

NEDVESITŐSZEREK ADSZORPCIÓJÁNAK HATÁSA
TITÁN-DIOXID ORGANOSZUSZPENZIÓK SAJÁTSÁGAI

Doktori értekezés

Irta és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtotta

Kovács Lórántné
okl. vegyész

1984.

E helyen is őszinte köszönetemet fejezem ki Dr. Szántó Ferenc egyetemi tanár urnak, a JATE Kollokémiai Tanszék vezetőjének témaválasztásomban és dolgozatom elkészítésében nyújtott messzemenő segítségéért, szakmai tanácsaiért.

Hálásan köszönöm Dr. Gilde Ferencné egyetemi adjunktusnőnek és Dr. Balázs János egyetemi adjunktusnak is a felmerült elméleti és gyakorlati problémák megoldásában tanusított önzetlen segítségét.

Köszönetet mondok Dr. Varga László főiskolai tanárnak, a GAMF Müanyagfeldolgozó Technológiai Tanszék vezetőjének, tanszékvezetőmnek, munkámban nyújtott messzemenő támogatásáért.



Tartalomjegyzék

1. ELMÉLETI RÉSZ	
1.1. Bevezetés	1
1.2. A festékszuszpenziók előállítását és tulajdonságait meghatározó tényezők	2
1.3. Nedvesítőszerek adszorpciója pigmenteken.	5
1.4. Organoszuszpenziók ülepedési sajátságai	16
2. KISÉRLETI RÉSZ	
2.1. Kisérleti anyagok	29
2.2. Kisérleti módszerek	30
2.3. Kisérleti eredmények	
2.3.1. A nedvesítőszerek adszorpciójának vizsgálata	38
2.3.2. Az ülepedési sajátságok vizsgálata	46
3. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	
3.1. A nedvesítőszerek adszorpciója	55
3.2. A nedvesítőszerek hatása a szuszpenziók ülepedési sajátságaira	60
4. ÖSSZEFOGLALÁS	74
IRODALOM	79

1. ELMÉLETI RÉSZ

1.1. Bevezetés

A nemvizes közegű szuszpenziókat a gyakorlatban igen széles körben alkalmazzák: lakk- és festékiparban, kőolaj- és földgázbányászatban, kerámiai iparban, rakétatechnikában. Az organoszuszpenziókra vonatkozó törvényszerűségek ismerete tehát nemcsak elméleti, hanem gyakorlati jelentőségű is. Fontos szerepet játszik ezen rendszerek előállításánál, stabilizálásánál, gyakorlati szempontból fontos tulajdonságaik beállításánál.

Mint a diszperz rendszereknél általában, a központi kérdés az állandóság, valamint az ezzel összefüggő szedimentációs tulajdonságok kérdése. Ezek természetesen szoros kapcsolatban vannak a részecskék közötti kölcsönhatások problémájával, továbbá a részecskék felületén kialakuló elektromos kettősréteg és lioszféra tulajdonságaival.

Az organoszuszpenziók fontos képviselői a festékek. Ezek olyan összetett diszperz rendszerek, amelyekben a diszperz részt pigmentek és töltőanyagok, a diszperziós közeget pedig természetes és műgyanták szerves oldószeres, illetve oldószerkeverékes oldatai alkotják. Ilyen bonyolult rendszerekben fennálló törvényszerűségek tanulmányozására legcélravezetőbb egyszerűsített modellrendszerek vizsgálata.

Kísérleteimben a festékiparban nagyjelentőségű titán-dioxid pigment toluolos közegű diszperziót vizsgáltam. Céлом volt ezen rendszerek ülepedési sajátságainak tanulmányozása nedvesítőszeres jelenlétében, továbbá összefüggések megállapítása a rendszer tulajdonságai és a pigmentfelületen kialakult adszorpciós viszonyok között.

1.2. A festékszuszpenziók előállítását és tulajdonságait meghatározó tényezők

A festékszuszpenziók előállításával és alkalmazásával kapcsolatban a legfontosabb követelmény, hogy a pigment jól diszpergálható, és a keletkezett diszperzió stabilitása megfelelő legyen.

Szilárd porok diszpergálásával részletesen foglalkozik P a r f i t t [1, 2, 6], illetve pigmentek diszpergálhatóságát vizsgálja C r o w l [5]. A diszpergálás három részfolyamaton - nedvesedésen, dezaggregáláson és stabilizáláson - keresztül valósul meg:

A n e d v e s e d é s a szilárd részecskének a közeggel /illetve a kötőanyagok oldószeres oldataival/ létrejövő kölcsönhatása. A nedvesedés feltételét és mennyiségi jellemzőit H a r k i n s, Y o u n g és D u p r é ismert összefüggései adják meg [4]. A nedvesedés mértékére jellemző a szilárd test és a folyadék kölcsönhatásakor felszabaduló energia. Minél tökéletesebb a nedvesedés, annál nagyobb energia áll rendelkezésre a részecskék közötti vonzóerő legyőzésére, tehát annál könnyebb a részecskék szétosztatása a kérdéses folyadékban. A festékszuszpenziók előállításánál legtöbbször poláris pigmenteket kell diszpergálni viszonylag apoláris folyadékokban. Ilyen esetben a nedvesedés javítására a rendszerhez megfelelő adalékanyagokat - nedvesítőszereket - kell adagolni.

A d e z a g g r e g á l á s mechanikai munka befektetésével, őrlőberendezésekben történik. A pigmentek primer részecskéi aggregátumok és agglomerátumok formájában vannak jelen. Ezek "letörése", dezaggregálása a szilárd felület nedvesítése után következhet, ugyanis a már nedvesedett agglomerált részecskék dezaggregálása könnyebb [2].

A befektetendő energia a primer részecskéket összetartó adhéziós kötések erősségétől függ. Az őrlési munka felületaktiv anyagokkal is csökkenthető. A hatást Reh binder szilárdságcsökkenéssel értelmezi, amelyet a nedvesítőszereknek az ujonnan képződött felületek hibahelyein bekövetkező adszorpciója okoz.

A gyakorlatban az őrlés hatékonysága és a megfelelő paraméterek közötti összefüggések megállapítása egy adott diszpergálási folyamat során, tapasztalati uton lehetséges [2, 6]. Erre vonatkozóan mutatnak be vizsgálatokat és méréseket S c h m i t z és munkatársai [7]. Színes pigmentek diszpergálhatóságát szinerősségméréssel határozták meg. A szinerősségnek a diszpergálási idő folyamán bekövetkező változására matematikai összefüggést adtak meg, amely a diszpergálhatóságot jellemző paramétereket tartalmaz. A három paraméter - kezdeti szinerősség, végső szinerősség, diszpergálási sebességállandó - adott pigment és diszperzióközeg esetén az adott típusu őrlőberendezésben kísérletileg meghatározható.

R a c h a m [8] a festékgyártáshoz használt paszták összetételét meghatározó tényezőket vizsgálta. A pigment jó nedvesedéséhez és a különböző típusu bedörzsológépek hatásos működéséhez megfelelő reológiai tulajdonságu pasztaösszetételt kell biztosítani. A kritikus pigmenttérfogatkonzentrációt /KPTK/ és a filmképzőoldat megfelelő szárazanyagtartalmát empirikus uton, a Daniel -féle folyásgörbék felvételével határozta meg. A méréseket titán-dioxidnak különböző típusu alkidgyantaoldatos diszperzióiban végezte. Az eredmények alapján különböző típusu malmokban alkalmazható, optimális pasztaösszetételeket adott meg.

A s t a b i l i z á l á s során a rendszer diszperzításhoz szükséges állandóságát, tehát a részecskének a koagulálással szembeni ellenállóképességét kell biztosítani. A szerves közegű szuszpenziók esetében ennek azért nagy a jelentősége, mert a nemvizes közegű szuszpenziók sokkal kevésbé

stabilis rendszerek, mint a vizes közegűek.

B u z á g h [10] a stabilitással kapcsolatban ki-
mondja: valamely diszperz rendszer annál állandóbb, mi-
nél folyamatosabb átmenet valósul meg a részecske és a
közeg között, illetve a diszperz rendszer részecskéi ad-
szorpciós rétegükkel együtt minél harmonikusabban illesz-
kednek bele a közeg szerkezetébe /Wo. Ostwald-Buzágh-féle
kontinuitási elv/.

A stabilitást kétféle módon lehet biztosítani:

a./ a részecskék felületén kialakuló elektromos
kettősréteggel, vagy

b./ a közegben oldott és a felületen adszorbeálódó
amfipatikus molekulákkal /felületaktív anyagokkal/, illet-
ve makromolekulákkal /védőkolloidokkal/.

Az elektromos kettősréteggel kapcsolatos elméletet
/DLVO-elmélet/ D e r y a g u i n [11] a következőképpen
összegezi: egy diszperz rendszer akkor stabilis, ha a ré-
szecskék közötti vonzó- és taszítóerők összhatásaként bi-
zonyos részecsketávolság-intervallumban egy megfelelő nagy-
ságu taszítási potenciál /un. potenciálgát/ alakul ki. Ez
megakadályozza a részecskék koagulálását, illetve a koagu-
lálási folyamatban késleltetési faktorként jelentkezik.
A vonzó- és taszítóerők számítása potenciálfüggvényekkel
lehetséges, melyek összegezéséből nyerhető az eredő poten-
ciálfüggvény, ill. a stabilitási tényező.

Nemvizes közegű diszperziók esetén is kialakulhat a
felületen számottevő kettősréteg, és sok esetben jól ér-
telmezhető az elmélettel az organikus közegű szuszpenziók
állandósága is. Az elektromos kettősréteg szerkezetéről,
és a kettősrétegbe beépülő molekulák hatásának értelmezé-
séről azonban még nincs kielégítő és egységes elképzelés [1].

Az adszorpciós réteg stabilizáló hatása az alábbiakban összegezhető: a részecskék közötti koagulálás azért nem következik be, mert egyrészt

a./ az adszorpciós rétegek mechanikai védő, ill. távoltartó hatást biztosítanak a vonzóerőkkel szemben /"sztérikus taszítás"/, másrészt

b./ az adszorpciós rétegek kölcsönhatásakor szabadenergianövekedés lép fel, általában entrópiacsökkenés következtében, és ez "entrópiagátat" biztosít a koagulálással szemben.

1.3. Nedvesítőszer adszorpciója pigmenteken

A diszpergálás folyamatait vizsgálva összegezőként P a r f i t t [2] megállapítja, hogy a pigmentek diszpergálhatósága és stabilitása szempontjából legdöntőbb részletfolyamat a nedvesedés. A nedvesedést felületaktív anyagokkal lehet elősegíteni.

A f e l ü l e t a k t í v a n y a g o k hatásukat úgy fejtik ki, hogy a folyadék-gáz, ill. a szilárd-folyadék rendszerek határfelületi feszültségét adszorpciójuk révén lecsökkentik. A hatást a Hardy-Harkins-Langmuir elv értelmezi: a határfelületen az aszimmetrikus felépítésű, amfipatikus tenzidmolekulák irányítottan adszorbeálódnak oly módon, hogy az egyik fázis belseje felől a másik felé haladva a molekulák közti erőter változása a lehető legfolytonosabb legyen. Tehát az amfipatikus molekulák a határrétegben különböző polaritású csoportjaikkal a megfelelő polaritású fázisok felé mutatnak. Ez az elhelyezkedés egyben a folytonosabb átmenetet is biztosítja a részecske és a közeg között, tehát a rendszer stabilitása is nő.

A nedvesítőszerek adszorpciója pigmentek felületén is a fenti elvek alapján történik. A szerves közegben oldott amfipatikus molekula poláris csoportjával a poláris pigment felületén fizikai vagy kémiai adszorpciót szenved, apoláris csoportjával pedig az organikus közeg felé fordul.

Az oldat-szilárd határfelületen lejátszódó adszorpciónál az oldószer adszorpciójával is számolni kell. Ez a hatás a hig oldatoknál elhanyagolható. Ebben az esetben is érvényesek az általános egyenletek. Az adszorbeált mennyiséget a tömbfázis koncentrációváltozásából számíthatjuk.

J e r m i l o v [12] a pigmentek adszorpciós tulajdonságairól szóló könyvében összefoglalást ad a szorpció jellegéről. A festékekben lévő anyagok és a pigmentek szorpciós kölcsönhatását az adszorbeálódó anyagok molekuláris jellege és a szilárd felület tulajdonságai határozzák meg. A szorpciós kölcsönhatás alapján f i z i k a i és k é m i a i adszorpció lehetséges.

