte.

1962. április hó

I. Bevezetés

A különböző lakkfestékek összetett diszperz rendszerek, melyekben a diszperz részt pigmentek és töltőanyagok, illetve azok keverékei, a diszperziós közegot pedig természetes és műgyanták organikus oldószeres vagy oldószerkeverékes oldatai alkotják.

Az ilyen bonyolult felépítésű rendszerek sajátosságainak és a mérvadó tényezőknek szisztematikus vizsgálata nehéz feladat. Ha elképzeljük, hogy még a csupán két komponensből, vagyis egyetlen pigmentfajtából és kémiaailag egységes, tiszta diszperziós közegből álló legegyszerűbb szuszpenzió tulajdonságainak, főként stabilitásának vizsgálata sem vezet mindig könnyen értelmezhető eredményre, nyilvánvalóvá válik, hogy az olyan összetett diszperz rendszerek tanulmányozása, melyekben egymástól eltérő szerkezetű pigmentek óriásmolekulákat és segédanyagokat, pl. nedvesítőszeret is tartalmazó folyadékban vannak szétoszlatva, az egymás mellett sokszor ellentétesen is fellépő hatások következtében mennyi körülményt kíván.

E kétségtelenül fennálló nehézségek ellenére is mind elméleti, mind gyakorlati szempontból érdemes e problémakörrel foglalkozni. Elméleti szempontból azért, mert új ismeretek nyerhetők az organoszuszpenziók sajátosságaira vonatkozóan, a nyert megismerések pedig hasznosíthatók a gyakorlatban a legfontosabb ipari diszperziók, így elsősorban a festékek előállításánál és minőségének megjavításánál.

A festékszuszpenzióktól egyik elsőrendű kíváncsi, hogy a

diszperz rész, a pigment, megfelelő diszperzításfokban és egyenletes eloszlásban legyen jelen, a rendszer lehetőleg ne ülepedjen, és a hosszabb állás közben esetlegesen képződött üledék egyszerű módon újra diszpergálható legyen.

Ezeket a követelményeket csak megfelelő szerkezetű és nagy eloszlási állandóságu szuszpenziók teljesíthetik.

Az eloszlási állandóságot a részecskék ülepedési sebessége és koagulálása szabja meg. Az ülepedési sebességre ebben a mérettartományban első közelítésben alkalmazható a Stokes- féle törvény, mely szerint

$$v = \frac{2}{9} r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot \frac{g}{\eta}$$

ahol v a részecske ülepedési sebessége, cm/sec

r a részecske sugara /gömbalakot feltételezve/, cm

ρ_1 a részecske sűrűsége

ρ_2 a közeg sűrűsége

g a nehézségi gyorsulás

η a közeg belsőszilárdsága, P.

A részecskék koagulálását a szuszpenzió szerkezete szabja meg. Az Ostwald-Buzágh-féle kontinuitás elmélet értelmében a diszperz rendszer akkor állandó, koagulálás akkor nem lép fel, ha a részecskék felületén kialakuló adszorpciós réteg lehetővé teszi a szilárd test beépülését a folyékony közegbe, azzal mintegy szerkezeti egységet alkotva. Minél liofilebb tehát a felület a diszperziós közeggel szemben, annál kevésbé kell - egyébként azonos körülmények mellett - a koagulálással számolni, és egyuttal annál nagyobb az eloszlás állandósága is.

A szuszpenzió sajátosságait elsősorban meghatározó tényezők te-

hát szoros összefüggésben állnak a pigment nedvesedésével.

Könnyen belátható, hogy a nedvesedőképesség a rendszer stabilizálása mellett a pigment szuszpendálhatóságát is döntő mértékben befolyásolja. A szuszpendálás ugyanis három részfolyamatra osztható:

1/ a részecske eltávolítása az aprítandó fázisból. Ehhez be kell fektetni W_1 energiát;

2/ a részecske számára hely készítése a diszperziós közegben. Energiaszükséglet W_2 ;

3/ a részecske behelyezése a diszperziós közegbe, miközben felszabadul W_3 energia.

Az összes energiaváltozás: $W = W_1 + W_2 - W_3$

A diszpergálódás akkor következik be önként, ha $W_3 > W_1 + W_2$. Tekintettel arra, hogy W_1 és W_2 nagysága adott körülmények mellett anyagi állandó, a diszpergálás eredő energiaszükségletét főként a W_3 növelésével lehet csökkenteni. A W_3 viszont nem más, mint a részecske és a diszperziós közeg kölcsönhatásakor felszabaduló adszorpciós, nedvesedési hő.

A jól nedvesedő részecskék tehát könnyebben diszpergálhatók, és egyuttal szolvátrétegük révén a folyadékba beépülve azzal szerkezeti egységet is alkotnak.

A nedvesedőképességet elsősorban a szilárd részecske és a folyadék közti határfelületi feszültség szabja meg. Minél kisebb a határfelületi feszültség, annál jobb a nedvesedés. Ha tehát könnyen diszpergálható rendszert és egyuttal stabil szuszpenziót kívánunk nyerni, a határfelületi feszültséget kell lecsökkenteni. Ez vagy oly módon érhető el, hogy a folyadékokban kapilláraktív a-

anyagot oldanak, vagy pedig a pigment felületét megfelelő előkezeléssel /pl. kemoszorpcióval/ úgy módosítják, hogy az a kérdéses folyadék számára nedvesedővé váljék.

Ipari szuszpenziók, így festékdiszperziók esetén is, a probléma bonyolultabbá válik, mivel a diszperziós közegben jelenlévő idegen anyagok, mint a szennyezések, az oldott óriásmolekulák, a víz, az elektrolitok stb. adszorpciója mindig befolyásolja a viszonyokat. Nem elhanyagolható továbbá az sem, hogy a nedvesedéssel szorosan összefüggő jelenségeknek, így pl. a koagulálásnak, ülepedésnek mérése már egyedül az oldott óriásmolekulákat tartalmazó közeg viszonylag nagy belsősurrlódása miatt is nehézségbe ütközik, hosszadalmas és különleges berendezéseket is igényel.

Ez lehet a magyarázata annak, hogy a különféle pigmenteknek kötőanyagtartalmu oldatokkal szembeni nedvesedésével, diszpergálhatóságával kapcsolatban sokkal inkább empirián, mint sem egzakt törvényszerűségeken alapuló ismereteink vannak. Az erre vonatkozó, aránylag kis számban megjelent szisztematikus vizsgálatokkal foglalkozó szakcikkekben is általában csak egy-két modellanyagon végzett kísérletekről számolnak be. A különböző tényezők hatására bekövetkező változásokat főként a diszperzításfokon, az üledékképződés sebességén és a keletkezett üledék konzisztenciáján keresztül vizsgálták. Az eredményekből levont következtetések többnyire nem általánosíthatók, a különböző összetételű rendszerekre más és más tényezők hatását találták elsődlegeseknek.

Ha figyelembe vesszük, hogy az ilyen vizsgálatok hosszadalmasak és az eredmények értelmezése is a rendszer összetettsége miatt számos hibalehetőséggel párosul, előnyösebbnek és célravezető-

többnek látszik a pigment és a diszperziós közeg határfelületi viszonyaira egyszerűsített rendszerekben végzett vizsgálatok alapján következtetni. Ez utóbbi vizsgálatok ugyanis könnyen és gyorsan elvégezhetők, jól kézben tarthatók, pontosak és alkalmasak a mérvadó tényezők befolyásának egyenkénti és egymás melletti megfigyelésére is. A kapott eredmények összegzése teszi lehetővé a reális anyagrendszerekben fennálló viszonyokra való következtetést.

Ebben a dolgozatomban azoknak a vizsgálataimnak legfontosabb eredményeit foglaltam össze, melyek néhány festékipari pigment különböző organikus oldószeres és oldószerkeverékes szuszpenzióinak sajátásaival foglalkoznak. Kísérleteimet kiterjesztettem a rendszerben lévő víz, nedvesítőszer továbbá mügyanta hatásának tanulmányozására is.

II. Irodalmi rész

A nedvesedő képesség legközvetlenebb meghatározási módja a nedvesedési hő mikrokalorimetrikus mérése. Organikus, főként apoláros folyadékoknak poláros felületeken végbemenő adszorpciója alkalmával azonban a felszabaduló energia olyan csekély, hogy annak mérése csak egészen speciális építésű műszerben lehetséges /1/. Ezzel szemben - bár csak közvetve - ugyancsak következtetni lehet a nedvesedő képességre a pigment ülepedési sebességéből és üledéktérfogatából is /2/. Ez utóbbi módszert egyszerűsége és a nyert eredményekből levonható számos érdekes következtetés miatt igen elterjedten használták a kutatók.

Az üledéktérfogatnak a diszperziós közeg minőségétől való függését már a 19. század végén Barus és Schneider, továbbá Loos /3/ észlelték.

Az erre vonatkozó első, szisztematikus jellegű vizsgálatokat grafiton, bentoniton, talkumon és kalciumkarbonáton Wo.Ostwald és Haller /4/ végezték, mérve az üledéktérfogatot a közeg dielektromos állandója függvényében. Megállapításaik szerint apoláros közegekben, így benzolban vagy széntetrakloridban, a hidrofíli részecskék üledéktérfogata nagy, míg poláros folyadékokban, mint víz és alkohol, kicsi. Az üledéktérfogatokban észlelt különbséget a liozféraak tagságának tulajdonították: szerintük apoláros közegekben nagyobb, polárosokban kisebb szolvátburok alakul ki.

Buzágh /5 - 12/ ugyanezen időben végzett vizsgálataival arra a következtetésre jutott, hogy az üledéktérfogat nagysága a részecskék adhéziójával függ össze. Diszperz részként kvarc őrlményt,

diszperziós közegként vizes elektrolitoldatokat, továbbá nemelektrolitokat használt. Buzágh szerint egy rendszer üledéktérfogata annál nagyobb, minél nagyobb a részecskék közti adhézió. Kis adhézióval bíró részecskék ugyanis pusztán súlyuk hatására, ülepedés közben a legtömörebb halmazt elfoglalva, kis üledéktérfogatot töltenek be. Ugyanakkor nagy adhézió esetén nagy térfogatú üledék képződik, mivel a részecskék már akkor is egymáshoz tapadnak, ha csak éleikkel, csúcsaikkal érintkeznek egymással. Ilyenkor a részecskék nem csúszhatnak el szabadon egymás mellett, nem foglalhatják el a méretüknek és alakjuknak megfelelő legtömörebb halmazt.

Kísérletei során jól értelmezhető összefüggést talált az adhézió és a részecskék koagulálása között.

Vold /13/ gömbalakú részecskék apoláros folyadékokban betöltött üledéktérfogatára elméletileg vezetett le egy egyenletet, mely üveggyöngy - szénhidrogén rendszerekben igen jól alkalmazhatónak bizonyult.

Mack /14/ hidrofil anyagok üledéktérfogatát mérte különböző oldószerekben, és meghatározta az adhéziós feszültségeket. Mérései szerint az üledéktérfogat annál nagyobb, minél nagyobb a kérdéses oldószer és a víz közti határfelületi feszültség.

Számos szerző vizsgálta az üledéktérfogatot befolyásoló egyéb tényezőket is. Így Wo.Ostwald és Haller /4/, Buzágh /10/, Wolf és Kurtz /15/, Buzágh és Szántó /16/, Dintenfass /17/, Nakijama /18/ a hőmérséklet hatásával foglalkozott. Ezen kísérletek szerint a hőmérséklet növelésével az üledéktérfogat általában csökken. A csökkenés mértéke főleg kis dielektromos álland-

dójú közegekben jelentős. Wolf és Kurtz kísérletei során azonban egyes esetekben talált a hőmérséklet növelésével maximum és minimum görbe szerint változó üledéktérfogat értékeket is.

Dintenfass megállapította, hogy a hőmérséklet az üledéktérfogatot csak olyan esetekben befolyásolja, ha a szuszpenzió a diszperziós közegben koagulál. Ezt alapul véve a hőmérséklet és az üledéktérfogat között olyan egyenletet állított fel, melyben a koagulálás foka is tényezőként szerepel.

Nakijama üvegpor üledéktérfogatát két különböző hőmérsékleten mérte, és azt találta, hogy a hőmérsékletnek csak víztartalmú apoláros közegekben van számottevő hatása. Az üledéktérfogatnak nagyobb hőmérsékleten bekövetkező csökkenését a víz deszorpciójának tulajdonította.

Buzágh és Szántó vizsgálatai szerint víztartalmú apoláros közegekben az üledéktérfogat - hőmérséklet görbe lefutását nem elhanyagolható mértékben befolyásolja a hőmérséklet változás iránya. Ha a méréseket először emelkedő, majd csökkenő hőmérsékletek szerint végezték, hiszterézis görbét nyertek. Ezt a jelenséget, melyet sem polárcs, sem teljesen vízmentes rendszerben nem tapasztaltak, a víz hatásának tulajdonították.

Kuno /19/ összefüggést keresett a diszperziós közeg viszkozitása és az üledéktérfogat között. Megállapította, hogy normális folyadékok /pl. glicerin-víz elegy/ esetén az üledéktérfogat a viszkozitástól független. Ezzel szemben tixotrop anyagoknál /pl. karboximetilcellulóz oldat/ a viszkozitás növekedésével az üledéktérfogat is megnő.

Az üledéktérfogatnak a pigment szemcseméretétől való függését Buzágh /10/, Bloomquist és Shutt /20/, Wolf és Kurtz /15, 21/ vizsgálták. Megállapították, hogy a diszperzításfokkal együtt az üledéktérfogat is növekszik.

A diszperziós közegben lévő víz hatására fellépő üledéktérfogat növekedést kvarc őrleménynek apoláros közegekben történő ülepitésénél Buzágh /11/, kalciumkarbonátnál Talmud /22/, titándioxid, cinkoxid és cinkszulfid esetén Harkins és Ryan /23/ figyelték meg. Hasonló eredményre jutottak Bloomquist és Shutt /20/, Goreth /24/, Kruyt és Selms /25/, Bartell /26/ továbbá Brintzinger /27,28/ is.

Bloomquist és Shutt szerint üvegrészecskék üledéktérfogata organikus közegekben közel azonos, mint vízben, ha a diszperz rész száraz. Nedvesség hatására azonban apoláros folyadékokban koagulálás következik be.

Bartell és munkatársai megállapították, hogy az üledéktérfogat apoláros közegekben igen kis nedvességtartalmaknál hirtelen nő meg, majd fokozatosan egy végértéket ér el. Ezt annak tulajdonítják, hogy a víz a pigment felületén filmet képez, és meggátolja az apoláros diszperziós közeg adszorpcióját.

Ostwald és Haller /4/, Rehbinder /29/, Talmud /22/, Wolf és Kuhn /30/, Mack /14/, Buzágh /31/, Buzágh és Szántó /16/ megfigyelései szerint az apoláros folyadékokban elfoglalt üledéktérfogat jelentősen lecsökken aszimmetrikusan poláros sajátosságú adalékanyagok hatására. Ezt a hatást irányított adszorpciós réteg kialakulásával magyarázzák. A poláros molekulák a pigment - folyadék határfelületén ugyanis olymódon adszorbeálódnak, hogy poláros csoportjukkal a pigment, apoláros részükkel a közeg felé irányulnak, s ezáltal a két fázis közt a kontinuitást biztosítják, és a részecskék közti adhéziót lecsökkentik.

Kančilaroff /32/ polidiszperz kaolin üledéktérfogatát mérte alkoholban, növekvő mennyiségű víz hatására. Megállapította, hogy a víz koncentrációjának növelésével az üledéktérfogat egy maximális értékig nő. Ha azonban vizes kaolin szuszpenzióhoz adagolja az alkoholt, az üledéktérfogat csak alig változik /33/, és az előzőnél

csak lényegesen nagyobb alkohol koncentrációktól kezdve lép fel kismértű üledéktérfogat csökkenés. Ha etanolos - széntetrakloridos szuszpenzióban növeli a széntetraklorid mennyiségét, az üledéktérfogat gyakorlatilag nem változik meg.

A nedvesedőképessegnek kapilláraktív adalékanyaggal történő megnövelésével foglalkozó egyik legelső irodalom Schlick szabadalma /34/. Azóta ezt a kérdést számos kutató behatóan tanulmányozta. Így Wolf és Kurtz /21/ megállapította, hogy a pigment üledéktérfogatára és ülepedési sebességére az alkoholoknak és az aminoknak már kis koncentrációban is jelentős hatásuk van.

Wolf /35/ matematikai formulát talált az üledéktérfogatnak különböző diszperziós közegekben a nedvesítőszer töménységétől való függésének leírására. A számított és a mért adatok jó egyezést mutattak.

Murray és Bartell /26/ cinkoxid üledéktérfogatát organikus oldószerek elegyeiben vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy különböző %-os összetételű toluol-amilacetát és toluol-butanol keverékekben az üledéktérfogat minimum görbe szerint változik. Hasonló összefüggésre jutott Mardless /36/ is.

Brintzinger és munkatársai /37/ krómoxidzöld pigment üledéktérfogatát széntetraklorid-butanol elegyekben mérték. A kapott maximum görbét azzal magyarázták, hogy a megfelelő adszorpció réteg kialakulásához a poláros komponensből véges mennyiségre van szükség.

Dintenfass /38/ organikus közegű pigmentuszuszpenziók reológiai sajátosságait az üledéktérfogattal párhuzamosan vizsgálta. A ko-

agulálás mértékének a tökéletesen diszpergált állapotban és az illető rendszerben mért üledéktérfogatok hányadosát tekintette.

Ugyancsak a pigment nedvesedésére és koagulálására az ülepedési sebesség nagyságából következtetett Bischoff /39/. Méréseit a diszperziós közeg szerkezete függvényében végezte, különös tekintettel az alkalmazott nedvesítőszer minőségére és töménységére. Ülepedési görbéi alapján "aggregációs állandó"-t számolt ki, melyet a kérdéses folyadékokban karakterisztikusnak talált a pigmentre. Az aggregációs állandó hőmérsékleti koeficienséből a tapadási energiát tudta megállapítani.

Wolff /40/ ólomkromát pigment ülepedési sebességét mérte különböző polaritású folyadékokban, párhuzamosan az üledéktérfogatokkal. Megállapította, hogy poláros folyadékokban mind az ülepedési sebesség, mind az üledéktérfogat kicsi. A hőmérséklet emelkedésével az ülepedési sebesség nő, kapilláráktív anyag hatására csökken. Növekvő diszperzitásfokkal csökkenő ülepedési sebességet mért, ugyanakkor azonban a diszperzitásfok és az üledéktérfogat közt egyértelmű összefüggést nem talált.

Haug /41/ ugyancsak különböző diszperziós közegekben vizsgálta a pigment koagulálását ülepedési sebesség méréssel. Kísérleteihez egy új típusú automatikus készüléket használt.