A fizikai adszorpciót van der Waals-féle diszperziós, orientációs, ill. indukciós/erők idézik elő, aktiválási energia befektetése nélkül. Az adszorpcióban részt vesz a szilárd test teljes felülete, a folyamat nem specifikus, kevésbé függ az adszorbens és az adszorptívum jellegétől. Gyorsan, reverzibilisen következik be, kis kötési energiákkal / $4,2 \times 10^3$ J/mol/. A kölcsönhatás nem befolyásolja lényegesen a határréteg szerkezetét.

A kemisorpció jelentős hőeffektussal jár / $4,2 \times 10^4 - 4,2 \times 10^5$ J/mol / és jelentős aktivációs energiát igényel. Specifikus, azaz a kötődést az adszorbens és az adszorptívum jellege határozza meg. A folyamat csak a határfelület monomolekuláris rétegében játszódik le, mindig meghatározott aktiv centrumokon. A kölcsönhatásban lévő molekulák elektronszerkezete megváltozik,

különleges tulajdonságu felületi réteg un. "felületi kémiai vegyület" képződik.

A szorpciós kölcsönhatások jellegzetes típusa a hidrogénhid-kötés, amely a pigmentek felületén lévő hidroxilcsoportok és az adszorptívumként jelenlévő viz-, alkohalmolekulák, aminok, észtermolekulák között molekuláris komplexek képződését eredményezi. Kötési energiája: 17×10^3 - 32×10^3 J/mol.

Az adszorpciós kölcsönhatásokat az egyik oldalról az adszorbeálódó anyagok molekuláris jellege határozza meg. Az adszorbeálódó molekulák szerkezetére jellemző, hogy amfipatikus felépítésűek, a különböző hosszúságu apoláris szerves láncok poláris /hidroxil-, karboxil-, amin-, észter-, stb./ csoportokat is tartalmaznak. A poláris pigmentek felületén történő adszorpció során a kötődés a molekula poláris csoportjának típusától függ elsősorban. A különböző poláris csoportok egymástól függetlenül adszorbeálódnak a felület különböző specifikus centrumain.

Az adszorpciós kölcsönhatások másik tényezője az adszorbens felülete. A pigmentek felülete mozaikszerű, minden aktív zóna adszorbeálja a megfelelő poláris csoportféleségeket. Az összes aktív felület a specifikus aktív zónák összegeként jellemezhető.

A TiO_2 pigmentek felületének jellemzésével számos kutató foglalkozott.

P a r f i t t [13] és J o p p i e n [14] Jermilov-val összhangban a titán-dioxid felületének jellemzését a következőkben összegezik: az oxidok felületén kétféle kötésű, un. izolált, valamint molekulárisan kötött hidroxil-csoportok találhatóak, melyek protonjai az amfipatikus molekulák elektrondonor csoportjaival hidrogénhid

kötés kialakítására képesek, tehát Lewis sav jellegű csoportok. Emellett a TiO_2 felületén még más - pl. a kristályrács hibahelyein - aktiv kapcsolódási lehetőség is van. A TiO_2 felületének tulajdonságaira nagy hatással van a pigment szervesetlen vegyületekkel /pl. ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 / történő utókezelése. Ezzel foglalkozik többek között J e r m i l o v [15], H e l l w i g [16] és G u z a i r o v a [17]. A szervesetlen anyagokkal történő felületkezelés célja a pigment alkalmazástechnikai tulajdonságainak /pl. fényállóság, fehérség, atmoszféraállóság, fényesség stb./ javítása. Az Al_2O_3 -és SiO_2 -dal bevont TiO_2 felület jellemzője, hogy a felület aktív helyei megváltoznak, valamint a fajlagos felület is nagyobb lesz. Az adszorpciós aktivitás szempontjából tehát a felület utókezelésének ismerete döntő jelentőségű.

T a m a m u s h i és T a m a k i [18] hosszú láncú disszociálabilis vegyületek /dodecil-ammónium-klorid, dodecil-piridinium-klorid és nátrium-dodecil-szulfát/ adszorpcióját vizsgálták vizes közegben, különböző poláris és apoláris szilárd felületeken / Al_2O_3 -, TiO_2 -, BaSO_4 -, CaF_2 -on, illetve aktív szénen/. Az adszorpciós izotermák alakjából - amelyek "S" alakúak - és a molekula számított felületigényéből az adszorpciós réteg felépítésére és az adszorpciós kölcsönhatások jellegére vontak le következtetéseket. Poláris felületeken az ionos tenzidek adszorpciója polimolekulás réteget eredményez: az első réteg elektrosztatikus erővel kötődik a felülethez, míg a második réteg van der Waals erők eredménye. Az apoláris felületeken monomolekulás réteg jön létre, az adszorbeált ionok szénhidrogén láncukkal fordulnak a felülethez.

S i t o v és társai [19] ionos /Nekál, nátrium-oleát/ és nem ionos /OP-10/ tenzidek adszorpcióját vizsgálták vizes közegben, hidrofil /titán-dioxid, cink-oxid, króm-oxid/

és hidrofób /talkum/ felületeken. Megállapították, hogy ionos felületeken jól adszorbeálódnak az ionos tenzidek, különösen a nátrium-oleát, míg a nem ionos jellegű tenzid jelentősen csak a talkumon adszorbeálódik.

A vizes közegben lejátszódó adszorpciónak nagy jelentősége van a pigmentek organofilizálásánál. A folyamat során a hidrofil felületű részecskéket még az organikus közegben történő szuszpendálás előtt felületi módosításnak vetik alá. A megfelelően kiválasztott felületmódosító adalékanyag a részecskék felületével kemisorpció révén erős kölcsönhatásba lép. Az adszorpciós réteg biztosítja a felület optimális liofilitását az adott diszperziós közeggel szemben [20 , 21 , 22].

S z á n t ó, B a l á z s és munkatársaik [23], valamint H o r k a y és S z á n t ó [24] nátrium-oleát adszorpciós viszonyait vizsgálták vizes közegű szuszpenzióban, organofilizálás során. Adszorpciós és deszorpciós izotermák kiértékelésével következtettek a szorpció jellegére és az adszorpciós réteg szerkezetére. Megállapították, hogy a nátrium-oleát a pigment felületén - ioncsere-adszorpció révén - részben kemisorpcióval kötődik. Fizikai kölcsönhatások eredményeképpen lehetőség van polimolekulás adszorpciós réteg kialakulására is.

A b d -el- H a k i m, B a l á z s és S z á n t ó [25 , 26] vas-oxidon ammónium-sztearát és sztearinsav, alumínium-oxidon ammónium-metakrilát és metakrilsav adszorpcióját tanulmányozták vizes közegben, organofilizálással kapcsolatban. Az adszorpciós izotermák lefutása eltér a Langmuir tipustól /"S" alakú/. A sók és savak részben kemisorpcióval kötődnek a felületekhez, és jellemző, hogy a savak mindig kisebb mennyiségben kemisorbeálódnak, mint a megfelelő sók.

O r g a n i k u s közegben D a y és P a r f i t t [27] alkoholok /etanol, metanol, dodekanol/ adszorpcióját vizsgálta aromás és alifás oldószerekből, rutil típusu titán-dioxidokon. Az elegyadszorpciós izotermák menetéből megállapították, hogy az alkoholok az alifás heptánból nagyobb mennyiségben adszorbeálódnak, mint az aromás xilolból. Az oldószerek adszorpciójával is számolni kell, különösen xilol esetén. Az alkoholok adszorpciós kölcsönhatására a TiO_2 felületi hidroxilcsoportjaival kialakuló hidrogén-hid kötés jellemző. A xilol jelentős adszorpciója is ezzel a kölcsönhatással értelmezhető. A felületi hidroxilcsoportok protonjai ugyanis az aromás gyűrűk, ill. a telitetlen szénhidrogének π elektronjaival is létrehozhatnak hidrogén-hid kötést.

A különböző hidroxiltartalmu rutilokon mért adszorpció is bizonyítja a xilol kölcsönhatásának jellegét: a nagyobb hidroxil-tartalmu felületeken xilolos közegben csökken az alkohol adszorpciója és jelentősen nő a xilolé; heptános közegben viszont az alkoholok adszorpciója nő.

H a u g [28] és K a u f m a n n [29] különböző / Fe_2O_3 , TiO_2 , $CdSO_4$, réz-ftalocianin/ pigmenteken butanol-toluol elegyek adszorpcióját mérték. Az adszorpciós izotermák maximum-minimum lefutásuak, tehát a toluol adszorpciója is jelentős. Az adszorbeált alkohol relativ mennyiségét a pigment polaritása határozza meg: pl. a nagy felületi energiájú poláris rutil adszorpciós rétege sokkal nagyobb mennyiségben tartalmaz butanolt, mint az apoláris réz-ftalocianin.

L i t k o v e c és munkatársai [30] ecetsav, propionsav, vajsav, valeriánsav, és sztearinsav adszorpcióját vizsgálták szilikagélen, különböző szerves oldószerekből /heptánból, oktánból, dekánból, hexadekánból, ciklohexánból, ill. dekalinból/.

Az adszorpciós izotermák adataiból megállapították, hogy a különböző lánchosszuságu savak adott felületen a szén-atomszám növekedésével csökkenő mértékben adszorbeálódnak. Adott sav maximálisan adszorbeálható mennyisége ugyanakkor a szerves közeg molekulalánc hosszúságának növekedésével nő.

E r m a n, T o l s z t a j a és T a u b m a n [31,32] ásványi eredetű barit toluolos közegű diszperzióiban vizsgálták különböző felületaktív anyagok /oktadecilamin, sztearin-, és olajsav, cink-oleát és kobalt-naftenát/ adszorpciójának jellegét és mértékét, valamint hatásukat a szuszpenziók strukturaszilárdságára.

Az adszorpciós izotermák alapján megállapították, hogy az oktadecilamin fiziszorpcióval, a zsírsavak kismértékű kemiszorpcióval, a szappanok gyakorlatilag teljesen kemiszorpcióval kötődnek a felülethez. A reológiai mérések azt mutatták, hogy míg a fiziszorpcióval, ill. kismértékű kemiszorpcióval kötődő felületaktív anyagok a diszperzió strukturaszilárdságát /statikus folyáshatárát/ nem befolyásolják, addig a kemiszorpcióval kötődők maximumgörbe szerint változtatják. A maximum helye olyan szappan-koncentrációnál van, amelynél a monomolekulás adszorpciós réteg még nem teljesen telített.

E r m a n és társai [33] a fentiekben ismertetett vizsgálatokat PO-2 típusú titán-dioxidon is elvégezték, toluolos közegben. A titán-dioxid felületen már az oktadecilamin is mutat kismértékű kemiszorpciót, a savak fele-fele arányban kémiai, ill. fizikai-, a szappanok teljes mértékben kémiai erővel kapcsolódnak a felülethez. A szuszpenziók strukturaszilárdságára vonatkozó vizsgálatok alátámasztották eddigi tapasztalataikat.

J e r m i l o v [15] különböző pigmentek felületmódosításával kapcsolatban rutil és anatáz típusú titán-dioxidon és alumínium-oxidon oktadecilamin, sztearin-sav és oktadecilalkohol adszorpcióját mutatja be, toluolos közegből.

Az alkoholra tisztán fiziszorpció jellemző, míg az amin és a sav adszorpciója irreverzibilis kémiai és reverzibilis fizikai adszorpcióból tevődik össze. Az oktadecilamin a vizsgált pigmenteken felületi vegyületet, a sztearinsav pedig szappanszerű vegyületet képez. Ugyanezen vegyületek reverzibilisen kötődő /toluollal könnyen eltávolítható/ molekulái valószínűleg hidrogén-hid kötéssel kapcsolódnak.

O t t e w i l l és T i f f a n y [34] azonos lánc-hosszuságu telített, valamint egy, illetve több kettőskötést tartalmazó savak /sztearin-, olaj-, linol- és lino-lénsav/ adszorpcióját tanulmányozták rutil típusu titán-dioxidon, n-heptánból. A telített savnál Langmuir típusu, a telítetlen savaknál lépcsős izotermákat kaptak. Az adszorpciós izotermák kiértékeléséhez geometriai modellek segítségével elméletileg kiszámították a molekulák felületigényét a felületre merőleges, ill. párhuzamos orientáció esetén. A telítetlen savaknál figyelembe vették, hogy a karboxil-csoportok mellett a telítetlen kötések is kölcsönhatásba léphetnek a felülettel, n számú kettőskötés esetén /n+1/ számú kötés jöhet létre. Kiszámították a telítetlen molekulák felületigényét a két-, három-, és négyponos kötés esetén is.

Az adszorpciós izotermák kiértékeléséből nyert adatok és az elméleti felületigények egybevetéséből az alábbi következtetéseket vonták le:

A sztearinsav molekulák a felületen merőleges elhelyezkedésű monomolekulás réteget alkotnak.