Wolf /42/ a diszperziós közeg minősége és a nedvesítőszernek befolyását vizsgálta a szuszpenziók ülepedési sebességére és üledéktérfogatára.

Katsurai és Katuhasi /43,44/ azt tanulmányozta, hogy az eritrocita szuszpenzió ülepedési sebességére az ülepitő edény alakja és helyzete milyen befolyást gyakorol. A méréseket függőleges és

a függőlegestől 45° -os hajlásszögben elhelyezett egyenes, valamint spirál alakú csőben végezték. Megállapították, hogy az ülepedési sebességet a cső helyzete és alakja döntő mértékben befolyásolja / a spirál csőben a pigment 20-szor olyan gyorsan ülepszik, mint egyenesben /.

A pigment nedvesedőképességének és a vele kapcsolatos adhéziónak a részecskék koagulálására, ülepedési sebességére és üledéktérfogatára kifejtett hatását főleg vizes elektrolitoldatokban vizsgálták párhuzamosan az elektrokinetikai potenciállal. Az esetek nagy részében megfelelő párhuzamot lehetett találni az adhézió és a rendszer elektrokinetikai potenciálja között.

Organikus diszperziós közegekben a viszonyok lényegesen megváltoznak, mivel elektrolitek távollétében klasszikus értelemben vett elektromos kettősréteg nem alakulhat ki. Hogy azonban elektromos töltés ilyenkor is van, és hogy az szerepet játszik a szuszpenzió sajátságainak kialakulásában, számos kísérlet igazolja, és a rendszerben lévő poláros molekulák irányított adszorpciójának tulajdonítható.

Becker /45/ vizsgálatai szerint az elektromos töltés a pigment ülepedését befolyásolja. Kísérleteihez 10-20 kV függőleges irányú erőteret használt. Azt tapasztalta, hogy a pigment töltése a diszperziós közegben oldott kötőanyag minőségétől függ, és lehet egyaránt pozitív, nulla és negatív. Megállapította továbbá, hogy az elektromos töltés hatása annál nagyobb, minél nagyobb a pigment diszperzításfoka.

Reising /46/ szerint apoláros kötőanyagokban a pigment egy-

idejűleg lehet pozitív és negatív töltésű. Ilyen esetekben a részecskék ellentétes töltésű helyeiken egymást vonzzák, és agglomerátumokat képezhetnek.

Meyer és Ladeburg /47/ pigment szuszpenziók elektroforézisét tanulmányozva megfigyelték a részecskék magatartását elektromos erőterben. A vándorlás irányát és sebességét mérőmikroszkóppal állapították meg. Kísérleteik szerint olajokban és mügyanta lakkokban a felület általában negatív töltésű, de a töltés adszorpcióval befolyásolható.

Brintzinger, Haug és Sachs /27, 28, 37, 48, 49, 50/ igen részletesen és mélyrehatóan foglalkoztak organikus közegű pigment szuszpenziók elektrokinetikai sajátságaival. Munkájuk során külön-külön figyelték meg a diszperziós közeg, a nedvesség és a nedvesítőszer befolyását. A pigment töltésére vonatkozóan sok esetben érvényesnek találták a Coehn-szabályt. Vizsgálataik új szempontból világítják meg a nedvesítőszer stabilitásra kifejtett hatását. Szerintük a nedvesítőszer a pigment felületének egyértelmű töltést ad, aminek következtében a részecskék egymást taszítják és lecsökken a koagulálás.

Megállapították továbbá, hogy a szuszpenzió sajátságait nemcsak a közeg dielektromos állandója, hanem annak molekuláris szerkezete is befolyásolja. Ezért koagulál például a titándioxid acetonban.

Az elektrokinetikai sajátságok, az ülepedési sebesség, valamint az üledéktérfogat között megfelelő összefüggést találtak.

Florus /51/ festékszuszpenziók elektroforézisét vizsgálta. Megfigyelte a kötőanyag, az oldószer és a nedvesítőszer hatását, Megállapította, hogy az elektrokinetikai potenciál és a szuszpenzió sta-

bilitása között szoros összefüggés áll fenn.

Hamann a Stuttgarti Pigment-Kutatónak kötőanyagot és pigmentkeveréket tartalmazó rendszerekkel folytatott kísérleteiről egy összefoglaló cikkben /51/ számol be.

Tapasztalataik szerint pigmentkeverékek esetén mindig a nagyobb fajlagos felületű komponens töltése a potenciál-meghatározó. Anorganikus pigmentek esetén a nedvesítőszer már igen kis, 1% alatti töménységben is hatásos.

Az elektromos töltésnek a stabilitásra kifejtett mérvado szerepét a párhuzamosan végzett szedimentációs és reológiai kísérletekkel igazolják, de észlelték befolyását a diszperzításfokra, és egyéb festéktechnikai tulajdonságokra is. Ugyancsak megfigyelték a pigment nedvesség-tartalmának hatását is.

A pigmentnek a diszperziós közeggel szembeni liofilitásának mértékét szerintük elsősorban az olajszámmal, az üledéktérfogattal és a Daniel-féle ún. "folyásponttal" lehet jellemezni, de használható módszernek találták a peremszög és a nedvesedési hő mérését is.

Vizsgálták végül a nedvesítőszer hatását az üledékképződésre, a szuszpenzió viszkozitására, a film duzzadására és időjárásállóságára is. Azt tapasztalták, hogy a nedvesítőszer általában nem az ülepedést akadályozzák meg, hanem inkább a kiülepedett fázist teszik felkeverhetővé.

Staudacher /53/ a pigment ülepedési sebességét különböző összetételű műgyanta-tartalmú diszperziós közegekben vizsgálta. Főként apoláros folyadékokban a butanol ülepedésre kifejtett hatásával foglalkozott. Az üledék nagyságát és konzisztenciáját acél-

tüvel érzékelte. Megállapította, hogy a butanol hatása lényegesen nagyobb, ha az közvetlenül a száraz pigmenttel kerül érintkezésbe.

Ugyancsak kötőanyag-tartalmu rendszerekben mérte, adalékanyagok jelenlétében az üledékképződést Boller /54/ is. Az ülepedés sebességét úgy növelte, hogy a szuszpenziót magasabb hőmérsékleten tartotta, továbbá centrifugálta. Az eredmények alapján következtetett az ülepedésgátlók és a nedvesítőszer hatóképességére. Megállapította, hogy a nedvesítőszer optimális minőségét és koncentrációját esetről-esetre, kizárólag empirikus uton lehet megállapítani. Ugyanerre a következtetésre jutott Haug /55/ is.

Wirsching és Haug /56/ kötőanyag-tartalmu rendszerekben a pigment diszpergálhatóságára precíziós módon meghatározott olajszer alapján következtetett. Boller /57/ festékszuszpenziók ülepedésére a nedvesítőszer által kifejtett hatást Wassmuth-Boller-féle készülékben mérve karakterisztikus görbéket nyert. Ugyanezt a készüléket használta különböző pigment-kötőanyag rendszerek ülepedésének vizsgálatához Haug /58/ is.

Az irodalmi összefoglalás alapján látható, hogy az organikus diszperziós közegű szuszpenziókra vonatkozóan meglehetősen hiányos ismeretekkel rendelkezünk. Bár a problémakört már számos oldalról vizsgálták, mégis csak extrém szélsőséges és egyszerű esetekben tudunk előre következtetni a várható viszonyokra.

Dolgozatom célja a területen végzett vizsgálataim néhány jellegzetes eredményén bemutatni, hogy milyen módon befolyásolja a szuszpenzió sajátosságait, elsősorban a pigment üledéktérlogatát és ülepedési sebességét, a diszperziós közeg minősége, összetétele,

továbbá a rendszerben lévő nedvesítőszer minősége, töménysége, a viz, végül a diszperziós közegben oldott műgyanta.

III. Kísérleti rész

1./ Vizsgálati anyagok.

Vizsgálataimhoz különböző típusú, iparilag előállított pigmenteket, mégpedig BaSO_4 -et /blanc fixe/, bauxitvöröset és cink-tetroxikromátot /rövidítve ZTO/ használtam. A minták vizsgálati adatait az I.sz. táblázat tartalmazza.

I.sz. táblázat

	BaSO_4	Bauxit- vörös	Z T O
Nedvesség %	0,22	1,50	2,76
Izzítási veszteség %	0,23	9,13	18,80
Szítamaradék /16900-as szitán/	0	0	0
Fajsúly	4,22	2,81	3,45

Tekintettel arra, hogy a pigmenteket ebben az állapotukban alkalmazzák a gyakorlatban, kísérleteimhez is változatlanul használtam fel azokat.

Azokhoz a vizsgálataimhoz, amelyeknél a rendszerben lévő víz hatását külön kívántam megállapítani, a pigmentet előzetesen 160°C -on huzamos ideig tartva szárítottam.

Diszperziós közegként mindig azonos gyártású, analitikai tisztaságú szerves folyadékokat, ill. egy állandó minőségű lakk-benzint használtam. Az anyagok tisztaságát a fajsúly, a törésmutató és a dielektromos állandó meghatározásával ellenőriztem. Vizsgálataim eredményeit a II.sz. táblázatban foglaltam össze.

II.sz. táblázat.

	Fajsúly	Törés- mutató	Dielektr. állandó	Viszkozitás cP
metanol	0,792	1,3295	32,4	0,516
etanol	0,800	1,3619	24,2	1,230
n-propanol	0,804	1,3836	19,3	1,750
n-butanol	0,810	1,3973	17,0	2,30
n-oktanol	0,829	1,4277	10,4	8,10
terc. amilalkohol	0,813	1,4046	-	3,14
aceton	0,791	1,358	20,7	0,394
butilacetát	0,882	1,3995	6,13	0,615
benzol	0,879	1,4995	2,27	0,60
lakkbenzin	0,791	1,4405	2,09	0,755
víz	1,000	1,3325	80,6	1,0

2./ Vizsgálati módszerek.

a/ Üledéktérfogat meghatározás

Az üledéktérfogatókat azonos keresztmetszetű, 0,1 ml-es beosztásokkal ellátott 10 ml-es csiszolt-dugós kémcsövekben határoztam meg. Minden kísérlethez a gondosan kiszáritott kémcsövekbe táramérlegesen és pontossággal mértem be a vizsgálandó pigmentet, majd diszperziós közeggel 10 ml-es jelig töltöttem fel. Ezután a kémcsöveket lezártam, alaposan összeráztam, majd függőleges helyzetben állványba tettem. A méréseket 20 C°-on végeztem.

A szuszpenzió - a diszperziós közeg minőségétől függően 1-2 órán belül tökéletesen kiülepedett. Az üledék térfogatát ezután óránként

mindaddig ellenőriztem, míg két egymást követő leolvasás között változást már nem észleltem. Ennek megtörténte után az üledéket újból felráztam, és az üledéktérfogatot az előzőekben leírt módon ismét meghatároztam.

A mérési eredményt akkor fogadtam el helyesnek, ha a két kísérlet eredménye között 0,1 ml-nél nagyobb eltérést nem észleltem. Ellenkező esetben a meghatározást új bemérésből ismételttem meg. Üledéktérfogatnak a párhuzamosan kapott eredmények számtani középértékét fogadtam el. Az eredmények tapasztalatom szerint 0,05 ml-en belül reprodukálhatóak voltak.

Hogy a leggondosabb kezelés mellett is esetleg előforduló hibát lehető legkisebbre csökkentsem, egy-egy koncentráció-sorozatot mindig egyidejűleg mértem.

b/ Ülepedési sebesség mérése

Az ülepedési sebességeket - az üledéktérfogatokhoz hasonló módon - azonos beosztású és keresztmetszetű, függőleges helyzetben állványba fogott kémcsövekben 20 C°-on határoztam meg. A kísérletekhez pontosan bemért pigmentmennyiséget használtam, és a diszperziós közeggel valamennyi kémcsövet azonos magasságig töltöttem fel. Az ülepedés sebességét stopperórával mértem.

Mivel előkísérleteim szerint az ülepedési sebesség nem változatlan az egész ülepedési folyamat alatt /lásd 2 .sz. ábra/, jellemzésére csak a kezdeti állandó szakaszt használtam fel.

Hogy a különböző diszperziós közegekben mért ülepedési sebességeket egymás közt össze lehessen hasonlítani, ki kívántam küszöbölni az ülepedésre a részecskék koaguláción kívüli egyéb

mérőadó tényezők, így a diszperziós közeg sűrűségének és belső surlódásának hatását. Ezért a mért és cm/sec-re kiszámított ülepedési sebességeket - ahol az szükségesnek látszott - megszoroztam a közeg belső surlódásával, és osztottam a sűrűség-különbséggel, az illető hőfokon.

c/ Festékszuszpenzió ülepedési hajlamának megállapítása

A megfelelő arányban összemért és mindig azonos módon bedörzsölt festékszuszpenziókat magas alakú bádóg-edényekbe öntöttem, majd gondos lezárásuk után 4 hónapig szobahőmérsékleten állni hagytam.

Az ülepedési hajlam mérésére kétféle módszert használtam:

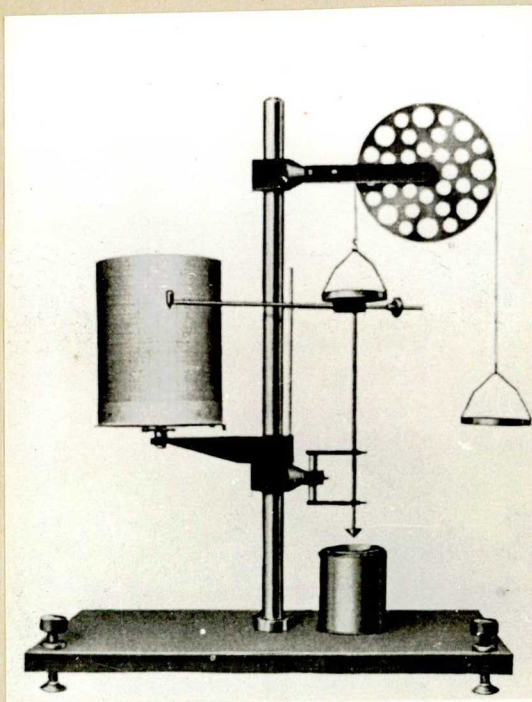
A 4 hónapi állás közben képződött üledék magasságát acéltüvel, konzisztenciáját penetrométerrel állapítottam meg;

A szuszpenzió pigmenteloszlását Wassmuth-Boiler-féle készülékkel mértem.

A készülék, melynek képe az 1.sz. ábrán látható, a következő elven működik: A festékszuszpenzióba acélrud végére rögzített, súlyokkal megterhelhető kup merül. Tulsúly hatására a kup a festékbe süllyed. A süllyedés sebességét, mely adott megterhelés esetén a rendszer pigmentkoncentrációjától és viszkozitásától függ, írószerkezet milliméterpapíron rögzíti.

A mérés közben leírt görbe alakjából a festékszuszpenzió függőleges tengely menti pigmenteloszlására lehet következtetni.

1.sz. ábra



Wassmuth-Boller-féle készülék

IV. Kísérleti eredmények

a/ A tényleges kísérletek megkezdése előtt azt kívántam megállapítani, hogy az üledéktérfogatot és az ülepedési sebességet hogyan befolyásolja a rendszerben levő pigment mennyisége.

Ebből a célból a három pigment üledéktérfogatát és ülepedési sebességét metanolban négy-négy különböző koncentrációban meghatároztam. A vizsgálati eredményeket a III.sz. táblázatban mutatom be.

III.sz. táblázat

	Pigment- tartalom /g/	Üledéktérf. ml	Üleped.sebess. cm/sec.
BaSO ₄	0,75	0,60	diffuz
	1,50	1,10	0,11
	2,25	1,60	0,086
	3,0	2,20	0,070
Bauxitvörös	0,5	0,70	0,075
	1,0	1,50	0,057
	1,5	2,20	0,050
	2,0	2,80	0,042
ZTO	0,25	0,80	diffuz
	0,50	1,70	0,052
	0,75	2,40	0,044
	1,0	3,10	0,034

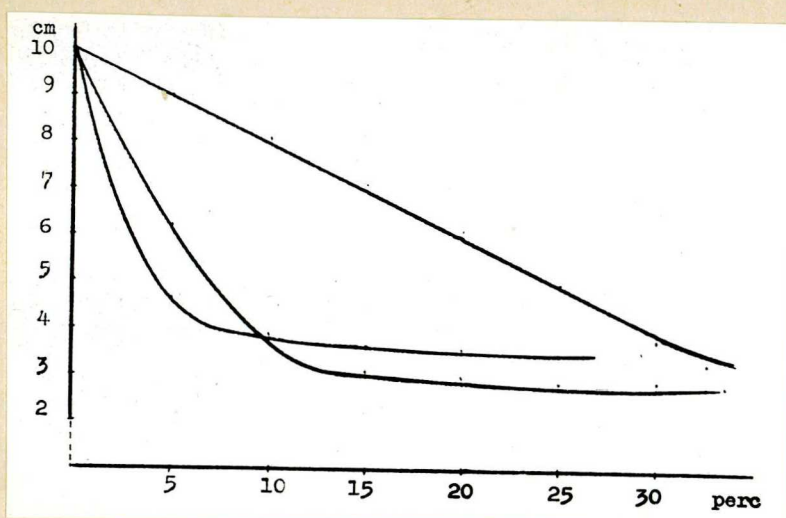
A táblázat adataiból látható, hogy míg a pigment mennyisége a fajlagos /l g pigmentre vonatkozó/ üledéktérfogatot alig, addig az ülepedési sebességet számottevő mértékben befolyásolja. Ezért további kísérleteimhez mindig azonos pigmentkoncentrációkat alkalmaztam.

b/ A pigment aggregációjának az ülepedési sebességgel való jellemzésére célszerűnek mutatkozott az ülepedési sebességet

cm/sec-ban megadni. Tekintettel azonban arra, hogy a teljes kiülepedés pillanatának észlelése az üledéktérfogat időbeni változása miatt nehézségbe ütközik, előkísérletet végeztem annak megállapítására, hogy a pigment ülepedési sebessége milyen üledék magasságig tekinthető állandónak.

Erre vonatkozó méréseim közül a bauxitvörös pigmentnek különböző töménységű benzolos lecitin oldatokban nyert ülepedési görbéi a 2. sz. ábrán láthatók.

2. sz. ábra



A görbék lefutásából kitűnik, hogy a szuszpenzió nivója az ülepitőcsőnek kb. a fele magasságáig közel állandó sebességgel süllyed, s az ülepedés csak később válik lassubbá.

Számolásaimhoz mindig az ülepedési görbe kezdeti, lineáris szakaszát használtam fel.

c/ A pigmenteknek a különböző tiszta diszperziós közegekben mért üledéktérfogatát a IV. sz., ülepedési sebességét pedig a V. sz. táblázatban foglaltam össze. Ülepedési sebességként a mért

értéknek a diszperziós közeg viszkozitásával való szorzata szerepel. Egy-egy pigmenten belül mutatkozó eltérések így közvetlenül a részecskeméret változására, vagyis aggregációjára jellemzők.

IV. sz. táblázat

Diszperziós közeg	Üledék térfogata, ml/g		
	Barium-szulfát	Bauxit-vörös	Z T O
Víz	0,80	1,60	5,80
Metanol	0,71	1,40	3,10
Etanol	0,73	1,45	3,20
n-propanol	1,15	1,50	3,45
n-butanol	1,10	1,47	3,80
n-oktanol	0,75	1,30	3,40
Terc.amilalkohol	1,50	1,70	4,10
Aceton	1,67	1,90	4,10
Butilacetát	1,65	1,60	4,10
Benzol	2,00	2,55	5,80
Lakkbenzin	2,23	2,45	5,30

A diszperziós közegek fajsúlyának figyelembevételétől, mivel azok között nagy különbség nem volt, az ülepedési sebességek számolásánál eltekintettem.

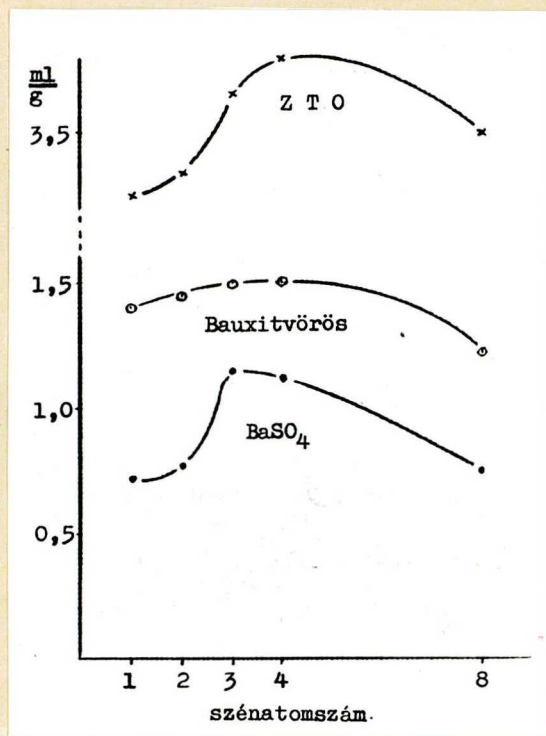
V. sz. táblázat

Diszperziós közeg	Ülepedési s e b e s s é g, cm/sec. ¹		
	Bárium-szulfát	Bauxitvörös	Z T O
Víz	0,044	0,020	0,018
Metanol	0,036	0,021	0,018
Etanol	0,042	0,028	0,014
n-propanol	0,035	0,032	0,0075
n-butanol	0,034	0,022	0,0055
n-oktanol	0,15	0,024	0,018
Terc.amilalkohol	0,19	0,032	0,0065
Aceton	0,185	0,075	0,049
Butilacetát	0,18	0,056	0,021
Benzol	0,20	0,100	0,120
Lakkbenzin	0,38	0,105	0,100

A IV. és V. sz. táblázat adataiból látható, hogy az üledektérfogat és az ülepedési sebesség a kifejezetten apoláros közegekben /benzol, lakkbenzin/ nagy, a polárosokban /pl. alkoholok/ kicsi.

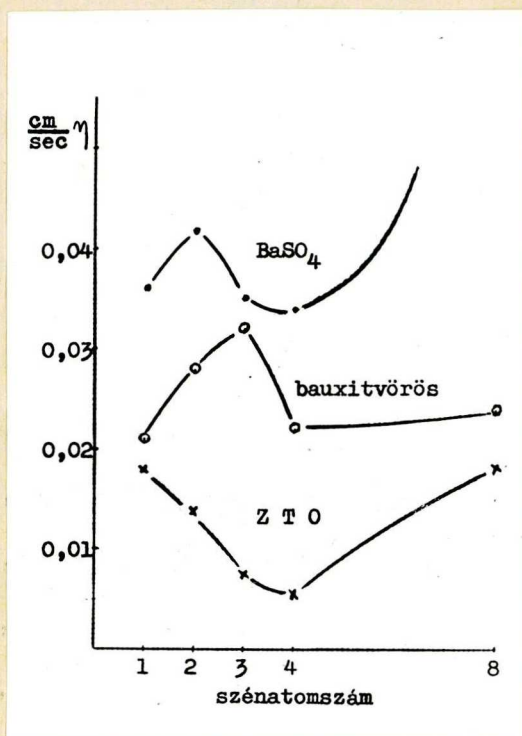
A különböző szénatomszámú normál alkoholokban mért értékeket a 3. és 4. sz. ábrán külön is megszerkesztettem.

3. sz. ábra



Üledéktérfogat

4. sz. ábra



Ülepedési sebesség

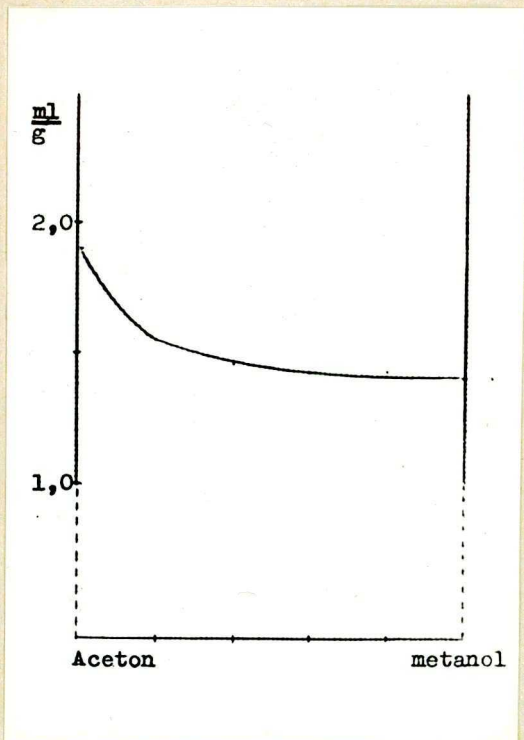
A görbék lefutásából kitűnik, hogy az alkohol szénatom-számával az üledéktérfogat mindhárom pigmentnél maximum-, az üledéktérfogat pedig a ZTO-nál minimum-, a másik két pigmentnél pedig maximum-minimum - görbe szerint változik.

d/ A következőkben azt vettem részletes vizsgálat alá, hogy miként változik meg az üledéktérfogat és az ülepedési sebesség, ha diszperziós közegként két különböző szerkezetű, szimmetrikusan és aszimmetrikusan poláros szerves vegyület keverékét alkalmazom. Méréseimet acetón-metanol, acetón-butanol, butilacetát-metanol és butilacetát-butanol különböző arányú elegyében végeztem. Mérési eredményeim közül a jellegzeteseket a VI-XII. sz. táblázatokban, ill. az 5-18. sz. ábrákon mutatom be.

VI. sz. táblázat

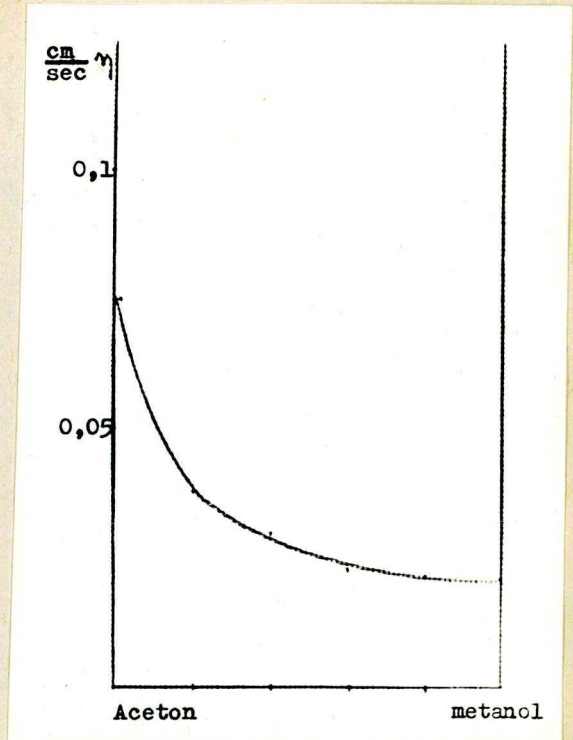
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üledék.sebesség (cm/sec) ¹
Bauxitvörös	Aceton	1,90	0,075
	Aceton-metanol 4:1	1,55	0,038
	" " 3:2	1,45	0,030
	" " 2:3	1,42	0,023
	" " 1:4	1,42	0,022
	Metanol	1,40	0,021

5. sz. ábra



Bauxitvörös üledéktérfogata
aceton-metanol elegyekben

6. sz. ábra

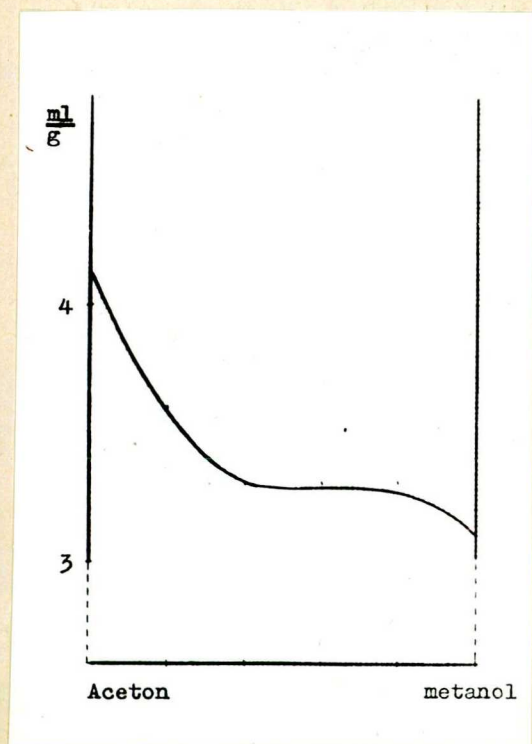


Bauxitvörös ülepedési sebes-
sége aceton-metanol elegyekben

VII. sz. táblázat

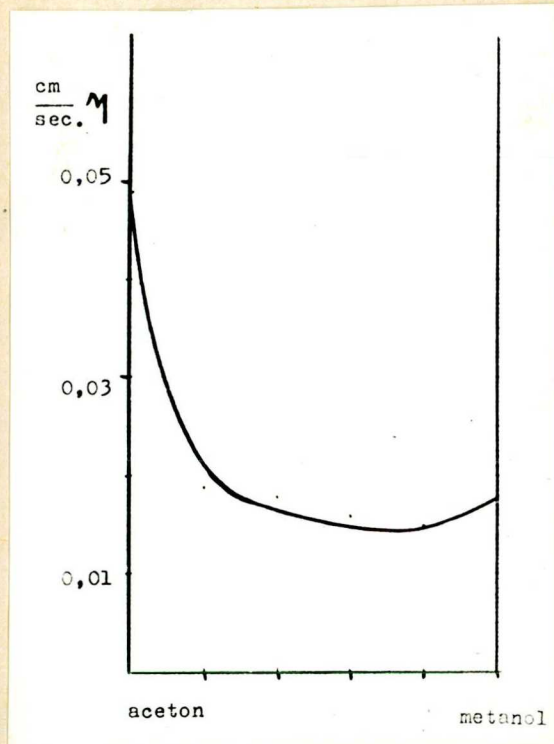
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üleded.sebesség (cm/sec) η
ZTO	Aceton	4,10	0,049
	Aceton-metanol 4:1	3,60	0,019
	" " 3:2	3,30	0,018
	" " 2:3	3,30	0,016
	" " 1:4	3,30	0,015
	Metanol	3,10	0,018

7. sz. ábra



ZTO üledéktérfogata
aceton-metanol elegyekben

8. sz. ábra

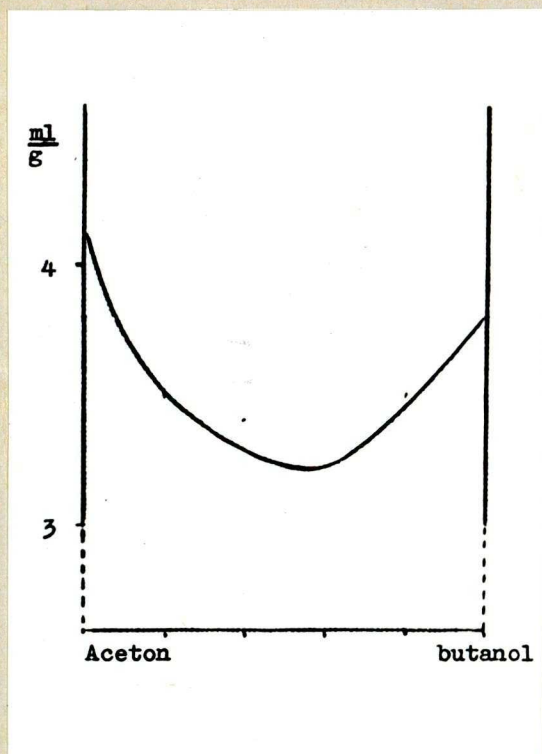


ZTO ülepedési sebessége
aceton-metanol elegyekben

VIII. sz. táblázat

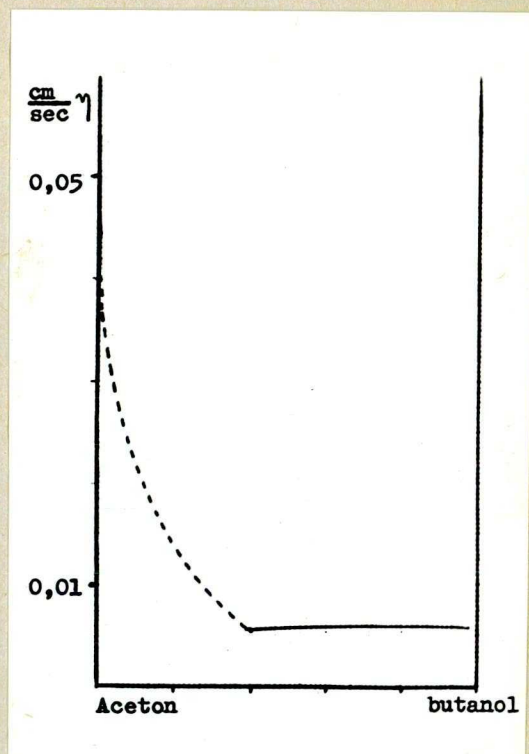
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üleped.sebesség (cm/sec) η
ZTO	Aceton	4,10	0,049
	Aceton-butanol 4:1	3,50	diffuz
	" " 3:2	3,40	0,0055
	" " 2:3	3,25	0,0051
	" " 1:4	3,50	0,0058
	Butanol	3,80	0,0055

9. sz. ábra



ZTO üledéktérfogata
aceton-butanol elegyekben

10. sz. ábra



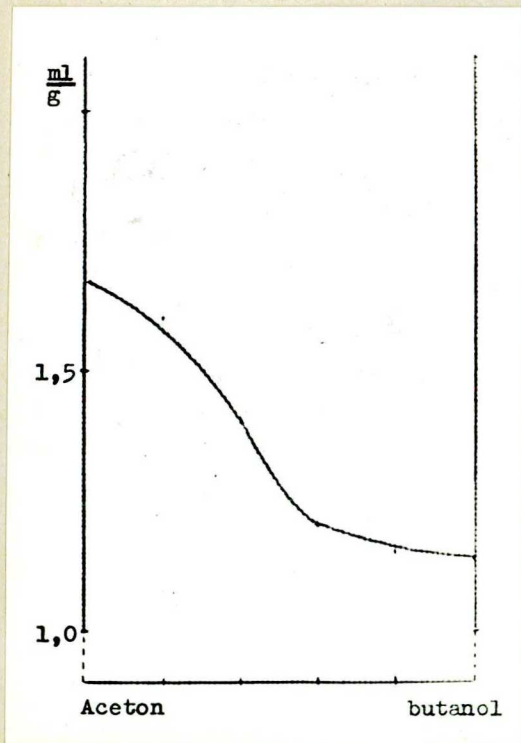
ZTO ülepedési sebessége
aceton-butanol elegyekben

IX. sz. táblázat

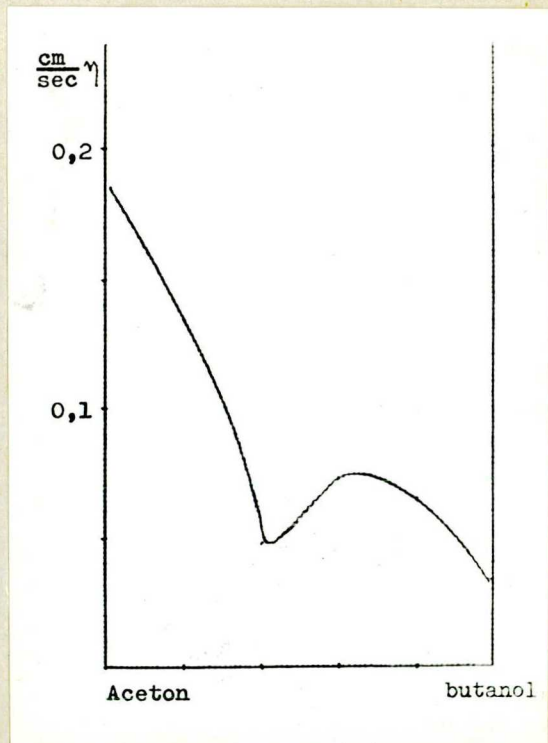
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üledék.sebesség (cm/sec) η
BaSO ₄	Aceton	1,67	0,185
	Aceton_butanol 4:1	1,60	0,135
	" " 3:2	1,40	0,048
	" " 2:3	1,20	0,073
	" " 1:4	1,15	0,065
	Butanol	1,14	0,034