A telítetlen savakra kétlépcsős izotermák jellemzők. Az első lépcső végpontja megfelelt a két ponton történő kötődés felületigényének. A második lépcső végén a felületigény a molekulák merőleges orientációját bizonyítja, tehát az adszorpció során a molekulák újraorientálódnak.

Az izotermák a második lépcső után is emelkedő tendenciájúak, tehát elkezdődik a bimolekulás réteg kialakulása is.

T r o f i m o v és munkatársai [35] PO-2 típusu titán-dioxidon kaprilsav, laurinsav és sztearinsav adszorpcióját határozták meg xilolos közegben. A savak adszorpciója részben kémiai jellegű, a kemiszorbeált mennyiség mindhárom savnál azonos.

A pigmentek apoláris közegű diszperzióinak előállításánál a módosítószeres kemiszorpciója biztosít diszpergáló és stabilizáló hatást. Mérték a szuszpenziók üledéktérfogatát, valamint - a diszpergálhatóság jellemzésére - a pigmentaggregátum átmérők változását a kemiszorbeált sav mennyiségének függvényében. A maximálisan kemiszorbeált mennyiséget $\alpha = 1$ módosítási foknak véve azt találták, hogy az üledéktérfogatok csökkenése, illetve a diszpergálhatóság növekedése $\alpha = 0,3-0,5$ módosítási foknál a legjelentősebb. A különböző savak hatása pedig közel azonos.

S k a l s k y [36] szikkativok előállításával és katalitikus hatásának vizsgálatával kapcsolatban foglalkozott Pb-, Zn-, Mn- és Co-naftenát adszorpciójával rutil és anatáz típusu titán-dioxidok felületén. Adott pigmenten különböző fém-naftenátokból a kemiszorpcióval kötődő mennyiség azonosnak adódott. A Ca- és Zn-naftenát adszorpciója előnyös, mivel javítja a rendszer diszpergálhatóságát, ugyanakkor nem növeli a festék száradási periódusát. A festékek készítése során ezek adszorpcióját kell biztosítani a kobalt- ólom-, ill. mangán-naftenátokkal szemben.

M a t s u i [37] kobalt-, ólom- és mangán-naftenát adszorpcióját határozta meg titán-dioxiddal pigmentált, különböző kötőanyagú festékekben, tárolás során. Az adszorpció mértéke a fémiotól függ, az adszorbeált mennyiség az ólom-, kobalt-, mangán-naftenát sorrendben csökken. Adott fémszappan esetén az adszorbeált mennyiséget a filmképző típusa is befolyásolja. Mindhárom naftenátra jellemző, hogy az olaj és olaj-alkidban diszpergált pigmenten az adszorpció kismértékű, a fenol-alkidban és

vinil-alkidban közepes, és a szilikon-alkidban jelentős.

A szárítók adszorpciója részben fizikai, részben kémiai jellegű. A kísérleti eredmények szerint a fiziszorpcióval kötött szárítók a festék száradási folyamatában döntőbb szerepet játszanak, mint a kemiszorbeáltak.

W i l s k a és S a l m i n e n [38] kobalt-naf-
tenát adszorpcióját vizsgálták rutil és anatáz típusu
titán-dioxidokkal pigmentált olaj-alkid alapú festékek-
ben, a pigment felületi minőségének függvényében. Felü-
letkezelés nélküli, valamint szervetlen, ill. szerves
módosítószerekkel kezelt mintákon mérték az adszorpciót.
A tömegegységre vonatkoztatott adszorbeált mennyiségek
nagyok. A pigmentek a felület jellege szerint két cso-
portra oszthatók:

a./ Viszonylag kis fajlagos felületű, kezelés nél-
küli pigmentek, tehát a jellemző adszorbeált mennyiség
az adszorpció szempontjából erősen aktív felület ered-
ménye /nagy fajlagos adszorpciójú pigmentek - azaz az
egységnyi felületre vonatkoztatott adszorbeált mennyi-
ség nagy/

b./ Viszonylag nagyobb fajlagos felületű, felület-
kezelt pigmentek, tehát a nagy adszorbeált mennyiség a
nagy fajlagos felület eredménye /kis fajlagos adszorp-
ciójú pigmentek/.

A felületaktív anyagok kiválasztásánál figyelembe
kell venni azt is, hogy a nedvesítőszert nemcsak a rend-
szer diszpergálhatóságát és stabilitását változtatja
meg, hanem hatással van a festék tulajdonságainak egész
sorára.

H a a g e n [39] vizsgálta titán-dioxiddal és fta-
locianinkékkel pigmentált alkidgyanta kötőanyagú fes-
tékekben a zsírsavsó, az amin-csoportot tartalmazó,

valamint a poli-etilénoxid típusu nedvesítőszerek hatását.

A festékszuszpenziók viszkozitását és ezzel összefüggésben a beőrlésre kerülő optimális pasztaösszetételt jelentősebben az amin-csoportot tartalmazó nedvesítőszerek növelik meg.

A diszpergálhatóságot - amelyet szinerősségváltozás mérésével határoztak meg - a nedvesítőszerek általában javítják. Az egyes nedvesítőszer típusok optimális mennyiségei térnek el egymástól.

A festékek száradási idejét és vizsgálótereszto képességét a nedvesítőszerek általában növelik, a bárium-oktoát kivételével.

A mérési eredmények azt bizonyítják, hogy a nedvesítőszer minősége rendkívül sokféle és nem általánosítható hatást gyakorol a festékek tulajdonságaira, s e hatások ismerete mennyire fontos a megfelelő minőségű festék előállítása szempontjából.

H o r k a y és S z á n t ó [24] megállapítja, hogy a pigmentuszuszpenziókban alkalmazott nedvesítőszerek általában csökkentik a festékfilm víz- és időjárásállóságát, és számos más tulajdonságra is hatást gyakorolnak. A nedvesítőszerek hátrányos hatásai organofilizálással azonban elkerülhetők.

G u z a i r o v a és munkatársai [40] P-1 típusu titán-dioxiddal pigmentált alkidgyantákban vizsgálták a tri-etanolamin, a pentaeritrit, az etilalkohol és a 2-etil-hexánsav hatását. A rendszerek diszpergálhatóságát, optikai tulajdonságainak változását, ill. hőállóságát határozták meg a különböző nedvesítőszerek jelenlétében. A mérési eredmények alapján lehetőség van a kívánt festéktulajdonságot biztosító anyagok kiválasztására.

1.4. Organoszuszpenziók ülepedési sajátságai

Az eddigiekből kitűnik, hogy mind az egyszerű organoszuszpenziók, mind az összetett festékszuszpenziók központi problémája a nedvesedés. A nedvesítőképeséget közvetlenül a nedvesedési entalpia meghatározásával, közvetve pedig a diszperzió ülepedési sebességének és üledéktérfogatának mérésével lehet jellemezni. Az üledéktérfogat és ülepedési sebesség mérés ugyanis az egyik legérzékenyebb módszer a részecskék közötti erők hatásai, az adhézió, illetve a részecske és a közeg közötti kölcsönhatások, a liofilitás tanulmányozására.

Szerves folyadékokban az első rendszeres üledéktérfogat vizsgálatokat Wo. O s t w a l d és H a l l e r [41] végezték. Számos örlemény és szerves folyadék esetén azt találták, hogy kis dielektromos állandójú, apoláris folyadékokban /benzin, benzol/ az üledéktérfogat nagy, míg a nagy dielektromos állandójú közegekben kicsi.

B u z á g h [39-41] kvarcszuszpenziókkal végzett vizsgálatai során kimutatta, hogy az üledéktérfogat nagysága a részecskék adhéziójával függ össze. Egy rendszer üledéktérfogata annál nagyobb, minél nagyobb a részecskék közötti adhézió. Vizes közegű szuszpenziók esetén az adhéziót és az üledéktérfogatot az elektromos kettősréteg töltése és rétegvastagsága határozza meg, szerves folyadékokban elsősorban a liofilitás, ill. a lioszférák vastagsága a mérvadó. Adhéziós vizsgálatainak eredményei alapján érthetővé vált, hogy a hidrofil porok üledéktérfogata apoláris folyadékokban /szén-tetrakloridban, benzolban/ viszonylag nagy annak megfelelően, hogy vékonyak a lioszférák és nagy az adhézió; poláris folyadékokban /alkoholban, acetonban/, amelyekben vastagok a lioszférák és kicsi az adhézió, az üledéktérfogat is kicsi.

K.L. W o l f és munkatársai [45, 46] számos por /alkáli-kloridok, CaCO_3 , BaSO_4 , TiO_2 , SiO_2 stb./, R. Wolf [47] pedig PbCrO_4 szuszpenziók üledéktérfogatát vizsgálta különböző polaritású közegekben. Eredményeik B u - z á g h fenti megállapításaival teljesen megegyeznek.

H o r k a y és S z á n t ó [20, 48] bárium-szulfát, bauxitvörös és cink-tetraoxi-kromát különböző poláris és apoláris közegű szuszpenzióinak üledéktérfogatát mérték. Megállapították, hogy az üledéktérfogat nagyságát a közeg dielektromos állandója mellett a közeg molekuláinak szerkezete és alakja is befolyásolja. Például a nagy dielektromos állandójú acetonban nagyobbak az üledéktérfogatok, mint a hasonló polaritású alkoholokban. Ez jól értelmezhető a lioszférák szerkezetével. Az aszimmetrikusan poláris alkoholemolekulák tömör és vastag irányított adszorpciós rétegű lioszféra kialakítására képesek. A lioszféra csökkenti a részecskék közötti adhéziót és növeli a részecske és a közeg közötti kontinuitást, amely kis üledéktérfogatban nyilvánul meg. A poláris, de szimmetrikus felépítésű molekulák nem képesek ilyen tömör és irányított szerkezetű lioszféra kialakítására, következésképpen az adhézió és az üledéktérfogat nagyobb lesz.

Az adhéziót - és ezzel együtt az üledéktérfogatot - befolyásoló tényezők közül legjelentősebb a víz és az aszimmetrikusan poláris anyagok hatása, különösen poláris felületű poroknál apoláris folyadékokban.

A víz befolyásoló szerepével kapcsolatban T a l - m u d [49] mutatta ki először, hogy a kalcium-karbonát szuszpenzió már a benzolban kis mennyiségben oldódó víz hatására is koagulál, és az üledéktérfogat nagymértékben megnövekszik. B u z á g h [42], B l o o m q u i s t és S h u t t [50] vizsgálatai szerint a diszperziós közegekben nem oldódó, a részecskék felületén adszorbeálódó

rendkívül kis mennyiségű víz is az üledéktérfogat jelentős megnövekedését eredményezi.

V á r k o n y i és S z á n t ó [51] adszorbeált vizet tartalmazó montmorillonit szuszpenziók üledéktérfogatát vizsgálták különböző polaritású viz-alkohol elegyekben, szerves folyadékokban és folyadék elegyekben. Az üledéktérfogat változására számszerű összefüggést adtak meg, amely szerint az üledéktérfogat mind poláris, mind pedig apoláris közegekben - egy bizonyos adszorbeált vízmennyiségtől kezdve - a víztartalom növekedésével lineárisan nő. Kísérleti eredményeik azt bizonyítják, hogy víztartalma rendszereknél az adhézió szempontjából nem a szilárd-folyadék határfelületi feszültség, hanem a víz és a szerves folyadék közötti határfelületi feszültség mérvadó.

Az a s z i m m e t r i k u s a n poláris anyagok befolyását az adhéziós viszonyokra az elsők között mutatta ki O s t w a l d és H a l l e r [41], T a l m u d [49], B u z á g h és S z á n t ó [52]. Megállapították, hogy poláris felületű porok üledéktérfogata apoláris folyadékokban jelentősen csökken, ha a rendszerhez poláris komponenst elegyítenek. A hatást a poláris molekulák irányított adszorpciójával magyarázták: az aszimmetrikusan poláris molekulák folytonos átmenetet alkotnak a két fázis között, ennek eredményeképpen csökken a diszperz rész és a diszperziós közeg közötti határfelületi feszültség, csökken az adhézió és ezzel együtt az üledéktérfogat.

A fenti megfontolás helyességét számos további kísérleti eredmény igazolta.

Az alkoholok hatását az ülepedési sajátságokra H o r k a y és munkatársai [3, 20, 22, 53] vizsgálták részletesen. Különböző alkoholok acetonos /és más szimmetrikusan poláris/, illetve benzolos elegyeiben mérték

bárium-szulfát, bauxitvörös és cink-tetraoxi-kromát szuszpenziók üledéktérfogatát és ülepedési sebességét. Az üledéktérfogatok már kis mennyiségű alkohol hatására jelentősen csökkennek, és jellemző, hogy az alkohol részarányának további növelésével az üledéktérfogat nem feltétlen monoton csökkenő, hanem extrém ponton áthaladó görbe szerint is változhat /pl.: cink-tetra-oxikromát aceton-butanol elegyekben/.