11. sz. ábra

12. sz. ábra



BaSO₄ üledéktérfogata
aceton-butanol elegyekben

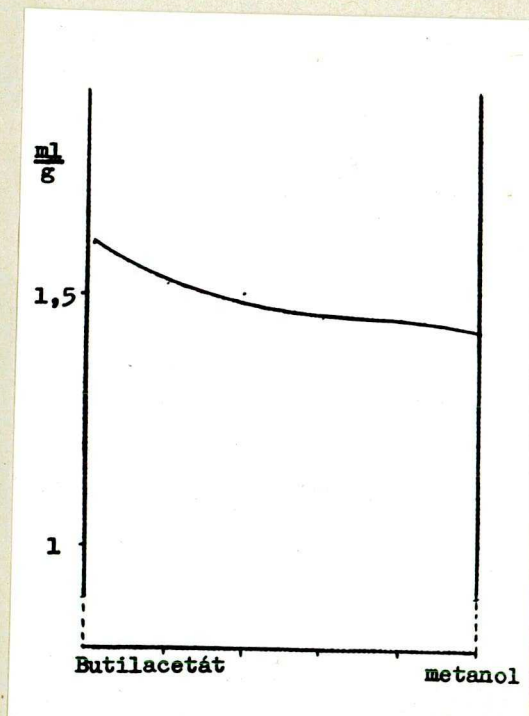


BaSO₄ ülepedési sebessége
aceton-butanol elegyekben

X. sz. táblázat

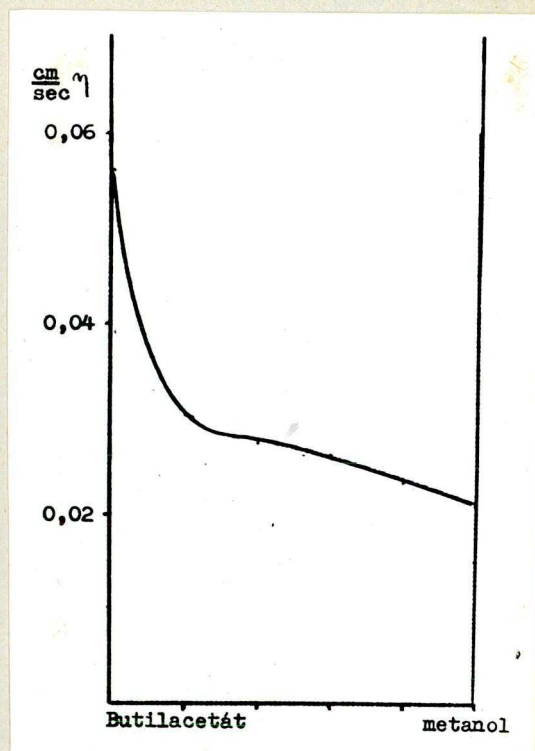
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üleded.sebesség (cm/sec) ¹
Bauxit- vörös	Butilacetát	1,60	0,056
	But.ac.-metanol 4:1	1,52	0,030
	" " 3:2	1,50	0,027
	" " 2:3	1,45	0,026
	" " 1:4	1,45	0,023
	Metanol	1,42	0,021

13. sz. ábra



Bauxitvörös üledéktérfogata
butilacetát-metanol elegyekben

14. sz. ábra

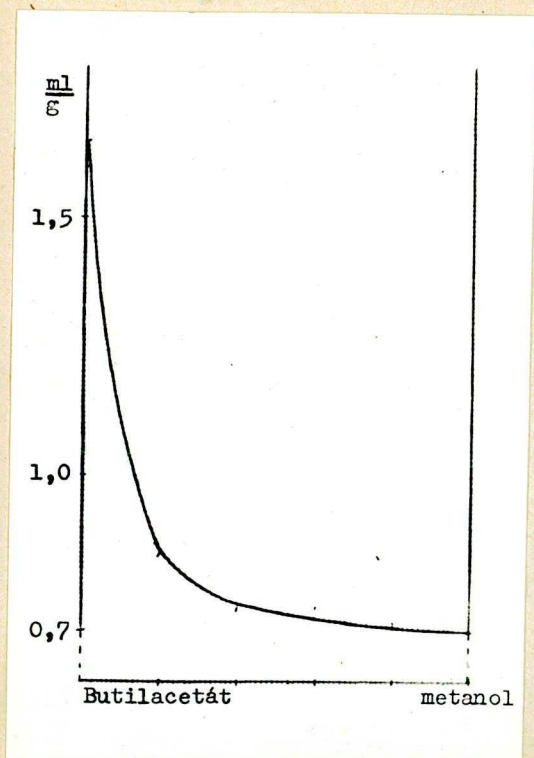


Bauxitvörös ülepedési sebessége
Butilacetát-metanol elegyekben

XI. sz. táblázat

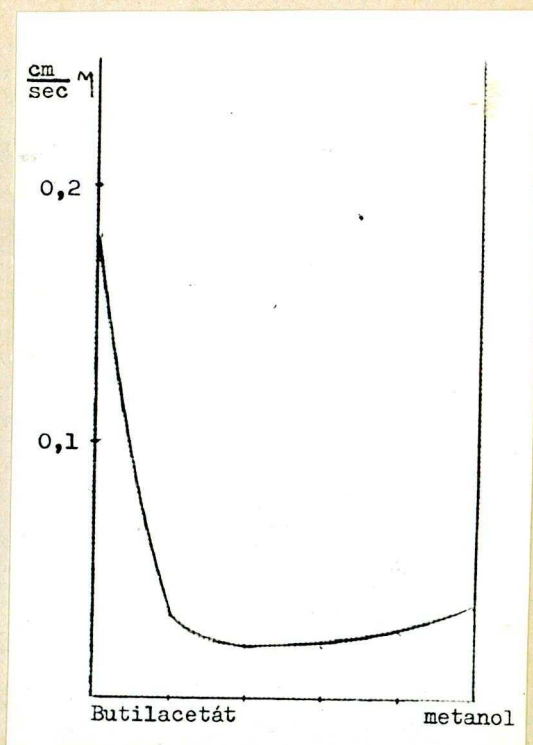
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üleded.sebesség (cm/sec) η
BaSO ₄	Butilacetát	1,65	0,18
	But.ac.-metanol 4:1	0,85	0,033
	" " 3:2	0,75	0,020
	" " 2:3	0,75	0,021
	" " 1:4	0,72	0,027
	Metanol	0,71	0,036

15. sz. ábra



BaSO₄ üledéktérfogata
Butilacetát-metanol elegyekben

16. sz. ábra

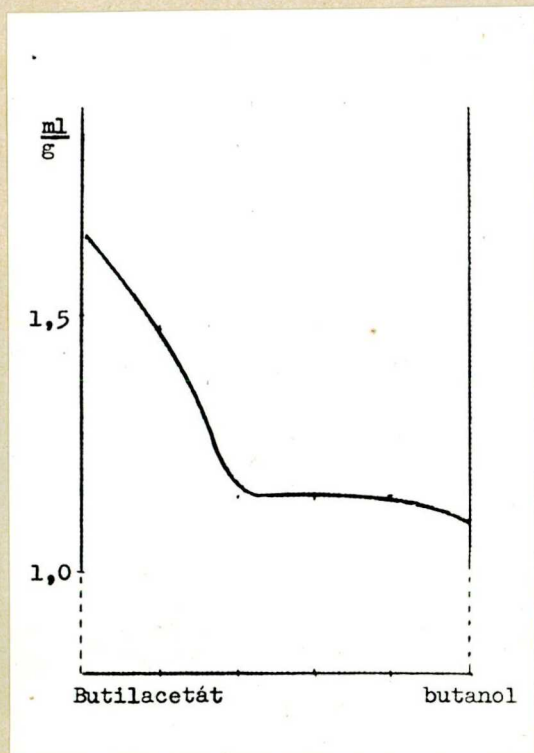


BaSO₄ ülepedési sebessége
Butilacetát-metanol elegyekben

XII. sz. táblázat

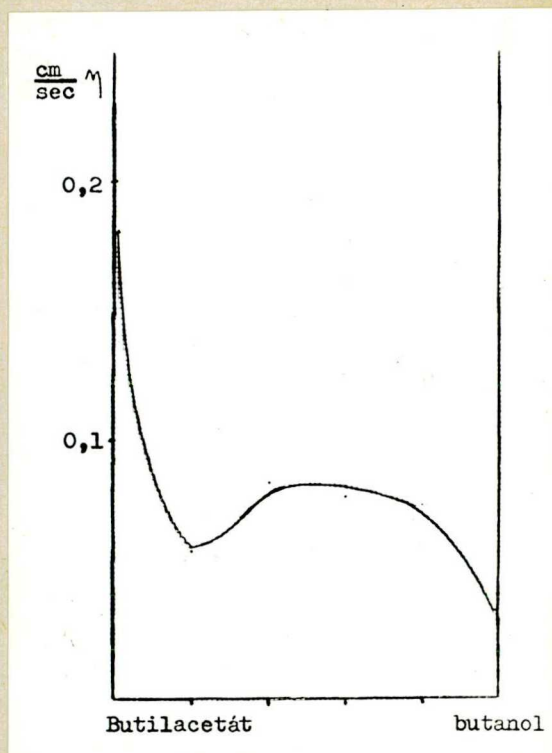
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üleded.sebesség (cm/sec) η
BaSO_4	Butilacetát	1,65	0,18
	But.ac.-butanol 4:1	1,48	0,057
	" " 3:2	1,15	0,083
	" " 2:3	1,15	0,078
	" " 1:4	1,15	0,075
	Butanol	1,10	0,034

17. sz. ábra



BaSO_4 üledéktérfogata
Butilacetát-butanol elegyekben

18. sz. ábra



BaSO_4 ülepedési sebessége
butilacetát-butanol elegyekben

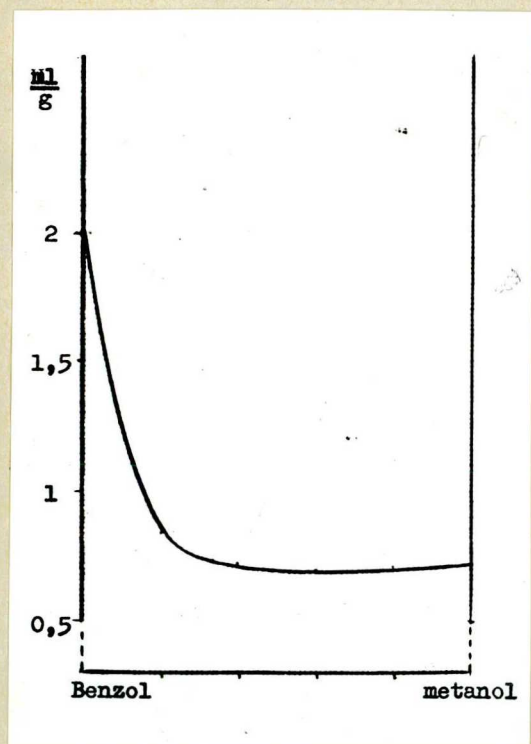
A mérési eredményekből látható, hogy a szimmetrikusan poláros butilacetát, ill. aceton alkoholos elegyeiben az ülepedési sebesség és az üledéktérfogat az alkohol részarányának növekedésével a pigment minőségétől, valamint az alkohol szénatomszámától függően vagy folyamatosan csökkenő, vagy minimum-, vagy minimum-maximum görbe szerint változik.

e/ A XIII-XVI. sz. táblázatokban, ill. a 19-26. sz. ábrákon a különböző összetételű benzol-alkohol elegyekben nyert eredményeim különböző típusait foglaltam össze.

XIII. sz. táblázat

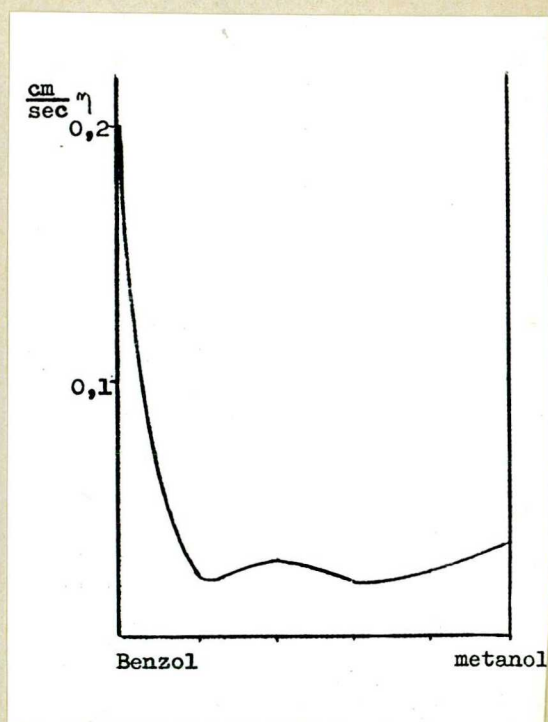
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üledék.sebesség (cm/sec) η
BaSO_4	Benzol	2,00	0,20
	Benzol-metanol 4:1	0,87	0,022
	" " 3:2	0,72	0,030
	" " 2:3	0,70	0,021
	" " 1:4	0,70	0,024
	Metanol	0,71	0,036

19. sz. ábra



BaSO_4 üledéktérfogata
Benzol-metanol elegyekben

20. sz. ábra

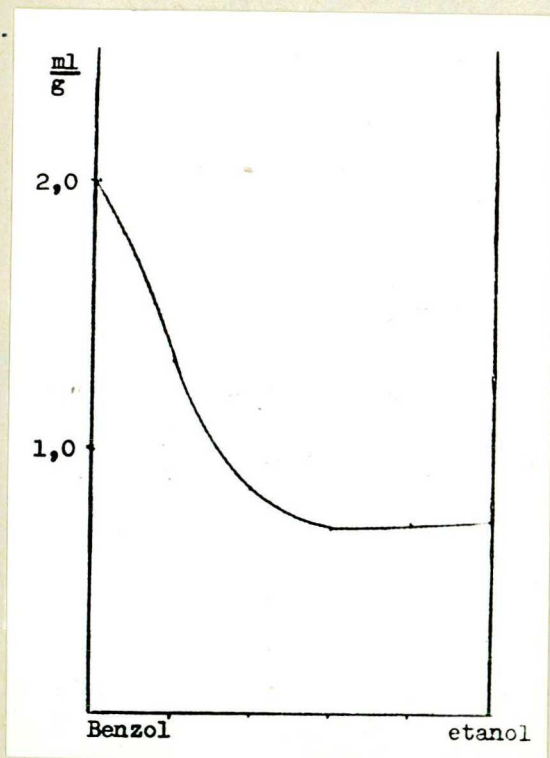


BaSO_4 ülepedési sebessége
Benzol-metanol elegyekben

XIV. sz. táblázat

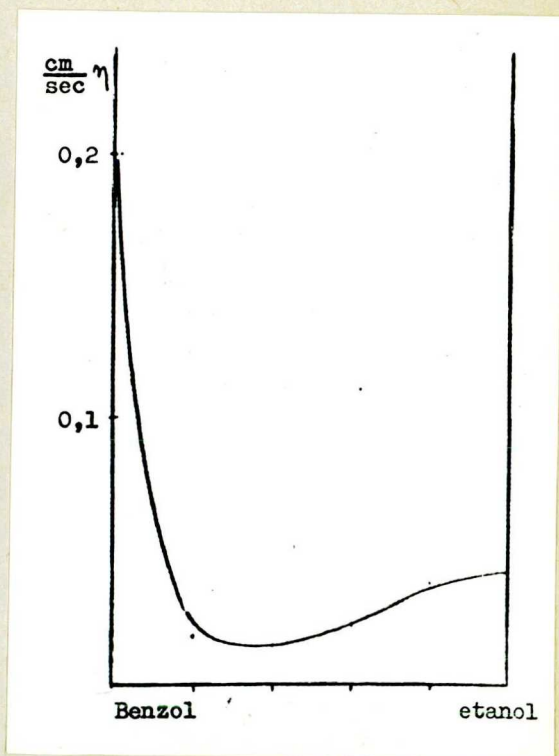
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üleped.sebesség (cm/sec)· η
BaSO ₄	Benzol	2,00	0,20
	Benzol- etanol 4:1	1,33	0,018
	" " 3:2	0,85	0,0145
	" " 2:3	0,70	0,022
	" " 1:4	0,72	0,039
	Etanol	0,73	0,042

21. sz. ábra



BaSO₄ üledéktérfogata
benzol-etanol elegyekben

22. sz. ábra

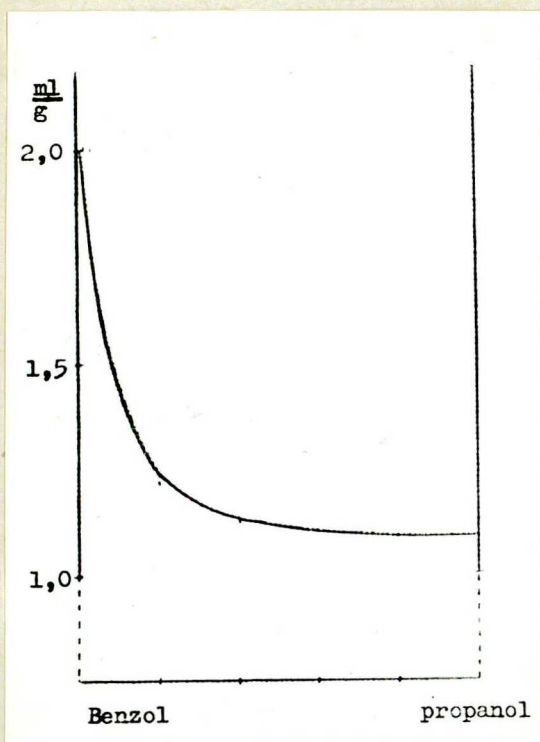


BaSO₄ ülepedési sebessége
benzol-etanol elegyekben

XV. sz. táblázat

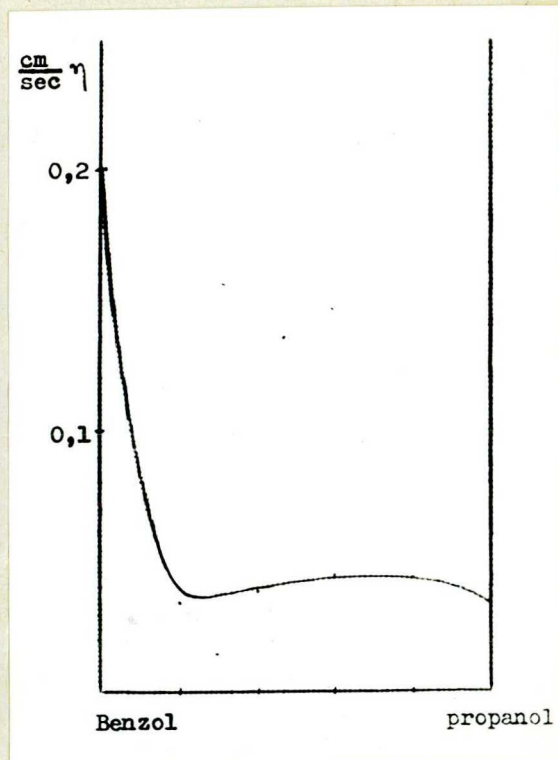
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üled. sebesség (cm/sec) η
BaSO ₄	Benzol	2,00	0,20
	Benzol-propanol 4:1	1,35	0,035
	" " 3:2	1,20	0,039
	" " 2:3	1,17	0,045
	" " 1:4	1,15	0,044
	Propanol	1,15	0,035

23. sz. ábra



BaSO₄ üledéktérfogata
benzol-propanol elegyekben

24. sz. ábra

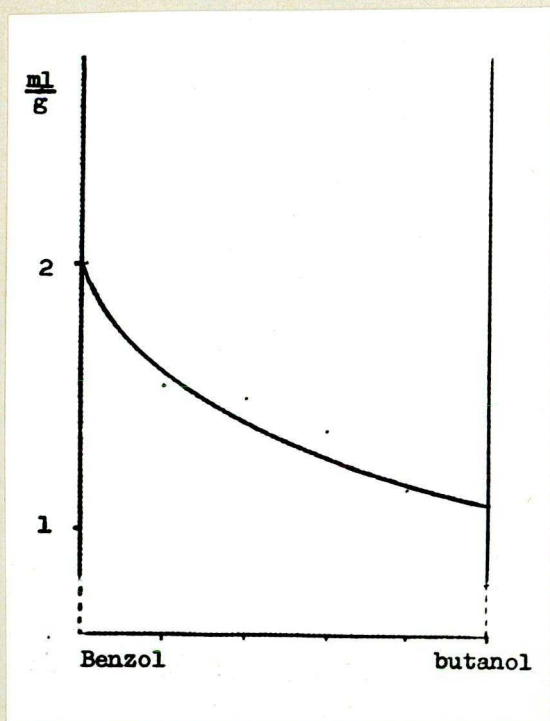


BaSO₄ ülepedési sebessége
benzol-propanol elegyekben

XVI. sz. táblázat

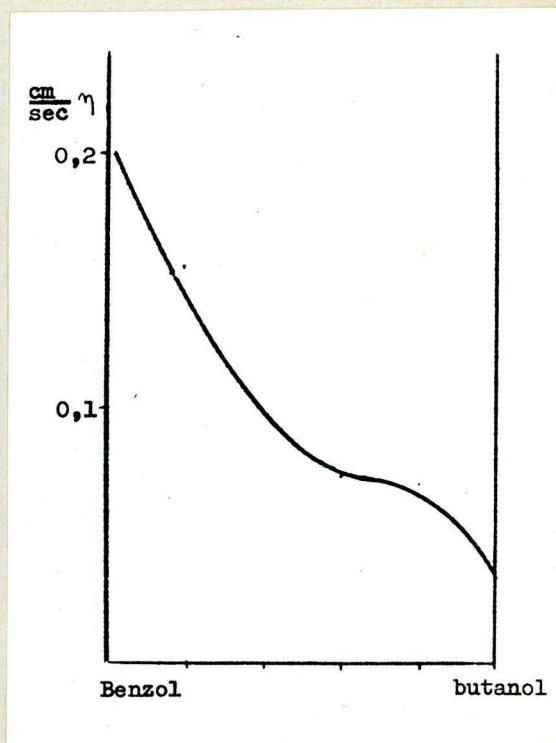
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üledékssebesség (cm/sec) η
BaSO ₄	Benzol	2,00	0,20
	Benzol-butanol 4:1	1,55	0,156
	" " 3:2	1,50	0,099
	" " 2:3	1,37	0,074
	" " 1:4	1,15	0,071
	Butanol	1,10	0,034

25. sz. ábra



BaSO₄ üledéktérfogata
benzol-butanol elegyekben

26. sz. ábra



BaSO₄ ülepedési sebessége
benzol-butanol elegyekben

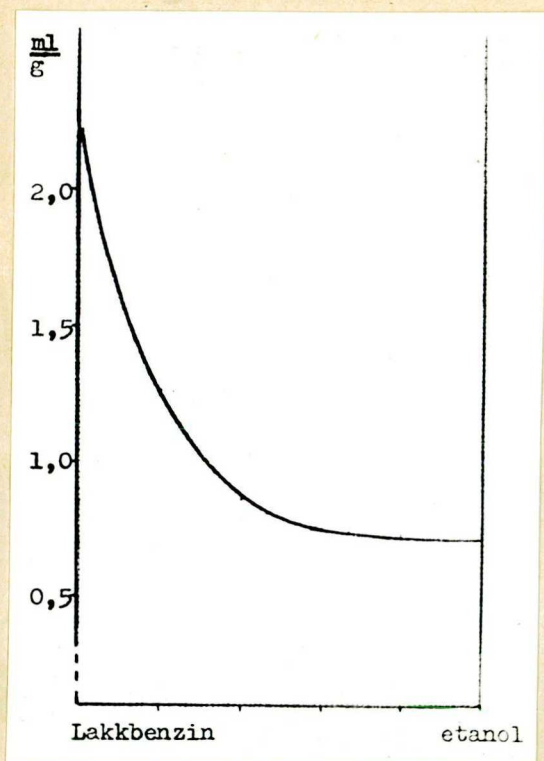
A mérési eredményekből látható, hogy a pigmentek tiszta benzolban mért üledéktérfogata és ülepedési sebessége az aszimmetrikusan poláros alkoholok hatására minden esetben hirtelen lecsökken. Ha az alkohol részarányát tovább növeljük, az üledéktérfogat és ülepedési sebesség vagy folyamatosan csökkenve, vagy minimumon áthaladva, vagy minimum-maximum görbét leírva éri el a tiszta alkoholra jellemző értéket.

f/ A következő táblázatokban, ill. ábrákon a benzin-alkohol elegyekben kapott mérési eredményeim különböző típusai láthatók. /XVII.- XX. sz. táblázatok, ill. 27- 34. sz. ábrák/.

XVII. sz. táblázat

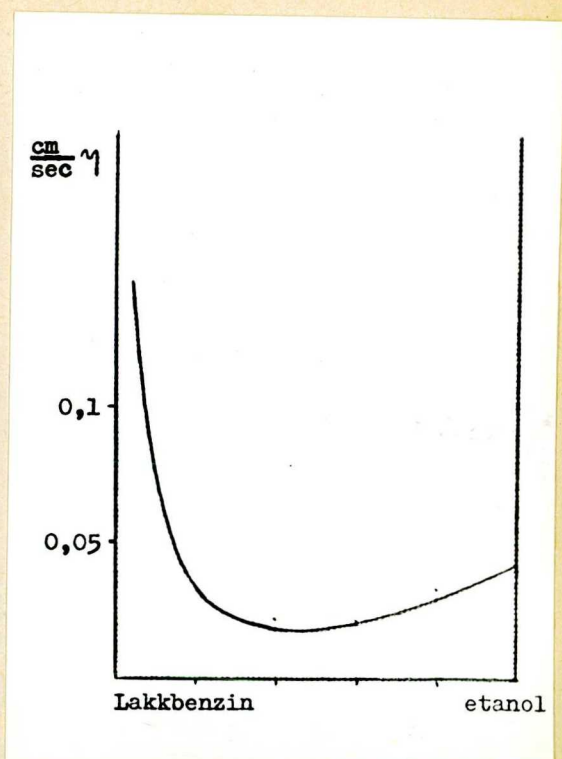
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üledési sebesség (cm/sec) η
BaSO ₄	Benzin	2,23	0,38
	Benzin-etanol 4:1	1,27	0,033
	" " 3:2	0,87	0,021
	" " 2:3	0,73	0,021
	" " 1:4	0,73	0,033
	Etanol	0,73	0,042

27. sz. ábra



BaSO₄ üledéktérfogata
benzin-etanol elegyekben

28. sz. ábra

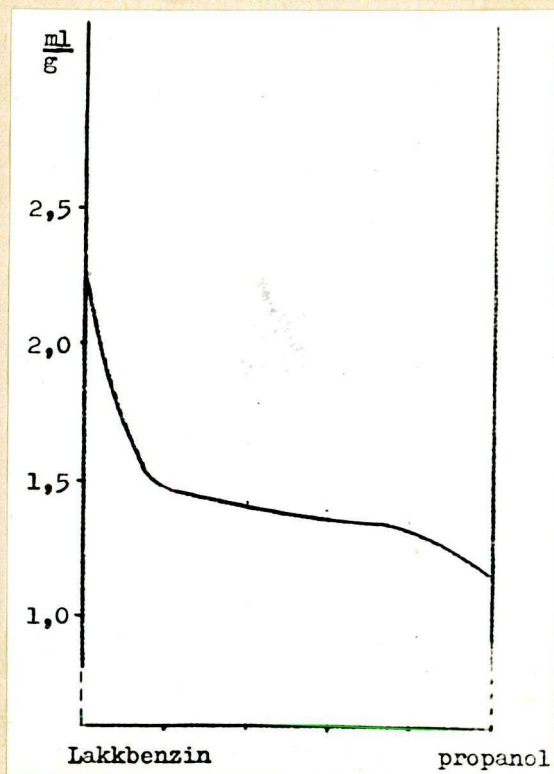


BaSO₄ ülepedési sebessége
benzin-etanol elegyekben

XVIII. sz. táblázat

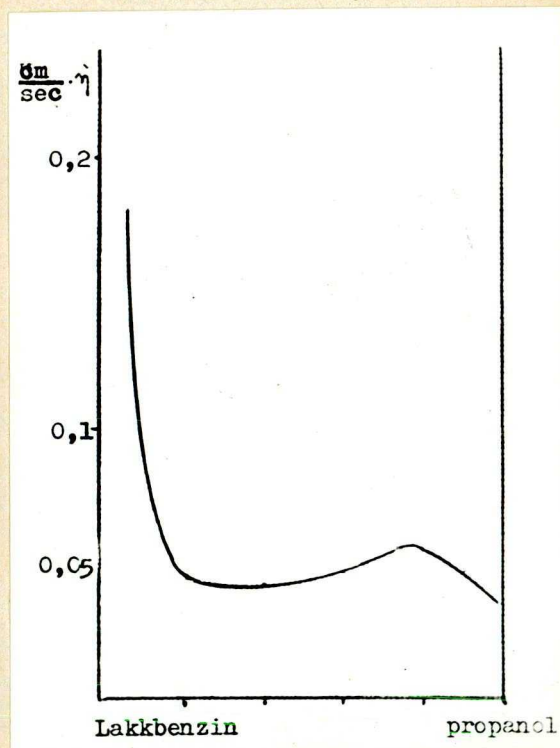
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üled. sebesség (cm/sec) η
BaSO ₄	Benzin	2,23	0,38
	Benzin-propanol 4:1	1,47	0,044
	" " 3:2	1,43	0,042
	" " 2:3	1,40	0,0465
	" " 1:4	1,37	0,056
	Propanol	1,15	0,035

29. sz. ábra



BaSO₄ üledéktérfogata
benzin-propanol elegyekben

30. sz. ábra

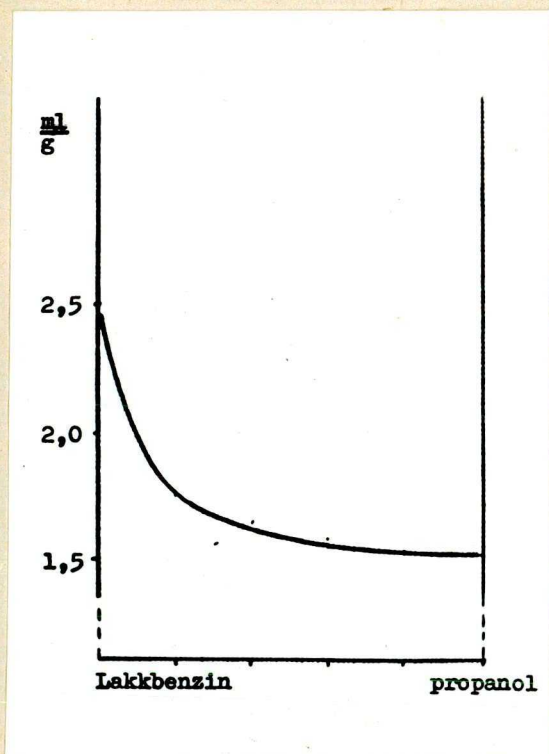


BaSO₄ üledési sebessége
benzin-propanol elegyekben

XIX. sz. táblázat

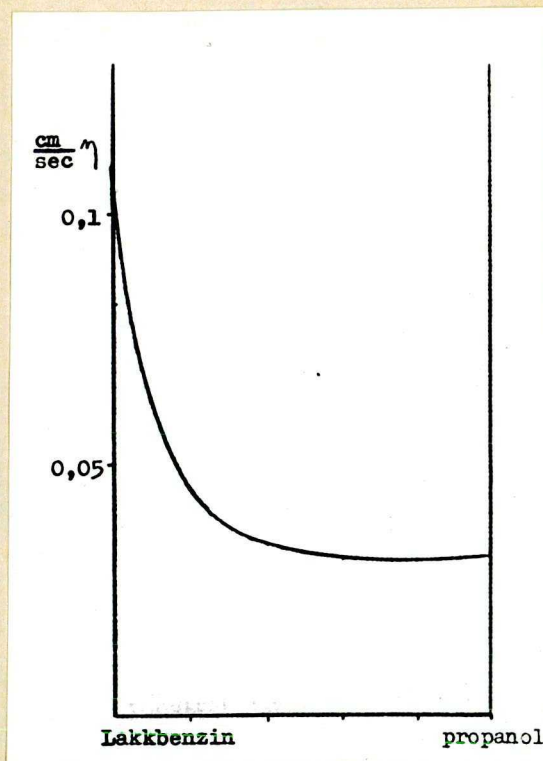
Pigment	Diszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üleped.sebesség (cm/sec) η
Bauxit- vörös	Benzin	2,45	0,105
	Benzin-propanol 4:1	1,75	0,045
	" " 3:2	1,65	0,034
	" " 2:3	1,58	0,031
	" " 1:4	1,52	0,031
	Propanol	1,50	0,032

31. sz. ábra



Bauxitvörös üledéktérfogata
benzin-propanol elegyekben

32. sz. ábra

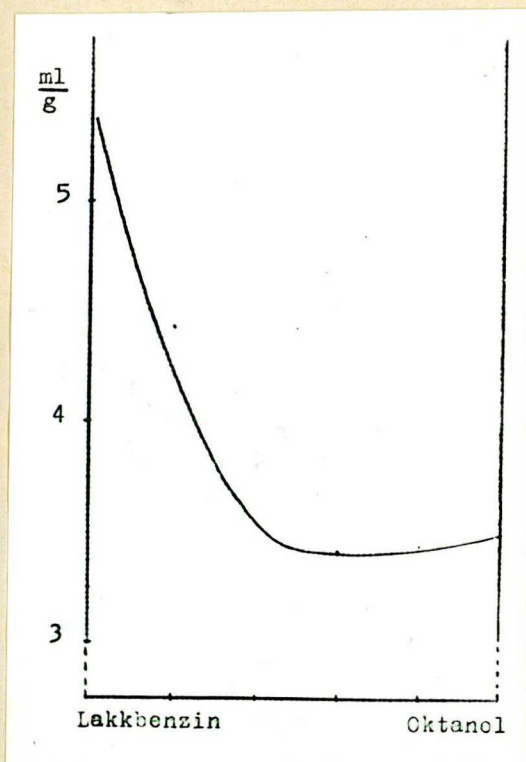


Bauxitvörös ülepedési sebessége
benzin-propanol elegyekben

XX. sz. táblázat

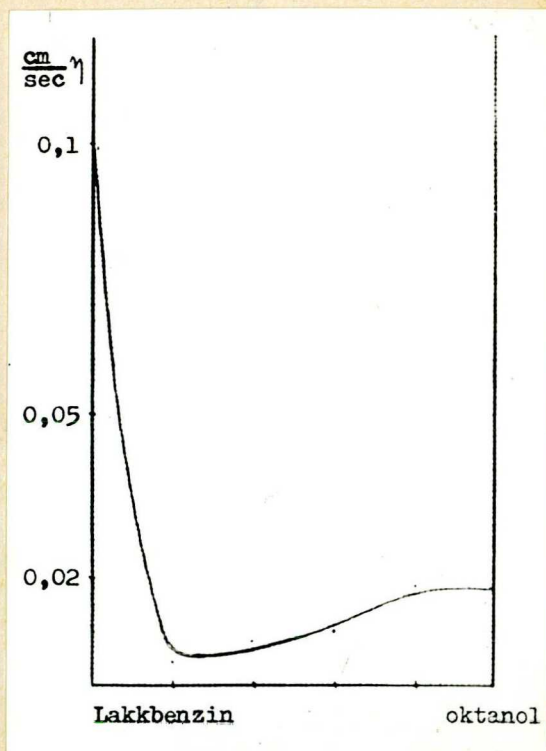
Pigment	Disszperziós közeg	Üledéktérf. ml/g	Üled. sebesség (cm/sec) η
ZTO	Benzin	5,30	0,100
	Benzin-oktanol 4:1	4,35	0,0045
	" " 3:2	3,40	0,0086
	" " 2:3	3,30	0,011
	" " 1:4	3,40	0,0195
	Oktanol	3,40	0,018

33. sz. ábra



ZTO üledéktérfogata
benzin-oktanol elegyekben

34. sz. ábra



ZTO ülepedési sebessége
benzin-oktanol elegyekben

Mint az a görbék lefutásából látható, a tiszta benzinen mért ülepedési sebesség és üledéktérfogat alkoholok hatására meredeken lecsökken. Az alkohol részarányának további növelésével az üledéktérfogat általában folyamatosan csökken tovább, az ülepedési sebesség pedig -hasonlóképpen a benzolos kísérletek eredményéhez- vagy folyamatosan csökken, vagy minimumon, vagy minimumon és maximumon át éri el a tiszta alkoholra jellemző értéket.

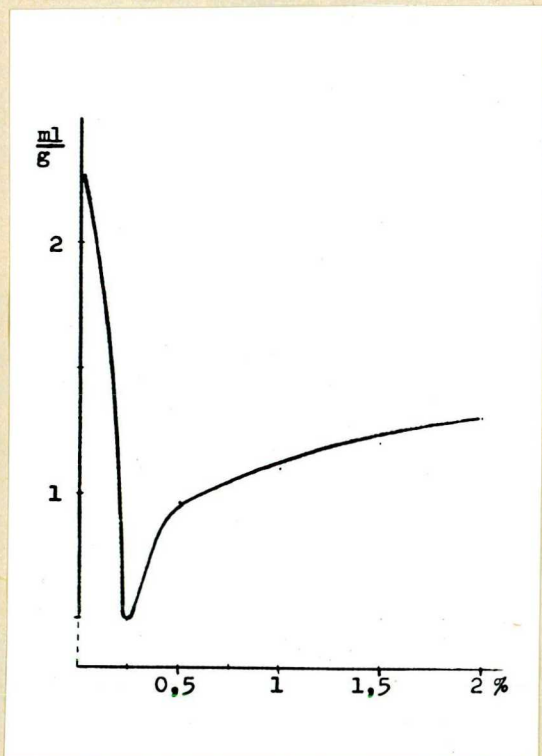
g/ A következőkben azt vizsgáltam, hogy milyen módon befolyásolják a pigment ülepedési sebességét a nedvesítőszerrek. Mérési eredményeim közül a legjellegzetesebbeket a XXI.- XXIII. sz. táblázatokban, ill. a 35- 40. sz. ábrákon mutatom be.