A görbék jellegét a pigment és az alkoholok minősége határozza meg, az apoláris vagy szimmetrikusan poláris komponens szerepe alárendelt. A jelenséget a szelektív adszorpció törvényszerűségével lehet értelmezni, amely szerint két vagy több adszorptívum esetén az önmagukban legjobban adszorbeálódó komponensek a kevésbé adszorbeálódókat kiszorítják a felületről. A pigmentek felületén tehát az alkoholok irányított adszorpciója lesz jellemző. A görbék lefutásában jelentkező extrém pontok specifikus lioszféra - és ezzel kapcsolatos szuszpenziószerkezetnek tulajdoníthatók.

K.L. W o l f és K u r t z [45] szilárd porok egész sorát vizsgálták - többek között rutil és anatóz titán-dioxidokat - széntetrakloridos közegben. Karbonsavak, karbonsavészterek, alkoholok és aminos szedimentaktiv hatását az üledéktérfogat-csökkenésből számszerűen jellemezték, melynek alapján megállapítható, hogy adott por esetén melyik felületaktív anyag a leghatékonyabb.

K.L. W o l f , B i s c h o f f és R. W o l f f [46] kalcium-karbonát, szilvin, ólomkromát és üvegporszuszpenzióinak üledéktérfogatát mérték a felületaktív anyagok koncentrációjának függvényében. A görbék vagy monoton csökkenő, vagy minimumon átmenő jellegűt mutattak. Például a CaCO_3 benzolos közegű diszperzióinak üledéktérfogata az oktanol koncentrációjának növelésével monoton csökken, butironitril és

kaprilsav esetén minimum szerint változik. A monoton csökkenő görbék a Langmuir adszorpciós izoterma tükörképének tekinthetők. A felületaktív anyag adszorpciójára ebben az esetben a monomolekulás réteg kialakulása jellemző. Minimum-görbék akkor adódnak, ha megvan a lehetősége annak, hogy egy ellentétes orientációjú második réteg is adszorbeálódjon. Az üledéktérfogatnak a felületaktív anyag töménységétől való függésére matematikai formulát adtak meg. Az egyenletben definiált "adszorpciós egyensúlyi konstans" hőmérsékletfüggéséből moláris adszorpciós hőt is számoltak.

B r i n t z i n g e r, H a u g és S a c h s [56] titán-dioxid és krómoxid-zöld toluolos és tetralinos közegű diszperziókban figyelték meg különböző kationos, anionos és nemionos jellegű nedvesítőszerek szedimentaktivitását.

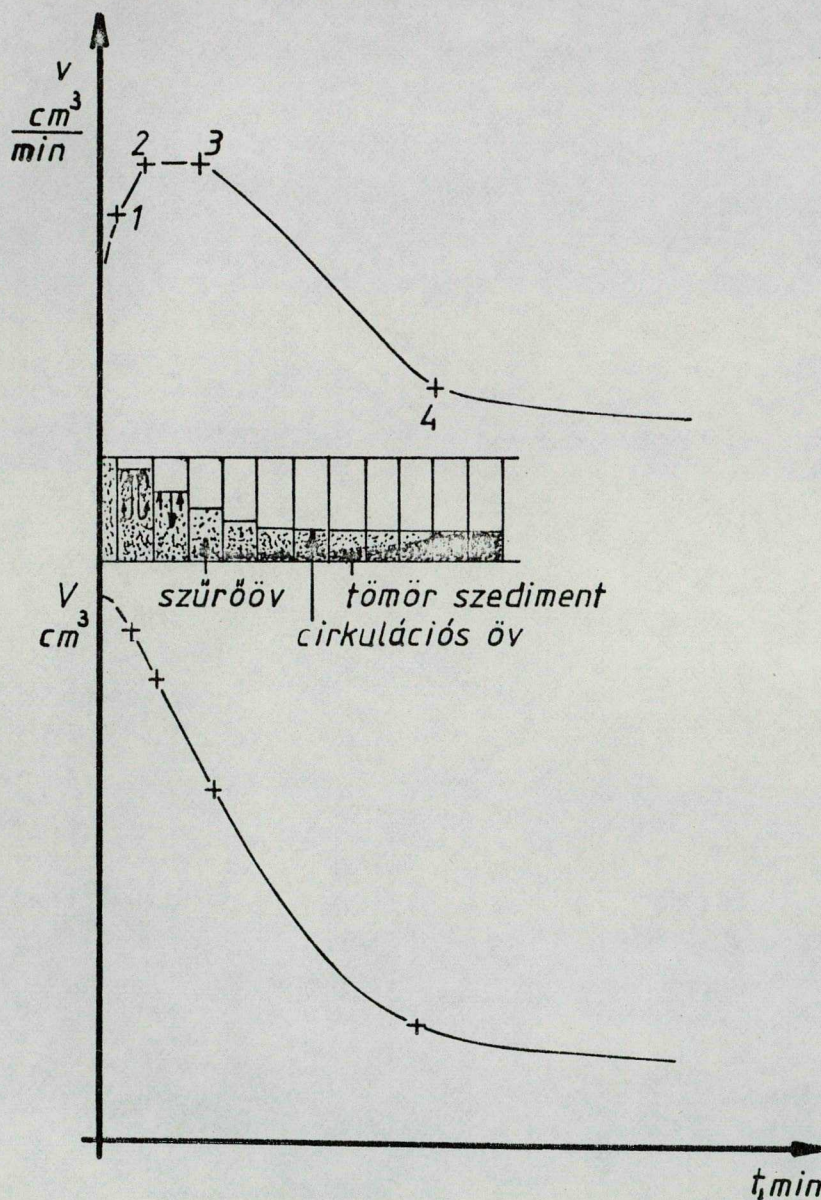
R. W o l f f [47] kalcium-karbonát széntetrakloridos szuszpenziójában olajsav hatását vizsgálta. Az olajsav koncentrációjának függvényében az üledéktérfogat lapos minimumgörbe szerint változik.

H o r k a y és munkatársai [54] különböző közegű pigment-szuszpenziók ülepedési sajátságait mérték lenolajsav, cink-naftenát és lecitin jelenlétében. Megállapították, hogy a nedvesítőszerek szedimentaktivitása nagyságrenddel túllépi az alkoholokét, amely a nedvesítőszerek nagy molekuláinak jelentős aszimmetriájával és specifikus adszorpciós készségével értelmezhető.

A nedvesedési és adhézios viszonyokra az ülepedési sebesség mérése is jó felvilágosítást adhat.

Az ülepedési sebesség mérése során egy meghatározott térfogatu szuszpenzió határfelületének süllyedési sebességét mérjük. A határfelületnek az egyes időpontokhoz tartozó értékeit az idő függvényében ábrázolva

nyerjük az üledési görbét, ezek grafikus differenciálásával pedig az üledési sebesség-görbét. Legáltalánosabb alakjukat 1. ábra szemlélteti, amelyen egyidejűleg az is látható, hogy a görbék egyes jellegzetes pontjaihoz, ill. szakaszaikhoz az üledék jellegzetes strukturái, ill. struktúráváltozásai rendelhetők [57].



1. ábra. Üledési- és üledésisebesség-görbék általános alakja

Az ábra alapján az ülepedés folyamatait az alábbi szakaszokkal jellemezhetjük:

1.: L a p p a n g á s i szakasz: az ülepedés első pillanatában a szuszpendálás során dezaggregálódtott részecskék átrendeződnek, újra aggregálódnak, folyadékot szorítanak ki magukból. A rendszerbe addig nincsenek kitüntetett irányok, amíg az aggregátumok az adhéziós viszonyoknak megfelelő kritikus méretet el nem érik.

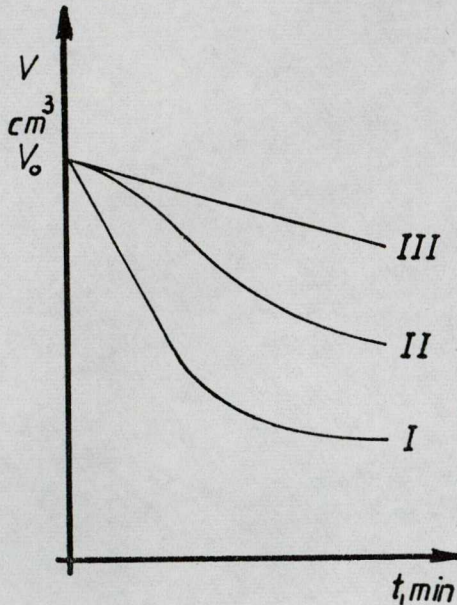
1-2.: S z ü r é s i szakasz: a kritikus méretű aggregátumháló összeomlása és a kiszoruló folyadék áramlása cirkulációt indít meg. Az ülepitőcső fala mentén felfelé, a cső tengelyében pedig lefelé áramlanak az aggregátumok. Fokozatosan kialakul egy tömörebb ü l e d é k és egy lazább, pórusokkal teli s z ü r ő ö v, valamint egy intenzíven c i r k u l á l ó ö v.

2-3.: Ü l e p e d é s i szakasz: az ülepedés sebessége maximális és közel állandó, annak következtében, hogy a pórusokkal teli szűrőöv fékezi a rendszerre ható, felfelé irányuló konvekciót.

3-4.: T ö m ö r ö d é s i szakasz: a szűrőöv tömörödése, a rendszer felsőbb részeibe történő felhatolása, s az aggregátumok csökkenő cirkulációja egymással kölcsönhatásban közel lineáris sebességcsökkenést eredményez.

4.: Z s u g o r o d á s i szakasz: a rendszer gyakorlatilag koherenssé válik, s a zsugorodás előrehaladtával az ülepedési sebesség fokozatosan csökken.

S m e l l i e és L a M e r [58], valamint M i c h a e l s és B o l g e r [59] háromféle ülepedési görbét különböztet meg, amelyek tükrözik a rendszer strukturaképzését /2. ábra/.



2. ábra. Az ülepedési-görbék típusai

A lineáristól, ha az ülepedő részecskék egy bizonyos idő után az üledék térfogati töménysége következtében akadályozzák egymást. Ezután már csak az üledék tömörödése megy végbe.

A II. típusu görbék inflexiós ponttal rendelkeznek, az ülepedés minden szakasza megjelenik /lásd 1. ábrát/. Az ülepedés folyamatára a nagyobb mértékű szerkezetképzés jellemző, s a szerkezet kialakulása időt vesz igénybe /lappangási-szűrési szakasz/. Ilyen az ülepedés jellege pl. ugyanazon rendszernél nagyobb szuszpenziókoncentrációnál, vagy dezaggregáltabb rendszernél kisebb szuszpenziókoncentráció esetén.

A III. típusu görbe kis meredekségű, lineáris jellegű, tehát csak tömörödési szakasszal rendelkezik. Ez a görbe olyan rendszereknél adódik, amelyeknél eleve csaknem teljesen koherens szerkezet jön létre, így a szokott értelemben vett ülepedésről már nem beszélhetünk, csak a szerkezet zsugorodásáról.

Az I. típusu görbe nagy meredekségű lineáris szakasszal indul, tehát lappangási és szűrési szakasz nélküli ülepedést reprezentál. Ilyen jellegű görbét akkor kapunk, ha a szuszpenziók higak és a kvázi-egyensúlyi állapot a felszuszpendálás után gyorsan kialakul. A lineárisnak megfelelő idő alatt az egyes aggregátumok laza szerkezetet képeznek, egymás ülepedését csak kismértékben akadályozzák. Az ülepedési görbe akkor hajlik el a

Fenti szerzők vizes kaolinszuszpenziókban az ülepedési sebesség töménységfüggését matematikai összefüggésekkel is leírták, amelyekből az aggregátumok méretét és tömörségét jellemezték.

K. L. W o l f és munkatársai [46], valamint B i s c h o f f [55] részletesen vizsgálták a poláris felületű porok, többek között az ólom-kromát, rutil és anataz titán-dioxidok ülepedését, különböző poláris és apoláris közegekben.

Megállapították, hogy a részecskék a jól nedvesítő, poláris folyadékokban alulról felfelé növekvő üledéket képeznek. Ezek a rendszerek inkoherezensek, ezekben primer vagy szekunder részecskék önállóan ülepednek. Az ülepedésnek ezt a módját diffúz, vagy önálló ülepedésnek nevezték. A rosszul nedvesítő, apoláros közegekben az üledék felülről lefelé képződik, s az ülepedés éles határfelülettel megy végbe. Az ilyen rendszereket strukturált vagy szemikoherezens szuszpenzióknak, és magát a folyamatot kollektív ülepedésnek nevezték.