XI. sz. táblázat

BaSO_4 üledéktérfogata és ülepedési sebessége lakkbenzinben
cinknaftenát jelenlétében

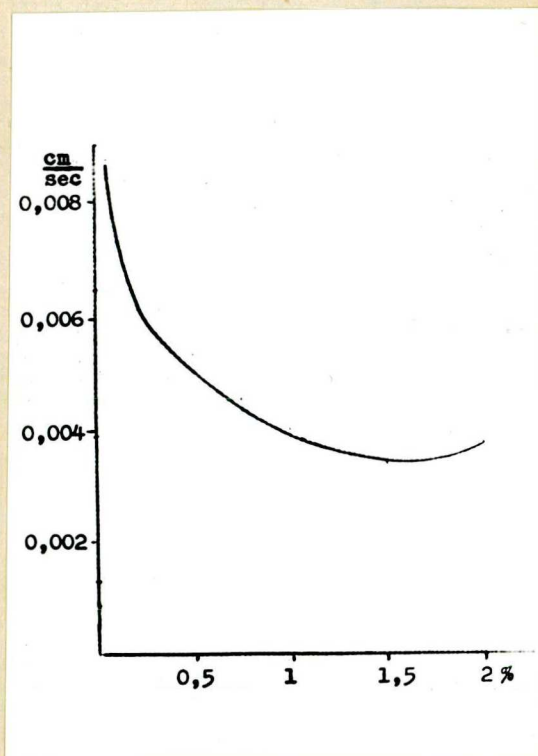
Needvesítősz. koncentráció %	Üledéktérf. ml/g	Üleped. sebesség cm/sec
0	2,23	0,41
0,061	1,84	0,0079
0,25	0,56	0,0055
0,50	0,95	0,0051
0,75	1,06	0,0046
1,00	1,06	0,0041
1,50	1,55	0,0036
2,00	1,28	0,0038

35. sz. ábra



Cinknaftenát befolyása BaSO_4
üledéktérfogatára lakkbenzinben

36. sz. ábra



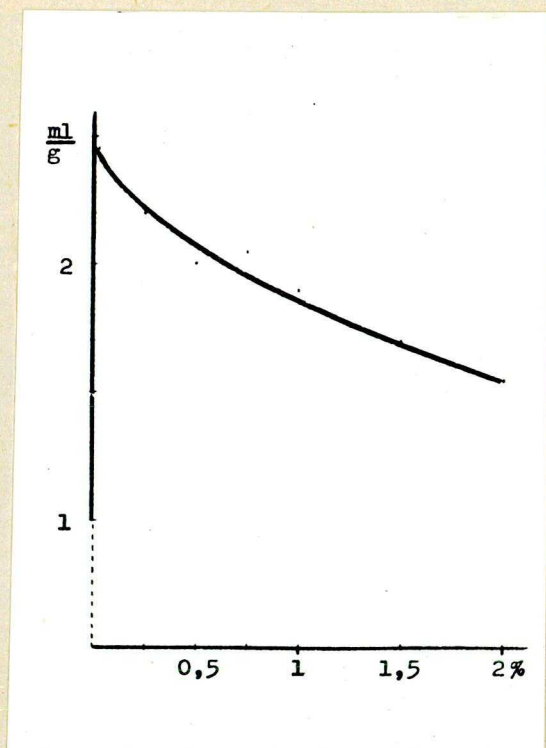
Cinknaftenát befolyása BaSO_4
üleped. sebességére lakkbenzinben

XXII. sz. táblázat

Bauxitvörös üledéktérfogata és ülepedési sebessége lakkbenzinben cinknaftenát jelenlétében

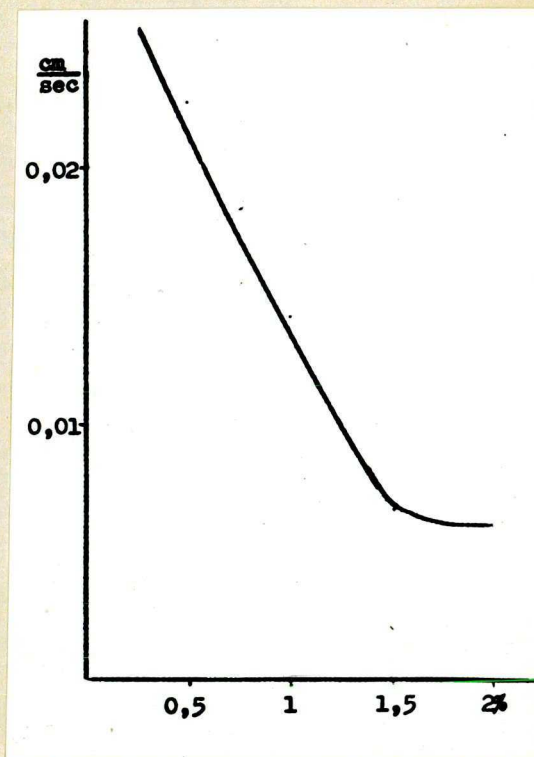
Nedvesítőszer koncentráció %	Üledéktérf. ml/g	Üleped.sebesség cm/sec
0	2,45	0,14
0,25	2,20	0,0256
0,50	2,00	0,0226
0,75	2,05	0,0186
1,00	1,90	0,0140
1,50	1,70	0,0067
2,00	1,55	0,0060

37. sz. ábra



Cinknaftenát befolyása bauxitvörös üledéktérfogatára lakkbenzinben

38. sz. ábra



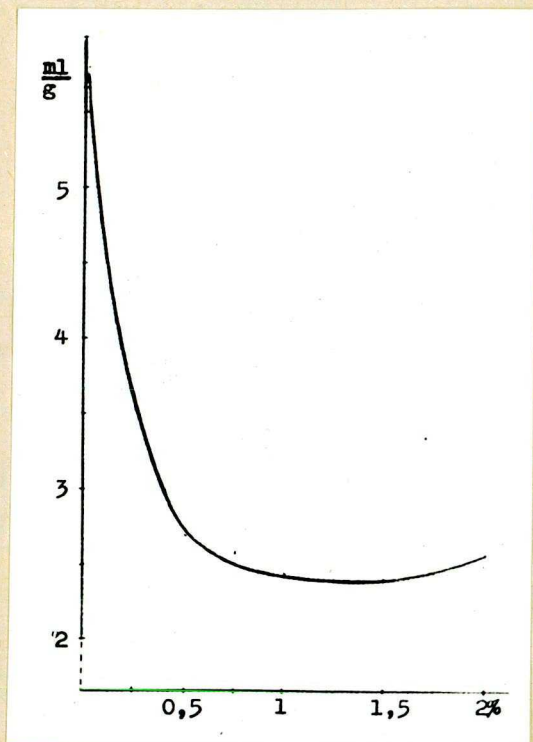
Cinknaftenát befolyása bauxitvörös ülepedési sebességére lakkbenzinben

XXIII. sz. táblázat

ZTO üledéktérfogata és ülepedési sebessége benzolban
lecitin jelenlétében

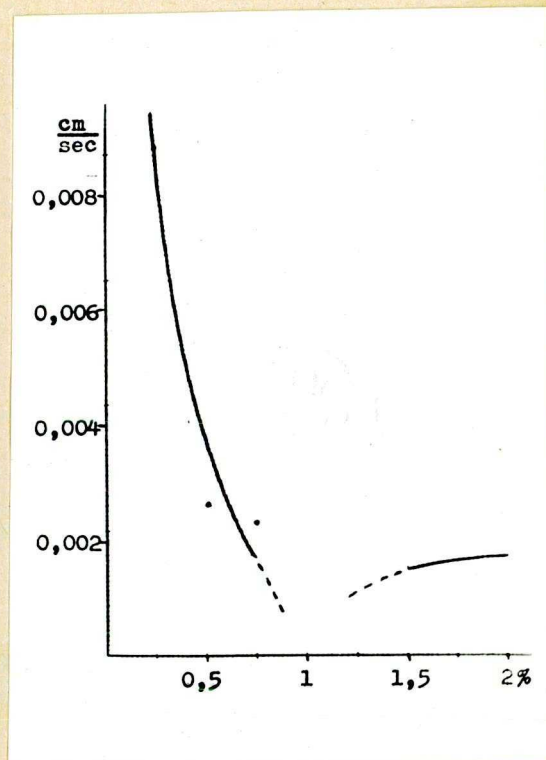
Nedvesítőszer koncentráció %	Üledéktérf. ml/g	Üleped.sebesség cm/sec
0	5,80	0,207
0,25	3,60	0,0087
0,50	2,70	0,0026
0,75	2,60	0,0023
1,00	2,45	diffuz
1,50	2,40	0,0016
2,00	2,60	0,0018

39. sz. ábra



Lecitin befolyása ZTO
üledéktérfogatára benzolban

40. sz. ábra



Lecitin befolyása ZTO
ülepedési sebességére benzolban

Mint a mérési eredményekből látható, a nedvesítőszer töménységének növelésével az üledéktérfogat és ülepedési sebesség csökkenő, vagy minimum görbe szerint változik.

h/ Mivel az irodalmi adatok és saját, tájékoztató jellegű vizsgálataim szerint a pigment felületén adszorptíve kötött víz befolyásolja a szerves diszperziós közegű pigment ülepedési sebességét és üledéktérfogatát, kísérleteket végeztem előzetesen 160°-on súlyállandóságig szárított pigmentekkel is. A beuxitvörössel különböző diszperziós közegekben mért eredményeimet a XXIV. sz. táblázatban foglaltam össze.

XXIV. sz. táblázat

Diszperziós közeg	Üledéktérfogat ml/g		Üleped.seb.cm/sec	
	légszáraz	szárított	légszáraz	szárított
Metanol	1,40	1,35	0,021	0,020
Etanol	1,45	1,40	0,028	0,026
Propanol	1,50	1,40	0,032	0,024
Butanol	1,47	1,35	0,022	0,018
Oktanol	1,30	1,30	0,024	0,023
Terc.amilalkohol	1,70	1,50	0,032	0,030
Aceton	1,90	1,60	0,075	0,056
Butilacetát	1,60	1,50	0,056	0,041
Benzol	2,55	2,00	0,100	0,090
Lakkbenzin	2,45	2,00	0,105	0,080

Ha a légszáraz és a szárított pigmentekkel nyert eredményeket összehasonlítjuk egymással, megállapíthatjuk, hogy szárítás hatására -főként az apoláros folyadékokban- számottevő üledéktérfogat és ülepedési sebesség csökkenés lépett fel.

1/ Munkám következő fázisában azt vettem vizsgálat alá, hogy a szuszpenzió sajátosságai: ülepedési sebessége és üledéktérfogata hogyan változnak meg, ha a pigment felületét előzetesen kemoszorpcióval organofilizáló alakítom. +/

Az organofilizálást a következőképpen végeztem:

Kb. 10%-os 60 °C-ra melegített desztillált vizes pigment-szuszpenziókhoz állandó keverés közben növekvő mennyiségű 1%-os ammóniumsztearát oldatot adtam. Ezután a szuszpenziókat ülepitettem, szűrtem, desztillált vízzel mostam, majd 105 °C-on megszárítottam. Az így nyert pigmentmintákat használtam fel további kísérleteimhez.

A XXV. sz. táblázatban és a 41- 46. sz. ábrákon az organofil BaSO_4 ülepedési sebessége és üledéktérfogata látható lakkbenzinben, propanolban és acetonban az organofilizáláshoz felhasznált ammóniumsztearát mennyisége függvényében.

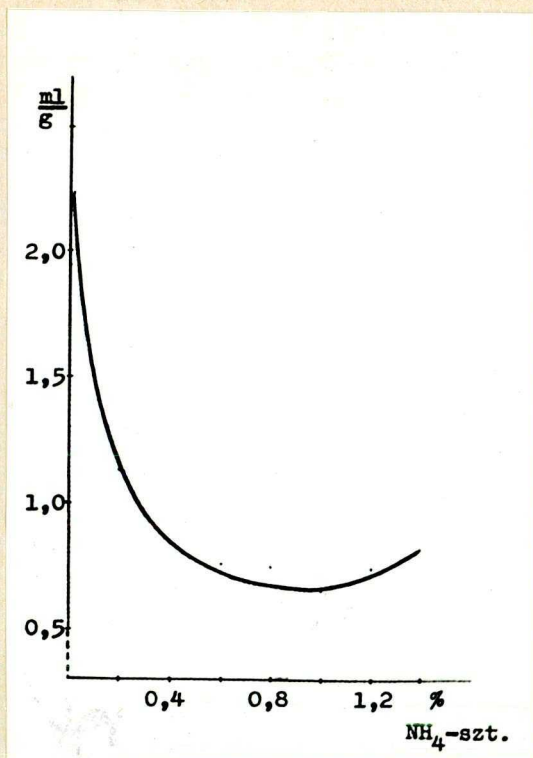
+/ Azokat az eredetileg poláros pigmenteket, melyeken valamilyen aszimmetrikusan poláros vegyület irreverzibilis adszorpcióval vagy kemoszorpcióval irányítottan úgy kötődik meg, hogy poláros részével a pigment, apoláros csoportjával kifelé irányulva a pigmentnek hidrofób jellegét biztosít, organofilizált, vagy röviden organofil pigmenteknek nevezzük.



XXV. sz. táblázat

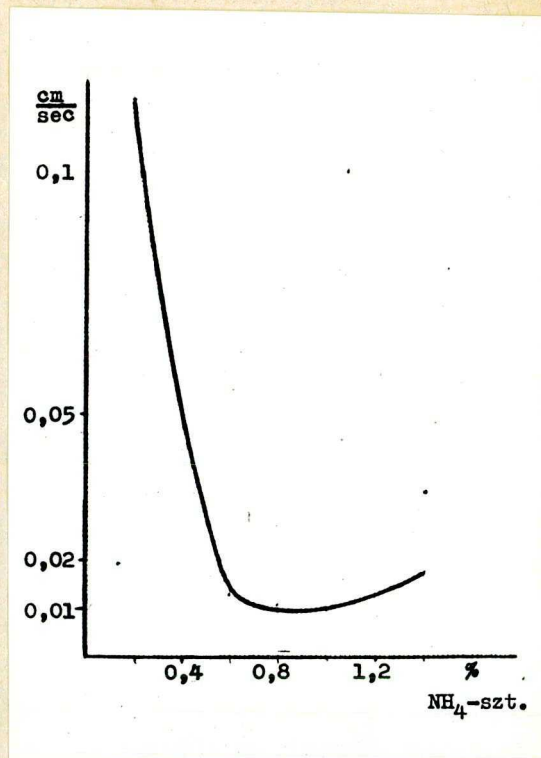
Pigment	Organofilizálás foka	Üledékterfogát ml/g			Üledési sebesség cm/sec		
		Benzin	Propanol	Aceton	Benzin	Propanol	Aceton
BaSO_4	0 % NH_4 -szt.	2,23	1,15	1,66	0,410	0,017	0,260
	0,2 "	1,06	0,73	0,83	0,120	0,023	0,220
	0,6 "	0,72	0,70	0,80	0,013	0,017	0,200
	0,8 "	0,70	0,70	0,83	0,011	0,013	0,207
	1,0 "	0,67	0,76	0,83	0,010	0,013	0,194
	1,2 "	0,75	0,75	0,83	0,013	0,012	0,202
	1,4 "	0,82	0,80	0,83	0,019	0,015	0,200

41. sz. ábra



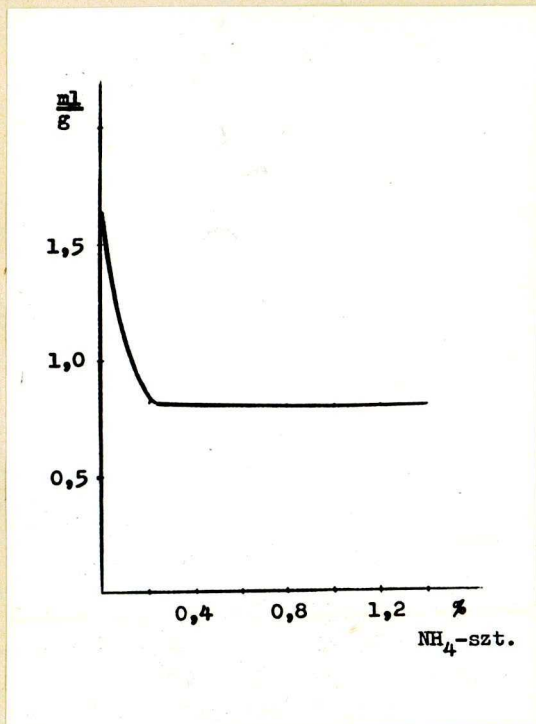
Különböző mértékig organofilizált BaSO_4 üledékterfogata lakkbenzinben

42. sz. ábra



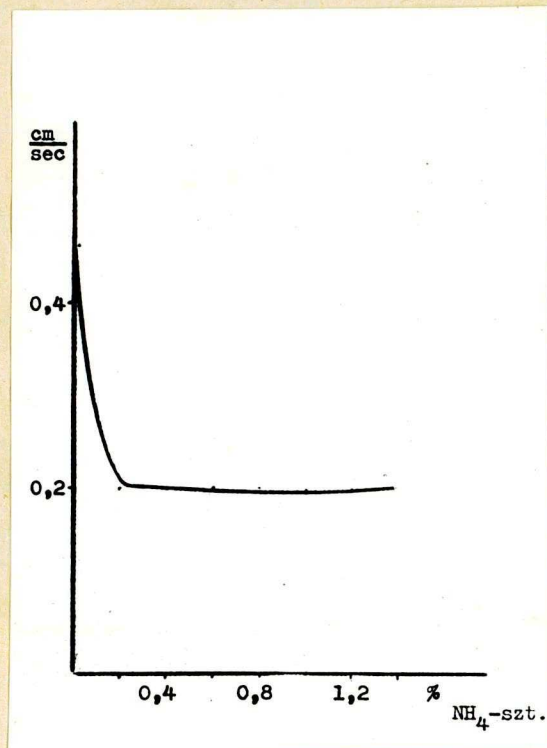
Különböző mértékig organofilizált BaSO_4 ülepedési sebessége lakkbenzinben

43. sz. ábra



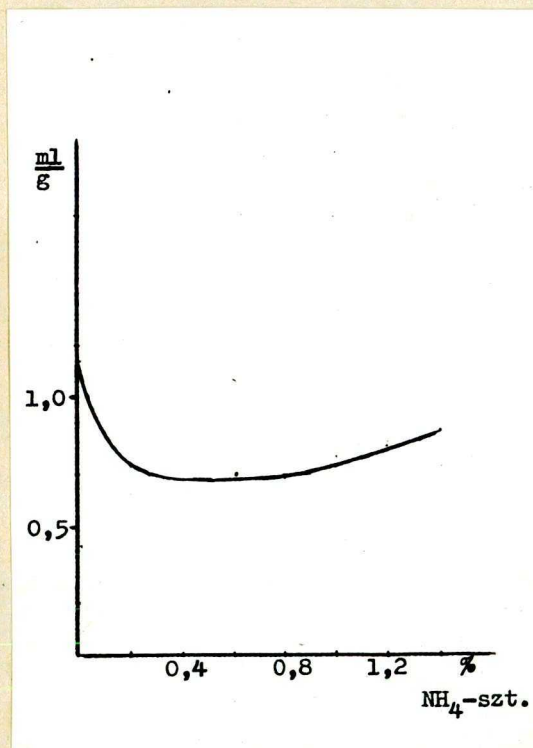
Különböző mértékig organofili-
lizált BaSO₄ üledéktérfogata
propanolban

44. sz. ábra



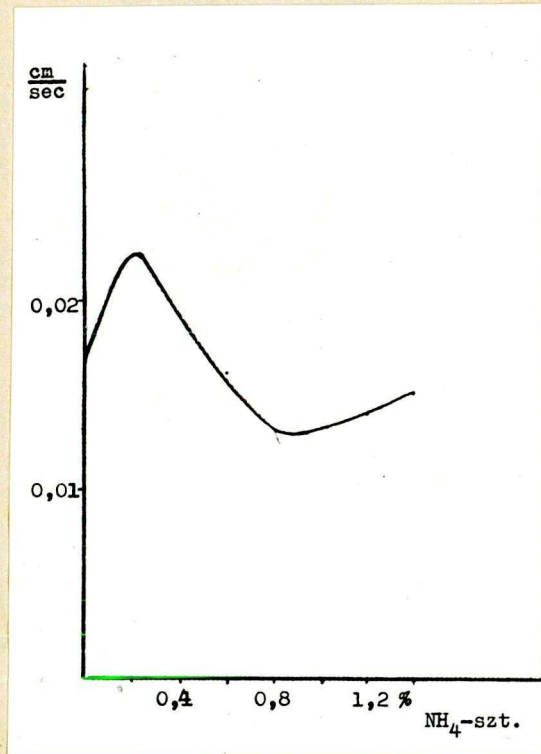
Különböző mértékig organofili-
lizált BaSO₄ ülepedési sebes-
sége propanolban

45. sz. ábra



Különböző mértékig organofili-
lizált BaSO₄ üledéktérfogata
acetonban

46. sz. ábra



Különböző mértékig organofili-
lizált BaSO₄ ülepedési sebes-
sége acetonban

Mint a görbék lefutásából látható, az organofilizáláshoz alkalmazott ammóniumsztearát mennyiségétől függően az üledéktérfogat és az ülepedési sebesség lakkbenzinben, továbbá propanolban minimum görbe szerint változik. Ezzel szemben acetonban a kevés ammóniumsztearát hatására lecsökkent ülepedési sebesség és üledéktérfogat az ammóniumsztearát mennyiségének további növekedésével már nem változik.