Az ülepedési sebességet az ún. "félértékidővel", vagyis azzal az idővel jellemezték, amely alatt az ülepedő szuszpenzió felülete a kezdeti és a végső térfogat közti ut felét éri el. Az ülepedési sebesség az üledéktérfogatokkal párhuzamosan változik és számottevően függ a közeg polaritásától, hőmérsékletétől, a szuszpenzió töménységétől, a részecskemérettől, továbbá a kapilláráktív anyagok minőségétől és mennyiségétől. Poláris folyadékokban az ülepedés lassú /nagy a félértékidő/, apoláris közegekben pedig gyors /a félértékidő kicsi/.

R. W o l f f [47] az ülepedési görbét egy hiperbola egyenletével írta le. A pigment és a közeg kölcsönhatását a hiperbola numerikus excentricitásával jellemezte, mely szerint az excentricitás poláris közeg esetén nagyobb, mint apolárisnál. A kapilláráktív anyagok már kis mennyiségben is hatással vannak az ülepedési sebességre, a félértékidő megnövekszik.

A nedvesítőszerszám koncentrációjának függvényében az ülepedési sebesség vagy monoton csökken, vagy minimum szerint változik.

B i s c h o f f [55] alkálihalogenidek széntetrakloridos és benzolos diszperzióiban aminok hatását vizsgálta. Az ülepedési sebességből un. aggregációs állandókat számolt, amelyekkel a különböző közegekben, ill. a felületaktiv adalékok hatására beálló aggregációs állapotokat jellemezte. Az aggregációs állandó egy bizonyos aminkoncentrációig logaritmikusan csökken a felületaktiv anyag koncentrációjával, s végül gyakorlatilag konstans értéket vesz fel a teljes dezaggregációnál. Az aminok szénatomszámának növekedésével a felületaktivitás nő. Az aggregációs konstansok hőmérsékleti együtthatójából adhéziós energiát számolt és megállapította, hogy az adhéziós energia felületaktiv anyagok hatására nagymértékben csökken.

S z á n t ó, H o r k a y és C z a k ó - N a g y [60] $BaSO_4$ -tal és kvarcszuszpenziókkal végzett vizsgálataik során rámutattak az ülepedő rendszer szerkezetképzésének jelentőségére. A szerkezetképzésre való hajlam általában annál nagyobb, minél nagyobb a térfogategységben lévő részecskék száma, s minél nagyobb a részecskék között működő adhézió. Nagy adhézió - kis liofilitás - esetén a szuszpenzióban nagyméretű aggregátumok jönnek létre, amelyek igen nagy sebességgel, éles határfelülettel ülepednek. Közepes adhéziónál - növekvő liofilitásnál - a rendszer dezaggregálódik, nő a térfogategységben lévő részecskék száma. Az egymáshoz így közelebb kerülő részecskék összekapcsolódhatnak és összefüggő szerkezetet képezhetnek. Minél nagyobb mértékű a szerkezetképzés, annál nagyobb a részecskék egymást akadályozó hatása az ülepedésben, így annál kisebb az ülepedés sebessége. Analóg a helyzet, ha ugyanazon diszperz rész és diszperziós közeg esetén

a diszperz rész koncentrációját növeljük. A szuszpenzió-koncentráció növelésével tehát az ülepedés sebessége csökken. Kisebb szuszpenziótöménységnél lineáris szakasszal induló, nagyobb töménységnél pedig inflexiós ponttal rendelkező ülepedési görbéket kapunk. Igen nagy liofilitás esetén, amikor az adhézió kicsi, a szerkezet összeomlik, az ülepedés diffuz jellegű.

H o r k a y, S z á n t ó és munkatársai [20 , 24 , 53 , 54] különböző pigmentek üledéktérfogatával párhuzamosan az ülepedési sebességet is mérték oldószerelegyekben, ill. nedvesítőszerek jelenlétében. Az ülepedési sebesség párhuzamosan változik az üledéktérfogattal, az aszimmetrikusan poláris alkohol, ill. nedvesítőszer hatására az ülepedési sebesség jelentősen csökken, az adalékanyag koncentrációjának függvényében monoton csökkenő, vagy minimumon áthaladó görbék jellemzők.

A vizsgálati eredmények szerint a nedvesítőszerek hatása - az alkoholoknál megállapítottakkal összhangban - első közelítésben független a rendszerben jelenlévő, a pigmentet kevésbé nedvesítő folyadék minőségétől. Egy-egy pigment esetében tehát, a tenzid-koncentráció függvényében felvett ülepedési sebesség-görbe jellegét nem befolyásolja a jelenlévő apoláris diszperzióközeg minősége. A nedvesítőszer hatékonyságát viszont a közeg polaritása befolyásolja. Adott tenzid hatására annál állandóbb diszperzió keletkezik, minél nagyobb a szuszpenzió ülepedési sebessége a tiszta diszperzióközegben, vagyis minél apolárisabb a közeg. A nedvesítőszer és a közeg stabilizáló hatása tehát antagonisztikus. Ez annak tudható be, hogy a polárisabb közeg egyrészt saját adszorpciója következtében csökkenti a nedvesítőszer molekulák adszorpcióját, másrészt szolvatálja azok aktív csoportjait, és ezzel közvetve ugyancsak csökkenti az irányított adszorpció réteg kialakulásának lehetőségét.

S c h m i t z [61] ultramarinkék pigment esetében azt vizsgálta, hogy a közeg molekuláris erőinek milyen

hatása van az ülepedési sajátságokra. Az ülepedési sebességekből aggregációs állandót számolt, amely jellemző a flokkulálás mértékére /számításait a B i s c h o f f [55] által megadott összefüggéssel végezte/. A közegek molekuláris erőit a van der Waals δ_d , a polarizációs δ_p és a hidrogén-hid δ_H paraméterekkel jellemezte. Matematikai modell segítségével meghatározta, hogy az aggregációs állandó értékét az egyes paraméterek milyen mértékben befolyásolják.

Megállapította, hogy a hidrogén-hid kötésnek nagy szerepe van a részecske-közeg közötti kölcsönhatás kialakulásában. A folyadékokat növekvő δ_H értékük /növekvő polaritásuk/ szerint sorbaállítva az aggregációs konstansok a δ_H paraméter növekedésével rohamosan csökkennek és egy jellemző δ_H -tartományban minimumon haladnak át. Hasonló módon változnak az üledéktérfogatok is δ_H -val.

Minden folyadék, amely önmagával, vagy a vízzel hidrogén-hidakat tud képezni, jól nedvesíti a poláris felületű pigmenteket, tehát a flokkulálási hajlam és az aggregációs állandó ilyen esetben kicsi lesz.

Az irodalmi áttekintésből kitűnik, hogy a diszperz rendszerek sajátságait döntően a részecskék határfelületének szerkezete határozza meg. A határfelület kialakulásában jelentős szerepe van a nedvesítőszerek adszorpciójának.

Az adszorpció és az ülepedési sajátságok egyidejű méréséből komplex képet nyerhetünk arra vonatkozóan, hogy a diszperz rendszer adhéziós, szerkezetképzési, stabilitási tulajdonságai, ill. ezek változása milyen kapcsolatban vannak az adszorpciós folyamatokkal és a határrétegben uralkodó kölcsönhatásokkal.



Az adszorpciós és ülepedési viszonyokat titán-dioxid pigmenteknél külön-külön igen sokan vizsgálták, ezek párhuzamos tanulmányozására azonban alig van példa.

Ezért tűztem ki célul organoszuszpenziók ülepedési sajátságainak vizsgálatát nedvesítőszer jelenlétében, azok adszorpciós folyamatainak egyidejű nyomonkövetésével. Modellrendszerként titán-dioxid toluolos közegű szuszpenzióit, nedvesítőszerként cink-2-etil-hexánatot /cink-oktoátot/, illetve 2-etil-hexánsavat választottam.

Az adszorpciós vizsgálatok során a titán-dioxid szuszpenziókban különböző kiindulási nedvesítőszer-koncentrációk alkalmazásával meghatároztam az adszorpciós izotermákat. Ezek kiértékelésével következtetni lehet a szorpció jellegére, mennyiségi viszonyaira és az adszorpciós réteg szerkezetére.

A karbonsavak és sóik adszorpciójának párhuzamos vizsgálatával a szorpció jellegére vonatkozóan még több támpont nyerhető.

A nedvesítőszer adszorpciójának meghatározásával lehetővé válik, hogy a szuszpenziók ülepedési görbéit, ülepedési sebességét és üledéktérfogatát az adszorbeált mennyiség függvényében vizsgáljam. Az ülepedési görbék jellegéből a szuszpenzió szerkezetére, az ülepedési sebességéből, illetve üledéktérfogatból a nedvesedési viszonyokra /liofilitásra, adhézióra/ lehet következtetni. Ezeket a vizsgálatokat többféle /higabb, közepes és töményebb/ szuszpenziókoncentrációnál is elvégeztem. Ezzel lehetőség nyílt arra, hogy a szuszpenziókban a részecskék közötti adhéziós és szerkezetképzési sajátságok változását két döntő tényező - az adszorbeált nedvesítőszer mennyisége és a szuszpenziókoncentráció - hatásaként vizsgálhassam.

Végül a kétféle vizsgálat egybevetésével bizonyítható, hogy az organoszuszpenziók szerkezetképzésében, stabilitásában a nedvesítőszer adszorpciós folyamatai milyen jellegzetes módon tükröződnek.

2. KISÉRLETI RÉSZ

2.1. Kísérleti anyagok

P i g m e n t : légszárász, rutil-tipusu titán-dioxid

tipusa: R-KB-2, Bayer gyártmány

sűrűsége: 4,1 g/cm³

nedvességtartalma: 0,66 % 378 K-en szárítva

1,1 % 453 K-en szárítva

összetétele: 94 % TiO₂ tartalmu, ZnO-dal stabilizált,
Al₂O₃-dal és SiO₂-dal utókezelt, mikronizált pigment.

fajlagos felülete: a^S = 10,2 m²/g, BET-módszerrel,
N₂-gáz adszorpcióval.

monomolekulás adszorpciós kapacitása: n_m^S = 2,335 ncm³ N₂/g

A titán-dioxid festékipari szempontból az egyik legjelentősebb pigment, nagy sűrűsége, előnyös optikai tulajdonságai, kémiai ellenállóképessége, hőállósága következtében.

D i s z p e r z i ó k ö z e g : a.lt. tisztaságu toluol,

Reanal gyártmány, víztartalma max 0,02 %.

Diszperzióközegként - a nedvesítőszerek hatásának vizsgálatakor - apoláris oldószer előnyösebb [20], ezért választottam a toluolt, amely az iparban is egyik legelterjedtebb, és kísérleti szempontból is jól kezelhető benzol-homológ.

Nedvesítőszerek:

2 - e t i l - h e x á n s a v , 95 % savtartalmu,
"purum" tisztaságu, M e r c k gyártmány.

sűrűsége: $0,903 \text{ g/cm}^3$; móltömege: 144,21; jele: H(eh)

Z n - 2 - e t i l - h e x a n á t /Zn-oktoát/,
BUDALAKK gyártmány, toluolos oldatban.

Móltömege: 351,37; jele: Zn(eh)₂

A fém-oktoátok és a 2-etil-hexánsav nedvesítőszerként való alkalmazására az irodalomban is van példa [39,40]. A fém-oktoátok azért jelentősek, mert szedimenaktiv hatásuk mellett az oxidatív uton száradó filmek száradási periódusát is csökkentik.

2.2. Kisérleti módszerek

A z a d s z o r p c i ó s viszonyok tisztázásához első lépés az adszorpciós izotermák felvétele. Az adszorpciós izotermák megadják a fajlagos adszorbeált mennyiség $/n^S/$ változását az oldatban lévő adszorptivum egyensúlyi koncentrációjának $/c_e/$ függvényében.

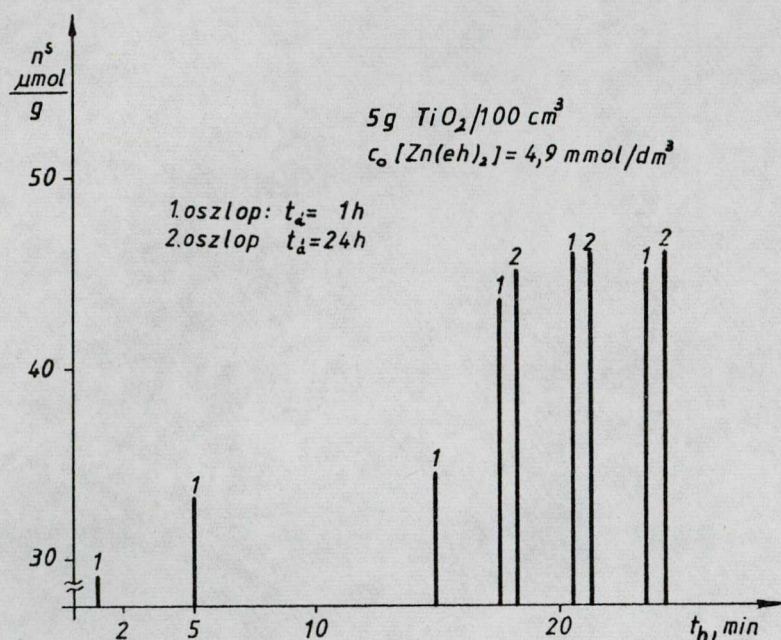
A méréseket úgy végeztem, hogy adott töménységű szuszpenzió-sorozatban a kiindulási nedvesítőszer-koncentráció $/c_0, \text{ mmoldm}^{-3}/$ változtatása mellett meghatároztam az egyes rendszerekben kialakuló egyensúlyi koncentrációt $/c_e, \text{ mmoldm}^{-3}/$. A két koncentráció ismeretében számítottam az 1 g pigment által adszorbeált többletmennyiséget, azaz a fajlagos adszorbeált mennyiséget $/n^S, \mu\text{molg}^{-1}/$. A nedvesítőszer analiziséhez a szupernatáns folyadékból pipettával kivett aliquotokat titráltam. A Zn-2-etil-hexanát, továbbiakban Zn(eh)₂, mennyiségét a Zn²⁺-ion komplexometriás mérésével határoztam meg. Az egyensúlyi oldatból kivett aliquotokat választótölcsérben 100 cm^3 1:4 hígításu HCl-val összeráztam, majd a

vizes fázist a toluolos fázistól elkülönítettem. Többszöri desztillált vizes öblítés után a vizes fázisba átvitt Zn^{2+} -ionokat $0,001 \text{ mol/dm}^3$ töménységű EDTA mérőoldattal, eriokrómfekete T indikátor jelenlétében titráltam [36], [62]. Az analízis hibája $\pm 4 \%$.

A 2-etil-hexánsav, továbbiakban H(eh) mennyiségét acidimetriásan mértem. A kivett aliquothoz fölös mennyiségű, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ töménységű alkoholos KOH oldatot adtam, melyet $0,01 \text{ mol/dm}^3$ -os HCl-val fenolftalein indikátor jelenlétében visszatitráltam [62]. A mérés hibája $\pm 15 \%$, mivel ilyen kis koncentrációju oldatoknál a fenolftalein színátcsapását vizuálisan már nem lehet jól érzékelni, műszeres végpontjelzésre viszont nem volt lehetőségem.

Az adszorpciós egyensúly beállításához szükséges diszpergálási- és állásidőket előkísérletekkel határoztam meg. A nedvesítőszert tartalmazó szuszpenziók homogenizálását 20 cm^3 térfogatig osztott kémcsövekben végeztem, a kémcsövek egyenletes forgatásával, $t_h = 1, 5, 15, 18, 21$ és 24 perces homogenizálási idők alkalmazásával. Az utóbbi három esetben először 15 perces, majd óránként még $3-3$ perces forgatás jelentette a megfelelő időket. Az állásidőket úgy választottam meg, hogy a homogenizált rendszerből $t_a = 1$ és 24 óra állás után kivett aliquotokat analizáltam. A 24 órás állásidőt követően csak a $18, 21$ és 24 perces homogenizálással készült rendszereket vizsgáltam. Az analízisre kerülő oldatok teljesen tiszták voltak, szilárd részecskéket már 1 óra állás után sem tartalmaztak. A fenti kísérleteket 5 g/100 cm^3 töménységű TiO_2 szuszpenziókkal végeztem, a $Zn(eh)_2$ kiindulási koncentrációja $c_0 = 4,9 \text{ mmol/dm}^3$ volt.

A fajlagos adszorbeált mennyiségeket a homogenizálási idő $/t_h/$ függvényében a 3. ábra mutatja. A diagramon a kétféle állásidőhöz tartozó értékeknél az első oszlop jelenti az 1 órás, a második oszlop pedig a 24 órás állásidőt. Az 1 ill. 2 jelzésű oszlopok azonos t_h homogenizálási időkhöz tartoznak.

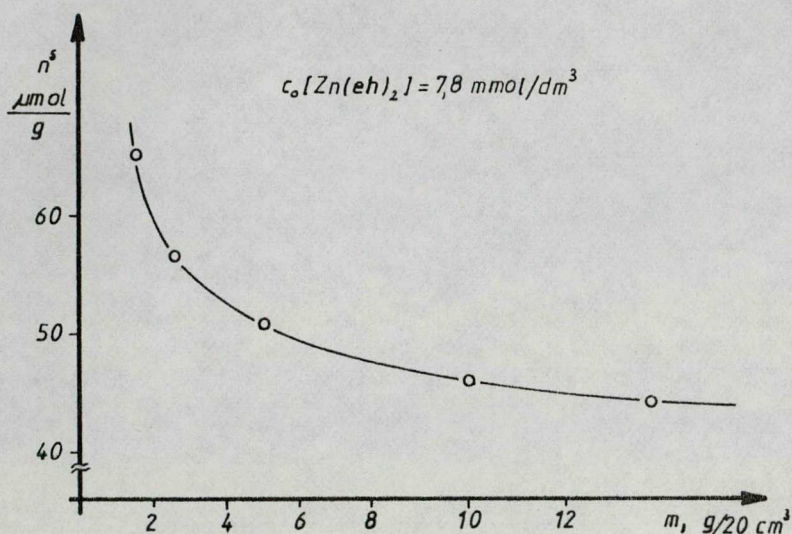


3. ábra. Az adszorbeált mennyiség változása a homogenezálási idő függvényében

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy az adszorpció 21 ill. 24 perces homogenezálás után egyensúlyhoz vezet és a további állásidőtől gyakorlatilag független.

A fenti eredmények alapján az adszorpciós méréseket a következőképpen végeztem: a 20 cm^3 térfogatig kalibrált, $0,2 \text{ cm}^3$ osztású, csiszolt dugós kémcsöveket kb. félig töltöttem toluollal. Az analitikai pontossággal kimért légszáraz TiO_2 -ot több részletben, rázogatás közben adagoltam a toluolhoz. A megfelelő mennyiségű nedvesítőszert mikrobürettából csepegtettem a szuszpenzióhoz, összerázás nélkül toluollal 20 cm^3 -re töltöttem és azonnal homogenezáltam. A homogenezálást 24 percig végeztem, 15 perces, majd óránként 3×3 perces forgatással. Az egyensúlyi oldatok koncentrációját 48 órás állásidő elteltével kivett alikvotok analízisével határoztam meg.

Az előkísérletek során megvizsgáltam, hogy konstans kiindulási $Zn(eh)_2$ koncentrációnál: $c_0 = 7,8 \text{ mmol/dm}^3$, az adszorbens tömegétől m milyen mértékben függ a fajlagos adszorbeált mennyiség n^s . A mérési eredmények a 4. ábra szerint azt mutatják, hogy az adszorbens mennyiségének növekedésével a fajlagos adszorbeált mennyiség csökken, és határértékhez tart.



4. ábra. Az adszorbeált mennyiség változása az adszorbens tömegének függvényében

Az ülepedési vizsgálatok során mértem a szuszpenziók üledéktérfogatát V_{sed} és ülepedési görbéket szerkesztettem. A $V = f/t$ ülepedési görbéket úgy kaptam, hogy az ülepedő szuszpenzió határfelületének helyzetét mértem az idő függvényében, és az összetartozó értékeket ábrázoltam. Az ülepedési sebességet v az ülepedési görbék lineáris szakaszának meredeksége adja. A méréseket az adszorpciós vizsgálatokhoz elkészített szuszpenziókkal végeztem, a kétféle mérés összehangolásával. Először azt kellett tisztázni, hogy a diszpergálás időtartama, illetve az állásidő mennyiben

befolyásolja a szuszpenzió ülepedését.

Ezen előkísérleteim során 10 g/100 cm³ töménységű, különböző mennyiségű Zn(eh)₂-ot tartalmazó szuszpenziókkal dolgoztam.

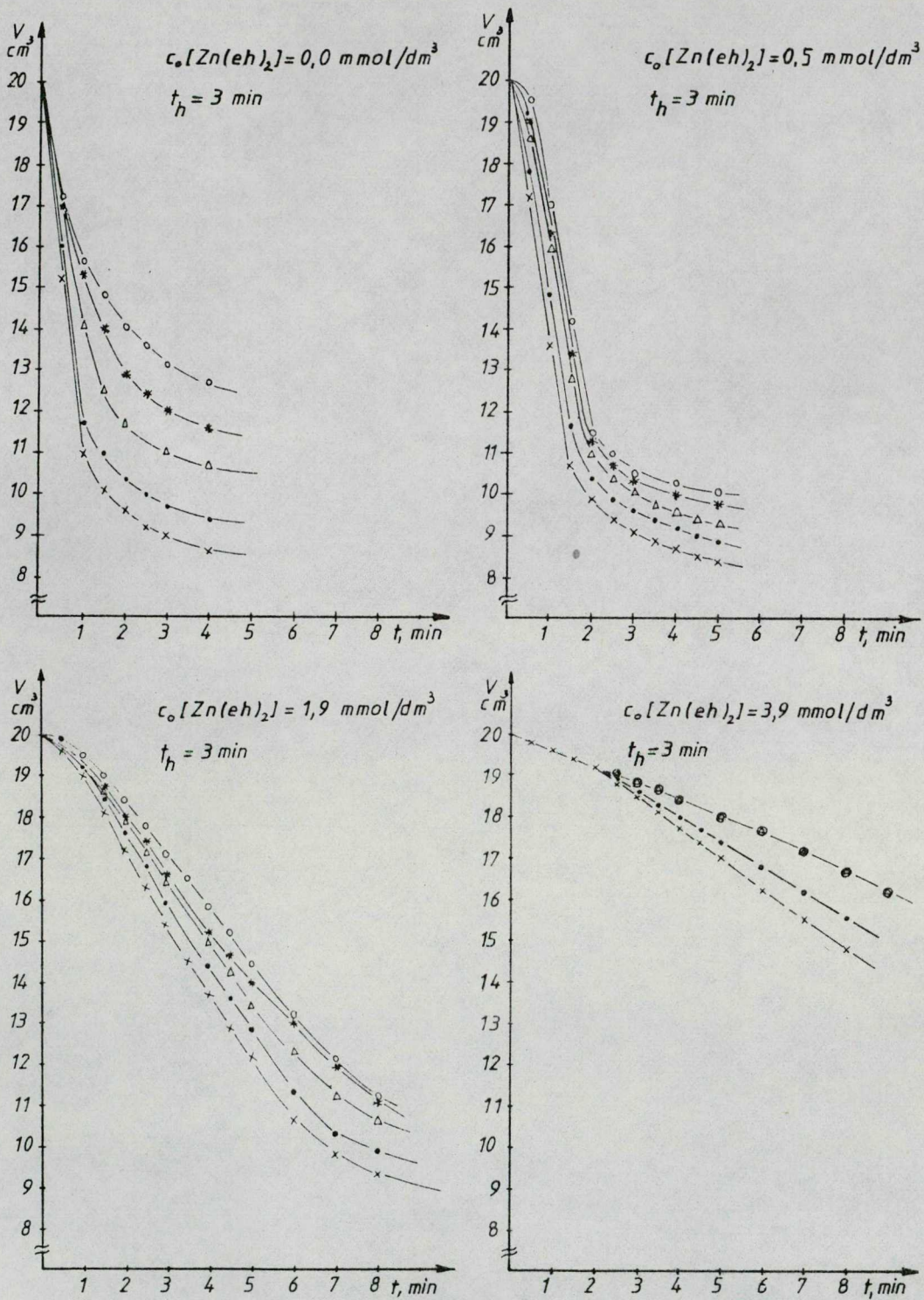
Az első kísérletsorozatban konstans, $t_h = 3$ perc homogenizálási időt és különböző, $t_a = 24, 48, 96, 120$ és 144 óra állásidőket alkalmazva mértem a rendszerek ülepedési tulajdonságait. Az ülepedési görbéket az 5. ábrán, illetve az ülepedési sebesség $|v|$ és üledéktérfogat $|V_{sed}|$ változását az állásidő függvényében a 6. és 7. ábrán mutatom be.