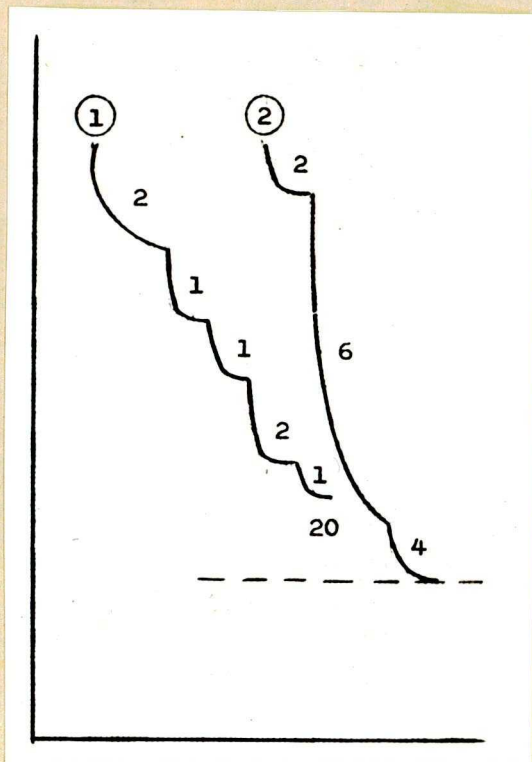
j/ Végül kísérleteket végeztem annak megállapítására, hogy a tiszta diszperziós közegekben nyert eredmények mennyiben érvényesülnek olyan esetekben, amikor a diszperziós közeg oldott állapotban mügyantát is tartalmaz.

Ezekhez a vizsgálataimhoz azonos módon, azonos összetételű festékszuszpenziókat állítottam elő és 4 hónapi állás után megvizsgáltam, hogy a pigment ülepedését, a képződött üledék konzisztenciáját, továbbá a rendszer függőleges irányú pigmenteloszlását mennyiben befolyásolja a rendszerben levő nedvesítőszer, továbbá a részecskék előzetes organofilizálása. Két különböző összetételű festékszuszpenzióra vonatkozó vizsgálati eredményeimet a XXVI. sz. táblázatban, továbbá a 47. és 48. sz. ábrákon mutatom be.

XXVI. sz. táblázat

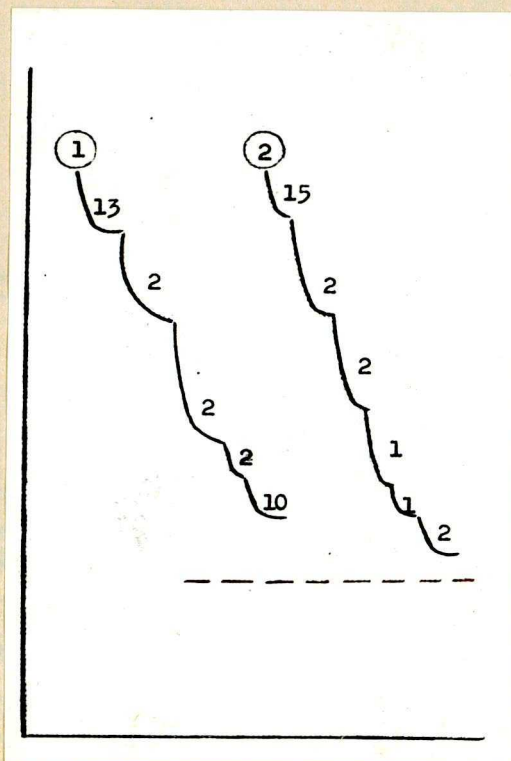
Pigment	Diszperziós közeg	Hedvesítőszér /organofilizálás/	Tiszta oldószerben 4 hónapi állás után a műgyantatartalmu szuszpenzióban			
			Üled.térf.	ül.seb.	Üledék magasság	penetráció
			ml/g	cm/sec	cm	sec
BaSO ₄	Alkidgyanta benzi- nes oldata	-	2,23	0,4	1,2	187
		0,8% ammónium- sztearát/org.fil./	0,67	0,011	0,6	5
BaSO ₄	Klórkaucsuk toluo- los oldata	-	2,00	0,33	1,4	176
		2% lecitin	0,53	0,006	0	0

47. sz. ábra



BaSO₄-klórkaucuk-lecitin
rendszer pigmenteloszlása
/Wassmuth-Boller-féle ké-
szülékben mérve/

48. sz. ábra



Organofil BaSO₄-alkidgyanta
rendszer pigmenteloszlása
/Wassmuth-Boller-féle készü-
léken mérve/

Az 1. sz. görbék a nedvesítőszer mentes /ill. nem organofilizált pigmenttel készült/, a 2. sz. görbék a nedvesítőszer tartalmu /ill. organofilizált pigmenttel készült/ szuszpenzióban mért eredményekre vonatkoznak. Az egyes görbe szakaszokra írt számok a kup megterhelését jelentik g-ban.

A mérési eredményekből látható, hogy nedvesítőszer, ill. organofil pigment alkalmazása esetén -hasonlóan a mügyanta mentes rendszerekhez- az üledékképződés lecsökken, a keletkezett üledék laza konzisztenciájú lesz /kicsi a penetrációja/, a pigmenteloszlás homogenitása pedig függőleges irányban megnő.

V. Kísérleti eredmények értékelése.

Kísérleti eredményeimet a következőképpen értelmezem:

a./ Egykomponensű közegek

Az üledéktérfogat és a közeg dielektromos állandója között általában azt az összefüggést találtam, hogy az apoláros, kis dielektromos állandójú közegekben /benzinben, benzolban/ az üledéktérfogat nagy, míg a poláros, nagy dielektromos állandójú folyadékokban, így pl. alkoholokban, kicsi.

Ez az eredmény teljes összhangban áll Wo. Ostwald és Haller /4/ valamint Buzágh /5- 12/ tapasztalataival. Buzágh a részecskék üledéktérfogatát az adhézióval hozta kapcsolatba: minél nagyobb az adhézió, annál nagyobb az üledéktérfogat. Ez azzal magyarázható, hogy a nagy adhézióval bíró részecskék már akkor is egymáshoz tapadnak, ha pusztán éleikkel, csucsaikkal érintkeznek egymással. Ülepedés közben ilyen esetben a részecskék nem csúszhatnak el szabadon egymás mellett, és nem foglalhatják el méretüknek és alakjuknak megfelelő legtömörebb halmazt, tehát nagy üledéktérfogat keletkezik. Kis adhézió esetén viszont a részecskék a legtömörebb halmazba rendeződve kis üledéktérfogatot töltenek be.

A benzolban és benzinben mért nagy üledéktérfogatokból tehát nem a részecskék szolvatációjára, hanem éppen ellenkezőleg, gyenge nedvesedésére és emiatt fellépő koagulálására lehet következtetni. Ezt bizonyítják az üledéktérfogatokkal egyirányban változó ülepedési sebességek is.

Hogy a közeg dielektromos állandója mellett a molekula alakjának, szerkezetének is számottevő befolyása van, azt többek közt acetonnal végzett kísérleteim bizonyítják. Méréseim szerint ui.

mindhárom pigment üledéktérfogata és ülepedési sebessége acetonban lényegesen nagyobb, mint a hozzá hasonló dielektromos állandóju alkoholokban. Ezek a tapasztalatok megegyeznek Brintzinger és munkatársainak titándioxid-dal nyert eredményeivel /27/.

Ennek magyarázata az, hogy az aceton poláros $-CO$ csoportját az apoláros metilcsoportok két oldalról szimmetrikusan fogják közre. Az ilyen felépítésű molekula lényegesen kevésbé tud irányítottan adszorbeálódni és polimolekulás adszorpciós réteget képezni, mint pl. az alkohol. Ez utóbbiak ugyanis, mint aszimmetrikusan poláros molekulák, a felületen irányítottan adszorbeálódva, kontinuitást biztosító diffúz, irányított szerkezetű lioszféra-t tudnak kialakítani. Ez a különbség mind az üledéktérfogatok, mind az ülepedési sebességek különbségében megmutatkozik.

A molekula szerkezetének befolyását bizonyítja az is, hogy a terciér amilalkoholban mért értékek mindig eltérnek a normál szénláncu alkoholban nyert eredményektől.

Ha a normál alkoholok szénatomszámának függvényében tekintjük a mérési eredményeket, megállapíthatjuk, hogy az ülepedési sebességek, ill. üledéktérfogatok változása igen bonyolult. Még legegyszerűbbek a viszonyok a ZTO-nál, ahol az ülepedési sebesség és az üledéktérfogat-görbének egyaránt csak 1-1 extrém pontja van. Mindenesetre szembetűnő a kis és nagy szénatomszámú alkoholok viselkedése közötti alapvető különbség, mely a későbbiekben is jellegzetesen megmutatkozik.

A három különböző pigment viselkedését összehasonlítva, látjuk, hogy azonos diszperziós közegekben a legnagyobb üledéktérfogata /és a legkisebb ülepedési sebessége/ mindig a ZTO-nak, a legkisebb üledéktérfogata /és a legnagyobb ülepedési sebessége/

pedig a bárium-szulfátnak van. Minthogy a ZTO igen nagy diszperzitásfokú, a bárium-szulfát pedig a legdurvább a három pigment közül, ez a különbség feltétlenül a diszperzitásfokbeli különbségnek tudható be. A diszperzitásfoknak az üledektérfogatra kifejtett ilyenértelmű befolyását számos szerző, így Buzágh /10/ Bloomquist és Shutt /20/, Wolf és Kurtz /15,21/ is tapasztalták.

Ha az alkoholokban és vízben mért ülepedési sebességeket összehasonlítjuk egymással, feltűnik, hogy a kisebb szénatomszámú alkoholokban a bárium-szulfát és a ZTO ülepedési sebessége kisebb, mint vízben. Ez annak tudható be, hogy a pigment felületéhez hasonlább az alkohol, mint a víz polaritása. Abból viszont, hogy a bauxitvörös a legállandóbb szuszpenziót éppen vízben képezi, a másik két pigmentnél polárosabb felületi sajátságára lehet következtetni.

b./ Szimmetrikusan és aszimmetrikusan poláros oldószerek elegyei.

Az acetonban és a butilacetátban mért üledektérfogát és ülepedési sebesség az aszimmetrikusan poláros alkoholok hatására lecsökken. Ez a tény arra utal, hogy a pigment felületén az alkohol-molekulák polimolekulás réteg kialakítása közben adszorbeálódnak.

Ezek a mérési eredmények alátámasztják azt a korábbi megállapítást, hogy a molekula szerkezete és ezen keresztül adszorpcióképessége a szuszpenzió sajátságaira a dielektromos állandón túlmenően döntő befolyást gyakorol. Ezekben a rendszerekben ugyanis a diszperziós közeg két, közel azonos dielektromos állandójú anyag elegye képezi, melyek közül az ülepedési sebes-

séget és az üledéktérfogatot még viszonylag kis részaránya esetén is döntően az asszimmetrikusan poláros komponens szabja meg.

Összehasonlítva egymással a párhuzamosan meghatározott üledéktérfogat és ülepedési sebesség görbéket, szembetűnik, hogy azok csak a legegyszerűbb esetekben futnak egymással teljesen párhuzamosan. /Pl. bauxitvörös-aceton-metanol, bauxitvörös-butilacetát-metanol/. Megfigyelhető továbbá, hogy -főként az igen poláros metanolt tartalmazó elegyekben- az ülepedési sebesség az összetétel függvényében minimum görbe szerint változik, vagyis az ülepedési sebesség nagyobb a tiszta metanolban, mint 20% szimmetrikusan poláros komponens is tartalmazó elegyében. Ez arra mutat, hogy a legkisebb adhézió még a kifejezetten hidrofílnak ismert pigmentek esetén sem a legpolárosabb, hanem egy közepes, optimális polaritású diszperziós közegekben valósul meg. Ha ugyanakkor a bauxitvörös pigmentet tartalmazó szuszpenzió ülepedési sebesség görbéit figyeljük meg, minimumot egyik esetben sem tapasztalunk. Ez ismét a bauxitvörös nagy polaritását bizonyítja.

A különböző görbék lefutását összehasonlítva egymással megállapíthatjuk, hogy azok jellege, alakja a pigmentre és a diszperziós közeg alkohol-komponensére jellemző és csaknem független attól, hogy butilacetát vagy aceton van-e jelen. Így teljesen azonos jellegű görbéket kaptam bárium-szulfát-aceton-butanol és bárium-szulfát-butilacetát-butanol, továbbá bauxitvörös-aceton-metanol és bauxitvörös-butilacetát-metanolban. Ezt a megállapítást alátámasztják egyéb, ábrákkal be nem mutatott rendszerekben, így többek közt a bárium-szulfát-aceton-metanol és bárium-szulfát-butilacetát-metanol, vagy a ZTO-aceton-butanol és ZTO-butilacetát-butanol rendszerben mért eredményeim is.

Ezt a jelenséget a folyadékadszorpció szabályaink alapján magyarázhatjuk meg. Ismeretes ui. az a tény, hogy két vagy több komponens jelenlétében annak a vegyületnek molekulái, amelyek önmagukban jobban adszorbeálódnak, kiszorítják az adszorbens felületéről a kevésbé adszorbeálódó komponenst /szelektív adszorpció, kromatográfia/. A kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy a pigment felületén az acetón és a butilacetát adszorpciója nem nagyfokú, ezért koagulálnak ezekben a közegekben a részecskék. Ha ilyen diszperziós közegbe jól adszorbeálódó, aszimmetrikusan poláros vegyületet, pl. alkoholt viszünk be, az adszorpciós rétegben -amely a szuszpenzió sajátságait elsősorban megszabja- túlnyomóan ennek molekulái halmozódnak fel, függetlenül a másik komponens minőségétől. Ezért kapunk azonos alkoholok esetén hasonló jellegű görbéket acetonos és butilacetátos elegyekben egyaránt.

A bárium-szulfát nagyobb mennyiségű butanol jelenlétében mért ülepedési sebességének igen jellegzetesen és reprodukálhatóan mutatózó kis maximuma feltehetően valamilyen specifikus lioszféra-és ezzel kapcsolatos szuszpenzió-szerkezet kialakulásával függ össze.

c./ Benzol-alkohol és benzin-alkohol elegyek

A kísérleti eredményeket ábrázoló görbék alakjából mindenekelőtt szembevető, hogy alkoholok hatására a benzolos, ill. a benzines üledéktérfogat-és ülepedési sebesség-függvény minden esetben igen meredeken esik. Ez teljes összhangban van az irodalmi részben már közölt számos korábbi megfigyeléssel, vagyis azszal, hogy az apoláros közegekben mért nagy üledéktér-

fogat aszimmetrikusan poláros adalékanyag hatására jelentősen csökken /un. szedimentaktiv hatás/.

A bárium-szulfátnál és ZTO-nál metanolos, ill. etanolos elegyekben mért minimum, ill. azoknak bauxitvörös esetén való elmaradása a pigmenteknek az előző pontban említett polaritásbeli különbségéből adódik.

Az ülepedési sebesség- és üledéktérfogat-görbék általában megfelelő párhuzamot mutatnak. Lényeges eltérés köztük tulajdonképpen csak a két propanolos és a benzol-metanol elegyekben mért közbülső maximumban jelentkezik, melyet -hasonlóan ahhoz, amit az acetonos-butilacetátos rendszereknél már említettem- valamilyen specifikus szuszpenzió-szerkezet létrejötte idézhet elő. Ez a hatás a kevésbé érzékeny üledéktérfogat-méréseknél nem észlelhető.

Ha az üledéktérfogat- és az ülepedési sebesség-görbéket az alkohol szénatomszámának függvényében tekintjük, megállapíthatjuk, hogy a görbék meredeksége, vagyis az alkohol "szediment-aktivitása" a szénatomszám növekedésével csökken. Ez lényegében azt jelenti, hogy ebben az esetben az un. "fordított Traube-szabály" észlelhető. A jelenség oka az, hogy az apoláros közegből /benzinből és benzolból/ a nagyobb szénatomszámú alkoholok rosszabbul adszorbeálódnak a pigment felületén, mint a kisebb szénatomszámúak.