Az eredményekből megállapítható, hogy az állásidővel különösen a kis nedvesítőszertartalmú szuszpenziók ülepedési sajátosságai változnak jelentősen. A 6. és 7. ábrán feltüntettem a mérések hibáját, amely a nedvesítőszertartalom növelésével jelentősen csökken. Egy-egy állásidőnél végzett mérés előtt a rendszereket 3 percig homogenizáltam. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a homogenizálási idők növelését nemcsak az adszorpciós egyensúly beállása, hanem az ülepedés reprodukálhatósága is indokolja.

A következő kísérletsorozatban a szuszpenziókat az adszorpciós vizsgálatokkal megegyező módon 24 percig homogenizáltam, a kémcsövek 15 perces, majd óránként 3-3 perces forgatásával. Az ülepedési sebességek és üledéktérfogatok változását az állásidővel a 8. és 9. ábra mutatja.

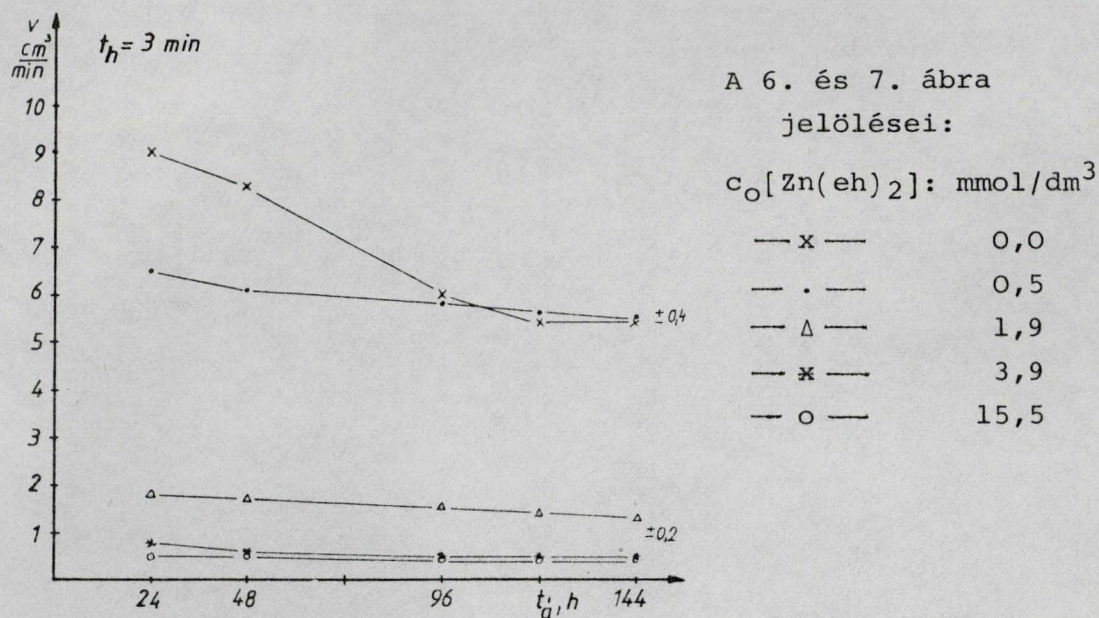
Megállapítható, hogy a 24 perces homogenizálással az ülepedési sebességek 24 órás állásidő, az üledéktérfogatok pedig 48 órás állásidő után már jelentősen nem változnak, még a nedvesítőszert nem tartalmazó szuszpenzióknál sem. A mérések pontossága $\pm 0,2$ cm³.

A TiO₂-szuszpenziók diszpergálása során jellegzetes viselkedést tapasztaltam. A homogenizálás után a toluolos fázis feletti részen, a kémcső falára a pigment feltapadt és függőleges érezettséget mutatott. A feltapadás adott szuszpenziótöménységnél a nedvesítőszertartalom növekedésével csökkent, a szuszpenziótöménység növekedésével viszont kifejezettebbé vált.

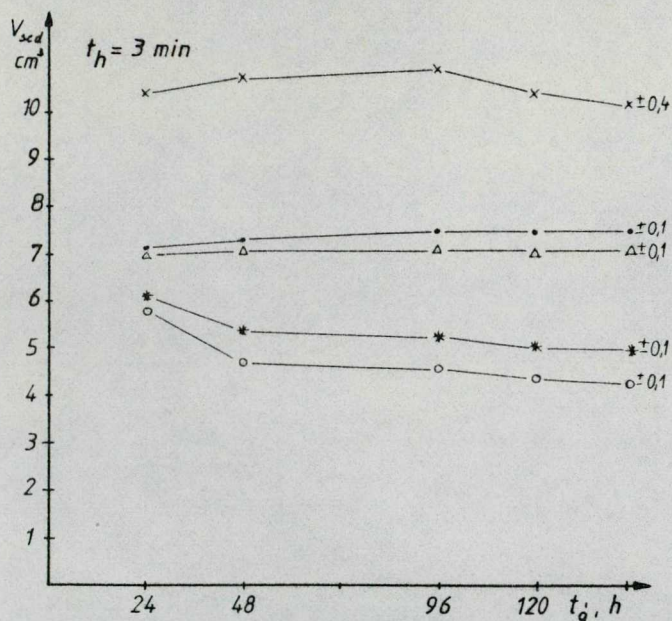


5. ábra. Különböző állásidőknél felvett ülepedési görbék

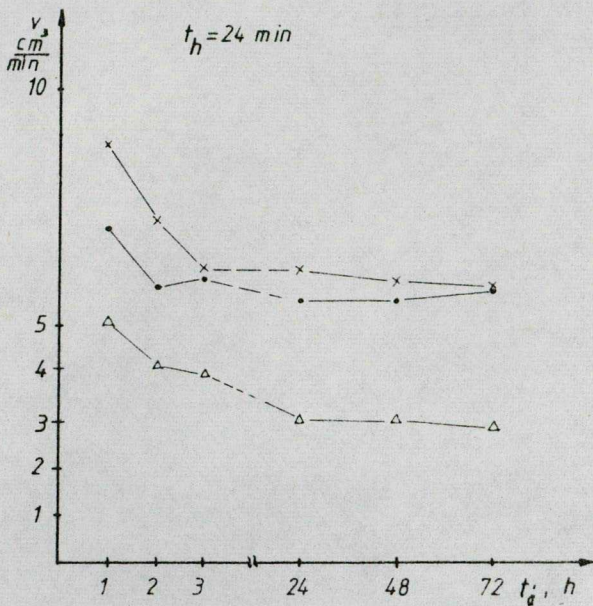
$t_{\bar{a}}$	[h]
— x —	24
— . —	48
— Δ —	96
— * —	120
— o —	144



6. ábra. Az ülepedési sebesség változása az állásidő függvényében, különböző $\text{Zn}(\text{eh})_2$ tartalmu, 10 %-os TiO_2 szuszpenzióknál



7. ábra. Az üledéktérfogat változása az állásidő függvényében különböző $\text{Zn}(\text{eh})_2$ tartalmu, 10 %-os TiO_2 szuszpenziókban

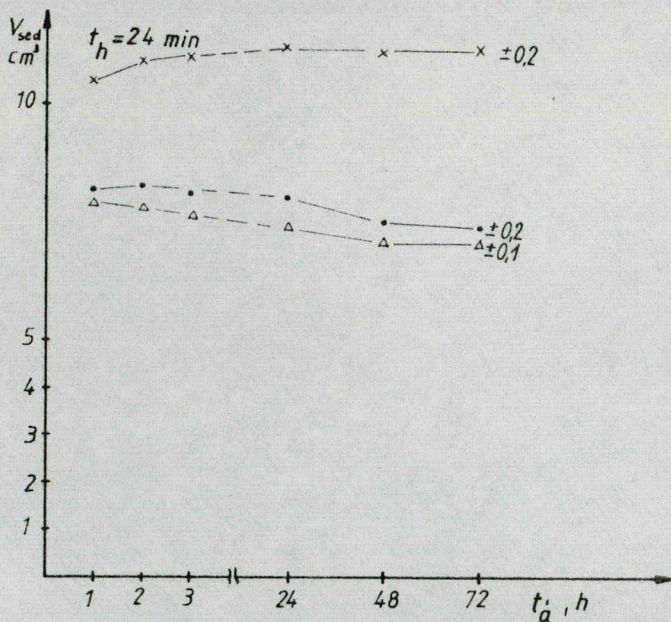


A 8. és 9. ábra
jelölései:

$c_0[\text{Zn}(\text{eh})_2]$: mmol/dm³

—x—	0,0
—•—	0,5
—Δ—	1,0

8. ábra. Az ülepedési sebesség változása az állásidő függvényében, különböző Zn(eh)₂ tartalmu, 10 %-os TiO₂ szuszpenzióknál



9. ábra. Az üledéktérfogat változása az állásidővel, különböző Zn(eh)₂ tartalmu, 10 %-os TiO₂ szuszpenziókban

Az előkísérletek alapján az adszorpciós és ülepedési vizsgálatokat összehangolva a méréseket a következőképpen végeztem: az adszorpciós előkísérleteknél leírt módon bemért szuszpenziókat 24 percig a kémcsövek egyenletes forgatásával homogenizáltam, majd 298 K hőmérsékletű termosztáló fürdőbe helyeztem. Az ülepedési görbéket 24 óra elteltével, 10 s-os forgatással történő felszuszpendálás után vettem fel. Az üledéktérfogatókat - további termosztálást alkalmazva - 48 órás állás után leolvastam, ezt követően a toluolos fázisból pipettával kivettem az analízishez szükséges aliquotokat és meghatároztam az oldatok egyensúlyi koncentrációját.

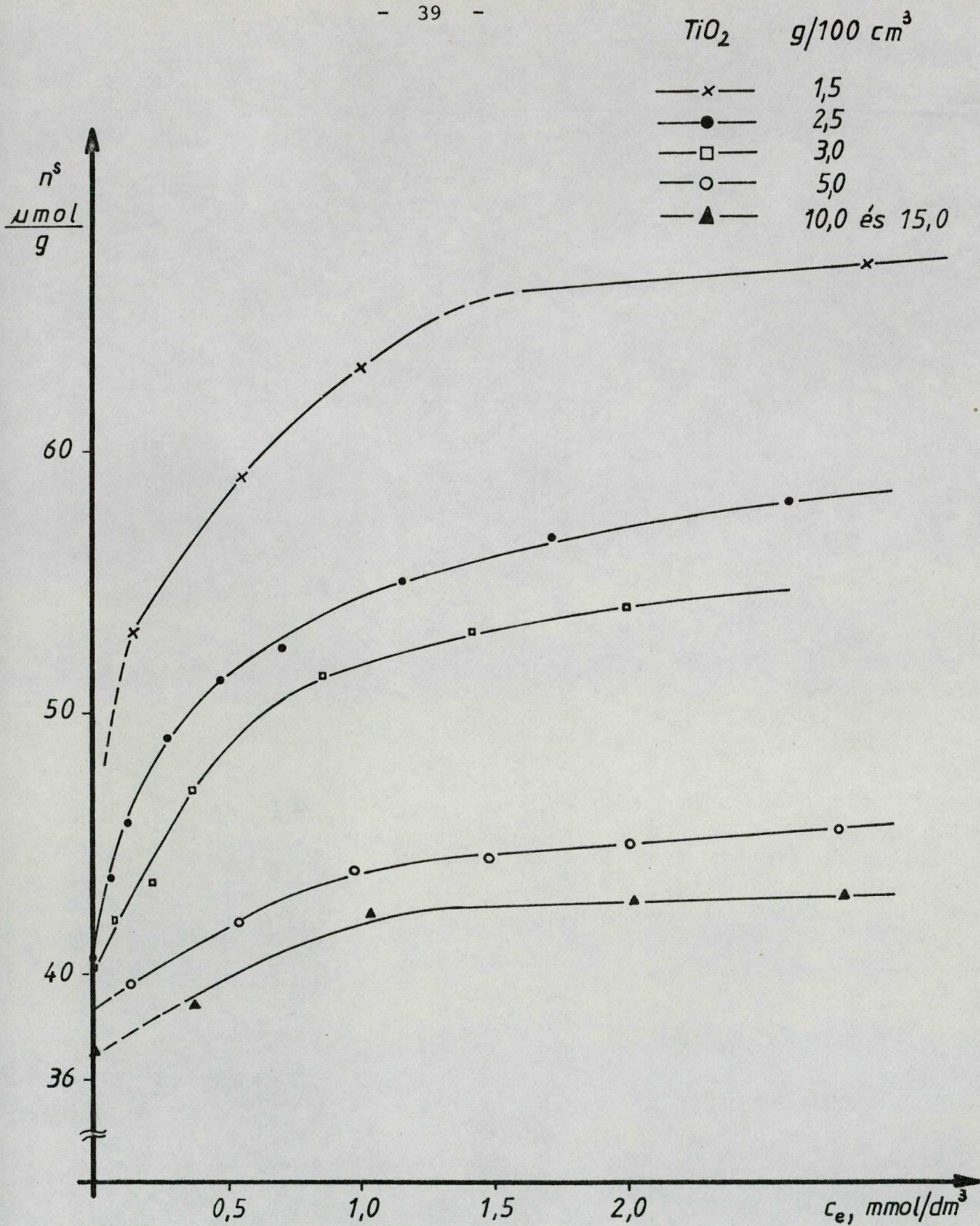
2.3. Kisérleti eredmények

2.3.1. Nedvesítőszer adszorpciójának vizsgálata

Az adszorpciós izotermák felvételéhez adott töménységű szuszpenzióban különböző kiindulási nedvesítőszerkoncentráció $/c_0, \text{mmoldm}^{-3}/$ esetén meghatároztam az egyensúlyi oldatok koncentrációit $/c_e, \text{mmoldm}^{-3}/$. A két koncentráció ismeretében számítottam a fajlagos adszorbeált mennyiséget $/n^s, \mu\text{molg}^{-1}/$.