A benzines és benzolos kísérletek eredményét egymással összehasonlítva megállapítható, hogy a görbék alakját ebben az esetben is a pigment polaritása és az alkohol minősége határozza meg, éppugy, mint az acetonos, ill. butilacetátos rendszerekben, és közömbös az apoláros komponens minősége.

d./ A nedvesítőszer hatása

Nedvesítőszer hatására -már kis koncentrációban is- igen számottevő üledéktérfogat- és ülepedési sebesség- csökkenés lép fel. Ezek az eredmények egyeznek azokkal a korábbi megállapításokkal, melyeket Wolf és Kuhn /30/, Brintzinger és munkatársai /48/, valamint a stuttgarti pigmentkutató munkatársai /52/ tettek. Eszerint a szuszpenzió sajátosságaira már a kis töménységben jelenlevő nedvesítőszer is nagyfokú befolyást gyakorol.

A bárium-szulfát-lakkbenzin-cinknaftenát üledéktérfogatoknál tapasztalt igen éles minimum görbéhez hasonló görbét mért K.L. Wolf és Kuhn /30/ is sárgarézneciklohexan-butanol elegyekben végzett ülepitései során.

A mérési eredményekből kitűnik, hogy a nedvesítőszer töménységének növelésével az adhézió /ülepdedési sebesség és üledéktérfogat/ vagy folyamatosan csökken, vagy minimum görbe szerint változik. Különleges esetekben, mint pl. kísérleteim során a ZTO-benzol-lecitin rendszerben, a nedvesítőszer közepes töménységénél a pigment ülepedése csaknem megszűnik, majd nagyobb nedvesítőszer-mennyiség hatására az ülepedési sebesség ismét megnövekszik.

Ilyen jelenség akkor léphet fel, ha a nedvesítőszer olyan adszorpciós réteget alakít ki, mely a részecskék nagyfokú dezaggregációját előidézi ugyan, de az ennek hatására keletkezett nagyszámú részecske ismét aggregálódik. Ilyen módon a tixotróp rendszerekéhez hasonló szerkezet alakul ki, melynek ülepedési sebessége rendkívül kicsi. Minthogy tixotróp szerkezet mindig csak egy közepes adhézió esetén jöhet létre, a nedvesítőszer

mennyiségének további növelésével az adhézió növekszik, egyidejűleg a tixotróp szerkezet is megszűnik, és a szuszpenzió ülepedési sebessége ismét megnő.

Az ülepedési sebesség- és üledéktérfogat-görbék között az esetek nagy részében megfelelő párhuzam tapasztalható /pl. bauxitvörös-lakkbenzin-cinknaftenát vagy ZTO-benzol-lecitin./

Ha a nedvesítőszer tartalmu rendszerekben mért eredményeket összehasonlítjuk az aszimmetrikusan poláros alkoholokat tartalmazó elegyekben kapott eredményekkel, megállapíthatjuk, hogy a nedvesítőszer szedimentaktivitása lényegesen felülmulja az alkoholokét. Ez egyrészt az üledéktérfogatok és ülepedési sebességek abszolút értékeiben, másrészt abban nyilvánul meg, hogy míg az optimális viszonyok eléréséhez, ill. megközelítéséhez a nedvesítőszerből mindössze néhány tized %-ra, addig az alkoholokból több 10 %-ra van szükség.

A nedvesítőszereknek ez a tulajdonsága molekuláinak nagyfokú aszimmetriájával, továbbá különleges asszociációképességével függ össze.

A nagy asszociációképesség folytán adva van a polimolekulás adszorpciós réteg kialakulásának lehetősége, mely -mint már korábban részletesen ismertettük- a kis adhézió, és ezen keresztül stabilis szuszpenzió létrejöttének előfeltétele. Az asszociáció mértékétől és jellegétől függően más és más szerkezetű komplexumok kötődhetnek meg a felületen, s idézhetnek elő váltakozó szuszpenzió- ill. üledékszerkezetet. Nagyobb nedvesítőszer töménység esetén a viszonyok annyiban válhatnak bonyolultabbá, hogy a nedvesítőszer molekulákból micellák is képződhetnek, s alakíthatnak ki adszorpciós réteget.

e./ Kísérletek szárított pigmentekkel

Száritás hatására a pigment üledéktérfogata és ülepedési sebessége egyaránt csökken. A csökkenés mértéke annál nagyobb, minél kevésbé poláros a diszperziós közeg. Ez a megfigyelésem teljes összhangban áll Talmudnak kalciumkarbonáttal /22/, Harkinsnak és Ryannak titándioxiddal, cinkoxiddal és cinkszulfiddal /23/, Bartellnak üvegrészecskékkal /26/, Buzághnak és Szántónak kvarccal /11, 16/ nyert eredményeivel.

Az ülepedési sebességnek és az üledéktérfogatnak szárítás hatására bekövetkező csökkenése érthetővé válik, ha meggondoljuk, hogy az adhézió sohasem közvetlenül a felületek, hanem mindig az adszorpciós rétegek kölcsönhatásától függ. A pigment felülete sohasem lehet annyira poláros, mint a nagy dipólmomentummal rendelkező víz. Ha a víz a felületen adszorbeálódva van és a felületi molekulák erőterében még polarizálódik is, a felületi réteg szerkezete még kevésbé lesz hasonlatos az apoláros diszperziós közegéhez, mint teljesen száraz állapotban. A hidroszféra tehát a közeggel szemben sokkal diszkontinuusabb felületet jelent, mint a pigment eredeti felülete. A víz jelenléte által megnövekedett szabad felületi energia nagy adhéziót, egyúttal nagy ülepedési sebességet és nagy üledéktérfogatot eredményez.

Ha a felületről az adszorbeálódott vizet legalább nagy részben eltávolítjuk, ez a hatás megszűnik, s nagymértékben csökken apoláros közegekben az ülepedési sebesség és az üledéktérfogat.

f./ Kísérletek organofil pigmentekkel

Poláros felületű pigment organikus diszperziós közegekben csak olyan esetben képez stabil szuszpenziót, ha a diszperziós közeg megfelelő polaritású /pl. alkoholok/, vagy olyan molekulákat tartalmaz, melyek a pigment felületén irányítottan adszorbeálódva polimolekulás réteget képeznek, és ezzel biztosítják a kontinuitást a szilárd és a folyékony fázis között. /Nedvesítőszer, alkoholok/.

A diszperz rész és a diszperziós közeg közti folytonos átmenetet természetesen oly módon is elő lehet segíteni, hogy a pigment felületi polaritását megfelelő adszorpciós réteg felvitelével még a szuszpendálás művelete előtt módosítjuk. A módosított felületű pigmenteket, melyek szerves folyadékokban jól nedvesednek, ugyanakkor hidrofób természetűek, organofil pigmenteknek nevezzük.

Az organofilizáláshoz általában olyan aszimmetrikusan poláros molekulájú vegyületeket, pl. ammóniumsztearátot alkalmaznak, amelyek a felületen többnyire kemoszorpciós úton irányítottan kötődnek meg olymódon, hogy a molekula poláros csoportjával a pigment, apoláros részével pedig a közeg felé irányul. Ha a pigmentre növekvő mennyiségben adszorbeáltatunk ilyen anyagot, akkor a felület az organofilizáló szer mennyiségétől függően fokozatosan válik hidrofóbbá, ill. organofillé. Az így készült termék sajátosságait tehát az organofilizáló szer minősége mellett mennyisége is megszabja. Legkevésbé hidrofil, vagyis leginkább organofil felület akkor alakul ki, ha a pigmentet éppen telített monomolekulás adszorpciós réteg borítja. E mennyiség

felett ugyanis már egy második adszorpciós réteg kezd épülni, mely az elsővel szemben fordítottan helyezkedik el, vagyis a felület felé a molekulák apoláros, kifelé pedig poláros csoportja irányul. Ilyen esetben a hidrofilitás újra nő.

Ezt támasztják alá azok a méréseim is, melyeket előzetesen különböző mennyiségű ammóniumsztearáttal organofilizált pigmentekkel organikus közegekben végeztem. A legkisebb üledektérfogatot és ülepedési sebességet mind lakkbenzinben, mind propanolban egy közepes ammóniumsztearát esetén mértem. A görbék emelkedő ága a fokozatosan kiépülő, az elsővel szemben fordított irányban elhelyezkedő adszorpciós réteg következtében jön létre.

Szimmetrikusan poláros acetonban a görbék jellege módosul, amennyiben az üledék nagyságát és az ülepedés sebességét az organofilizálás mértéke gyakorlatilag nem befolyásolja. Ez megint a diszperziós közeg molekula-szerkezetének döntő befolyását bizonyítja a szuszpenzió sajátosságainak kialakításában.

g./ Kötőanyag-tartalma rendszerekben kapott eredmények értékelése

A tiszta diszperziós közegek elegyeiben, valamint nedvesítőszeret tartalmazó rendszerekben nyert azon tapasztalatok alapján, hogy a szuszpenzió sajátosságait főként a pigment és a rajta jól adszorbeálódó komponens /alkohol, nedvesítőszer/ minősége szabja meg, kísérleteimet kiterjesztettem olyan rendszerek vizsgálatára is, melyekben a diszperziós közeg műgyantát is tartalmazott oldott állapotban.

A vizsgálatokból kiderül, hogy nedvesítőszer jelenlétében, ill. optimális mértékben organofilizált pigment alkalmazása esetén a szuszpenzió stabilitása megnövekszik, az üledékképződés lecsökken, s az üledék lazábbá válik./penetráció/. Ez azt jelenti, hogy a szuszpenzió sajátságai ugyanolyan értelemben változnak meg, mint tiszta diszperziós közegek esetén.

Az egyszerűbb rendszerek vizsgálatával nyert eredmények tehát általában jól értékesíthetők a gyakorlatban közvetlenül használatos rendszerekben.

VI. Összefoglalás.

- 1./ Vizsgáltam három különböző pigment: bárium-szulfát, bauxitvörös és cinktetraoxikromát ülepedési sebességét és üledéktérfogatát különböző polaritású organikus vegyületekben és azok elegyeiben. Kísérleteimet kiterjesztettem a pigment felületén kötött víz, a nedvesítőszerek, a pigment organofilizálása, továbbá a diszperziós közegben oldott mügyanta szerepének megállapítására is.
- 2./ A tiszta diszperziós közegekben végzett kísérleteim alapján megállapítottam, hogy
 - a./ az ülepedési sebesség és az üledéktérfogat apoláros diszperziós közegekben nagy, polárosokban viszonylag kicsi.
 - b./ A közeg dielektromos állandója mellett a molekula szerkezetének, aszimmetriájának is döntő szerepe van a szuszpenzió sajátosságai szempontjából.
 - c./ A különböző polaritású közegekben mért ülepedési sebességekből a pigment-felület polaritására lehet következtetni. Ezért a bauxitvörös ülepedési sebessége vízben, a kevésbé poláros ZTO-é és bárium-szulfaté pedig metanolban, ill. butanolban a legkisebb.
- 3./ Szimmetrikusan és asszimmetrikusan poláros oldószerek elegyeiben
 - a./ az asszimmetrikusan poláros vegyület hatására az ülepedési sebesség és üledéktérfogat csökken;
 - b./ a kis szénatomszámu metanolt tartalmazó elegyekben az ülepedési sebesség bárium-szulfátnál és ZTO-nál mini-

mun-, bauxitvörösnél folyamatosan csökkenő görbe szerint változik a pigmentek polaritásának megfelelően;

c./ Az összetétel függvényében ábrázolt ülepedési sebesség és üledéktérfogat görbék jellegét csaknem kizárólag a pigment és az aszimmetrikusan poláros komponens minősége szabja meg.

4./ Apoláros és poláros folyadékok elegyeiben végzett méréseim szerint

a./ alkoholok hatására az üledéktérfogat és ülepedési sebesség rohamosan csökken;

b./ az alkohol szénatomszámának növekedésével a görbék lefutása laposabbá válik, vagyis csökken a szuszpenzió sajátosságaira kifejtett hatása /fordított Traube-szabály/;

c./ azonos pigment és alkohol esetén a görbe lefutása hasonló jellegű a benzolos és a lakkbenzines elegyekben, az apoláros komponens minősége tehát teljesen alárendelt szerepet játszik;

d./ Kis szénatomszámú alkoholos elegyekben az alkohol részarányának növelésével a ZTO és a bárium-szulfát ülepedési sebessége -felületi polaritásbeli okok miatt- minimum-, a bauxitvöröse pedig csökkenő görbe szerint változik.

5./ Nedvesítőszer hatására

a./ már kis koncentrációban is rendkívül nagymértékű ülepedési sebesség- és üledéktérfogat-csökkenés jön létre;

- b./ az üledéktérfogat és az ülepedési sebesség a nedvesítőszertöménységétől függően folyamatosan csökkenő, vagy minimum-görbe szerint változik;
- c./ egyes esetekben közepes nedvesítőszertöménységnél látszólagosan stabil, valójában tixotróp szerkezetű rendszer jön létre.
- 6./ Száritás hatására az ülepedési sebesség és az üledéktérfogat, -főleg apoláros diszperziós közegekben- számottevően lecsökken. Ez a hatás a hidroszféra diszkontinuitásával magyarázható.
- 7./ A pigment organofilizálásának mértékével a szuszpenzió ülepedési sebessége és üledéktérfogata apoláros közegekben és alkoholokban minimum-görbe szerint változik. Szimmetrikusan poláros vegyületben /acetonban/ a görbe emelkedő ága elmarad.
- 8./ Kötőanyag-tartalmú rendszerekben a szuszpenzió stabilitását hasonlóképpen befolyásolja a nedvesítőszertöménység és a pigment organofilizálása, mint tiszta diszperziós közegek esetén.

VII. Irodalom

- /1/ Taschen G. Plaste u. Kautschuk 2, 471 /1960/
/2/ Blom A.V. Kolloid Z. 51, 186 /1930/
/3/ Barus C.-Schneider E.A. Bull. u. St.Geol.Survey 36, 508 /1886/
 Loos A. Weinbau u. Weinhandel 12, 131 /1899/
/4/ Ostwald Wo. - Haller W. Kolloidchem. Beih. 29, 354 /1929/
/5/ Buzágh A. Kolloid Z. 51, 105 /1930/
/6/ " " " 47, 370 /1929/
/7/ " " " 51, 230 /1930/
/8/ " " " 52, 46 /1930/
/9/ " " " 53, 294 /1930/
/10/ " Kolloidchem. Beih. 32, 114 /1930/
/11/ " Kolloid Z. 76, 2 /1936/
/12/ " " 72, 156 /1937/
/13/ Vold, J. Coll. Sci. 14, 168 /1959/
/14/ Mack Ch. Ind. Eng. Chem. 257, 1500 /1935/
/15/ Wolf K.L. - Kurtz R. Farbe u. Lack 60, 483, /1954/
/16/ Buzágh A. - Szántó F. Kolloid Z. 141, 1 /1955/
/17/ Dintenfass L. Kolloid Z. 162, 47 /1959/
/18/ Nakijama E. " " 175, 60 /1961/
/19/ Kuno H. " " 166, 55 /1959/
/20/ Bloomquist C.R. - Shutt R.S. Ind. Eng. Chem. 32, 827 /1940/
/21/ Wolf K.L. - Kurtz R. Farbe u. Lack 60, 528 /1954/
/22/ Talmud D. Zeitschr. f. phys. Chem. 146, 315 /1930/
/23/ Ryan L.W. - Harkins W.D. - Gans D.H. Ind. Eng. Chem. 24,
 1288 /1932/
/24/ Gereth H. Dissertation, Zürich 1931
/25/ Kruyt H.R. - van Selms F.G. Trav.Chem.Pays-Bas 62, 407 /1943/

- /26/ Bartell F.E. - Hennings H.Y. J. Phys. Chem. 38, 495 /1934/
Bartell F.E. - Miller N.F. Paint Oil Chem. Rev. 98, 18 /1936/
Murray C.A. - Bartell F.E. Am. Paint J. 24, 17 /1939/
Bartell F.E. - Bristol K.E. J. Phys. Chem. 44, 86 /1940/
- /27/ Brintzinger H. - Haug R. - Sachs G. Farbe u. Lack, 58, 143
/1952/
- /28/ Brintzinger H. - Haug R. - Sachs G. Farbe u. Lack 58, 522
/1952/
- /29/ Rehbinder P. Heitschr. f. phys. Chem. 146, 63 /1930/
- /30/ Wolf K.L. - Kuhn D. Angew. Chem. 63, 277 /1951/
- /31/ Buzágh A. Acta Chim. Hung. Tom I. Fasc. 1. 1951
- /33/ Kandilaroff, Abstr. Bulg. Sci. Lit. 1960. Nr. 2, 6
- /32/ Kandilaroff, Ber. Bulg. Akad. Nauk 11, Nr. 6, 477 /1958/
- /34/ Schlick W. DRP Nr. 442.650, 1924
- /35/ Wolf K.L. Deutsche Farben-Z. 13, 268 /1959/
- /36/ Mardles E.W. Trans. Farad. Soc. 36, 1007 /1940/
" " " " 36, 1189 /1940/
" " " " 37, 321 /1941/
" " " " 38, 222 /1942/
- /37/ Brintzinger H. - Haug R. - Sachs G. Farbe u. Lack 60, 59 /1954/
- /38/ Dintenfass, L. Kolloid Z. 163, 67 /1959/
- /39/ Bischoff E. " " 168, 8 /1960/
- /40/ Wolff R. " " 150, 71 /1957/
- /41/ Haug R. Deutsche Farben-Z. 13, 324 /1959/
- /42/ Wolf K.L. Farbe u. Lack, 64, 612 /1958/
- /43/ Katsurai T. - Matuhasi T. Kolloid Z. 163, 141 /1959/
- /44/ " " " " 176, 139 /1961/
- /45/ Becker E.A. Angew. Chem. 48, 691 /1935/

- /46/ Reising I.A. Farbenztg. 1092, 1937
- /47/ Meyer K. - Ladeburg H. Deutsche Farben-Z. 5, 413, /1951/
- /48/ Brintzinger H. - Haug R. - Sachs G. Farbe u. Lack, 52, 5,
/1951/
- /49/ Brintzinger H. - Haug R. - Sachs G. Farbe u. Lack, 60, 15,
/1954/
- /50/ Brintzinger H. - Haug R. - Sachs G. Farbe u. Lack, 60, 95,
/1954/
- /51/ Florus G. Deutsche Farben-Z. 9, 401, /1955/
- /52/ Haumann K. " " " 10, 184, /1956/
- /53/ Staudacher H. Deutsche Farben-Z. 5, 381, /1951/
- /54/ Boller C. Farbe u. Lack 59, 492, /1953/
- /55/ Haug R. " " " 64, 612, /1958/
- /56/ Wirsching F. - Haug R. Deutsche Farben-Z. 11, 391 /1957/
" " " " " 11, 436 /1957/
- /57/ Boller C. Farbe u. Lack, 58, 441 /1952/
- /58/ Haug R. Farbe u. Lack, 65, 679 /1960/