A Zn-2- e t i l - h e x a n á t a d s z o r p c i ó j á t többféle szuszpenziótöménység esetén vizsgáltam, mégpedig 1,5; 2,5; 3; 5; 10 és 15 g $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$ szuszpenziótöménységű rendszerben. A mérési és számítási eredményeket a mellékletben az 1-6. számú táblázatok tartalmazzák. Az adszorpciós izotermák a 10. ábrán láthatók.

Az adszorpciós izotermák három különböző szakaszra oszthatók. Az első szakaszra jellemző, hogy a mérhető egyensúlyi koncentráció a toluolos fázisban nulla, tehát a pigmentfelületen gyakorlatilag a bemért nedvesítőszer teljes mennyisége adszorbeálódik. Ez a viselkedés kis



10. ábra. A Zn(eh)₂ adszorpciós izotermái

molekuláju adszorbtivum esetén az adszorbens és az adszorptivum közötti erős kölcsönhatásból következik /kemiszorpció/. Meg kell jegyezni, hogy a maximálisan kemiszorbeált mennyiség, ha nem is nagymértékben, de csökkent az adszorbens tömegének növekedésével. A kis szuszpenziótöménységek-nél ezt a pontot nem lehetett biztonságosan meghatározni, a rendkívül kicsiny kiindulási nedvesítőszerkoncentráció miatt. A kemiszorpció szakasz után következik az izotermán egy meredek, de már fiziszorpciónak minősíthető szakasz, majd a Langmuir-típusnál szokott telítési szakasz.

A különböző szuszpenziótöménységnél felvett izotermák telítési szakaszai közötti különbségek jól tükrözik az adszorbeált mennyiségnek az adszorbens tömegétől való függését /K r o e k e r hatás/, amit az előkísérletek során is kimértem.

Az adszorpció izotermáknak a kemiszorpció szakaszt követő része linearizálható. A linearizált izotermák a 11. ábrán láthatók. Ezek két különböző iránytangensű, tehát különböző b állandóju szakaszt mutatnak. Ebből arra lehet következtetni, hogy a fiziszorpció kialakulásában is kétféle kötéseenergia játszik szerepet. Az extrapolációval az iránytangenseknek megfelelően kétféle tengelymetszet adódik.

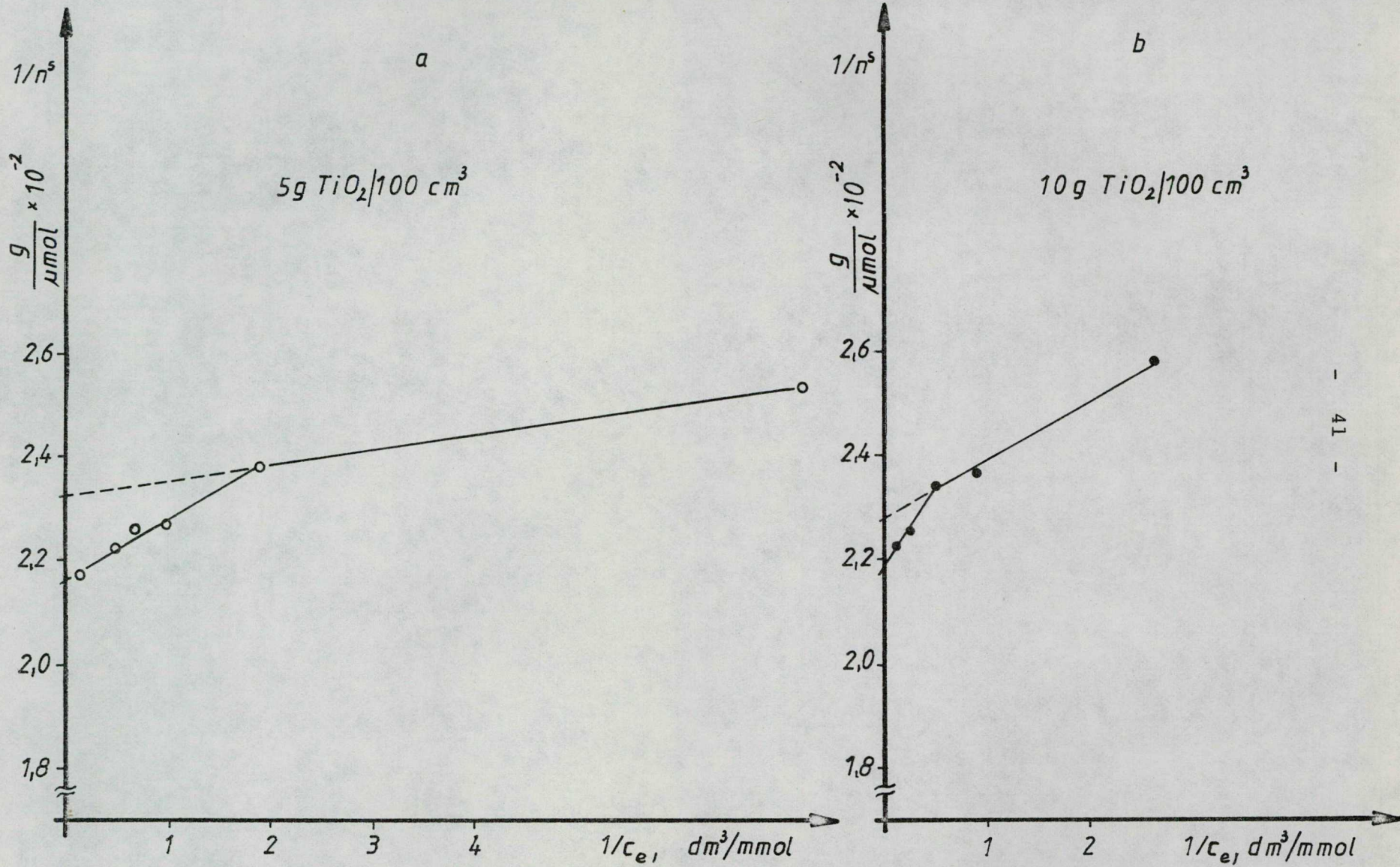
Az adszorpció izotermáknak tehát összesen három jellegzetes telítési értéke /adszorpció kapacitása/ adható meg:

$n_{m_k}^S$ - kemiszorpció telítettség;

$n_{m_1}^S$ - nagyobb energiájú fiziszorpció telítettség és

$n_{m_2}^S$ - kisebb energiájú fiziszorpció telítettség.

Az extrapoláció eredményeit, illetve a jellemző adszorpció kapacitásokat, valamint az ebből számított kemiszorpció A_{m_k} /illetve az összes adszorbeált mennyiségből nyert A_m / molekula felületigényt a 7. táblázatban foglaltam össze /lásd a mellékletben/.



11. ábra. A Zn(eh)₂ linearizált adszorpciós izotermái

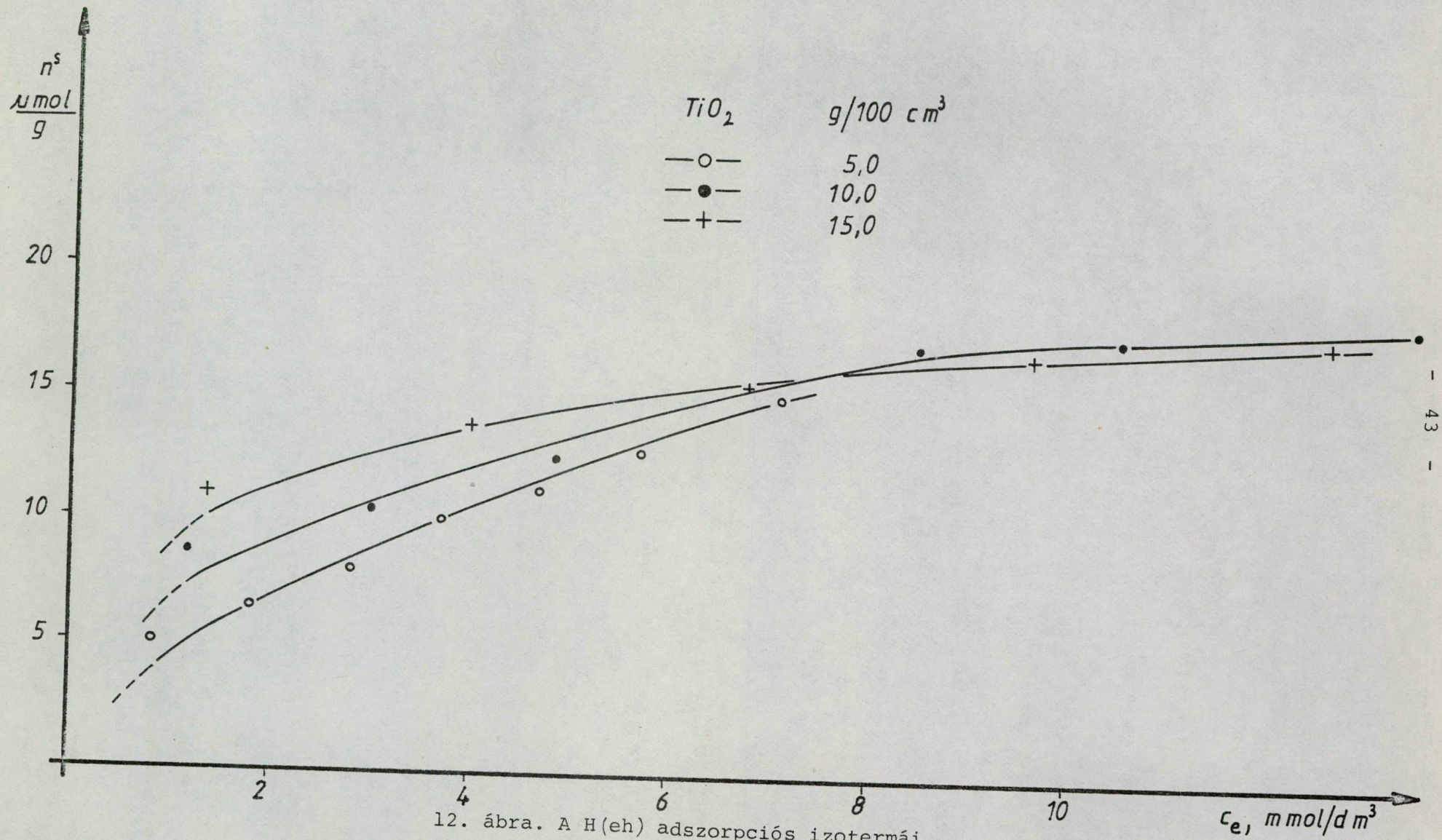
A 2 - e t i l - h e x á n s a v a d s z o r p c i -
ó j á t 5; 10 és 15 g $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$ töménységű rendszerek-
ben határoztam meg. A mérési és számítási eredményeket a
melléklet 8., 9. és 10. táblázatában foglaltam össze. Az
adszorpciós izotermákat a 12. ábrán mutatom be. A görbék
menetéből következtethető, hogy a $H(eh)$ a titán-dioxid
felületén csak fizikai erővel kötődik. Az adszorbeált
mennyiségnek az adszorbens tömegétől való függésére nem
kaptam jellemző változást. Ez azzal is összefüggésbe hoz-
ható, hogy a vizsgált szuszpenziókoncentrációknál már nem
változik jelentősen az adszorbeált mennyiség az adszorbens
tömegével.

Az izotermák linearizálhatók. A linearizált izoter-
mák a 13. és 14. ábrán láthatók. Itt is jelentkezik egy
iránytangens váltás. A $H(eh)$ adszorpciójára két jelleg-
zetes telítési érték adható meg az extrapolációval nyert
tengelymetszetekből:

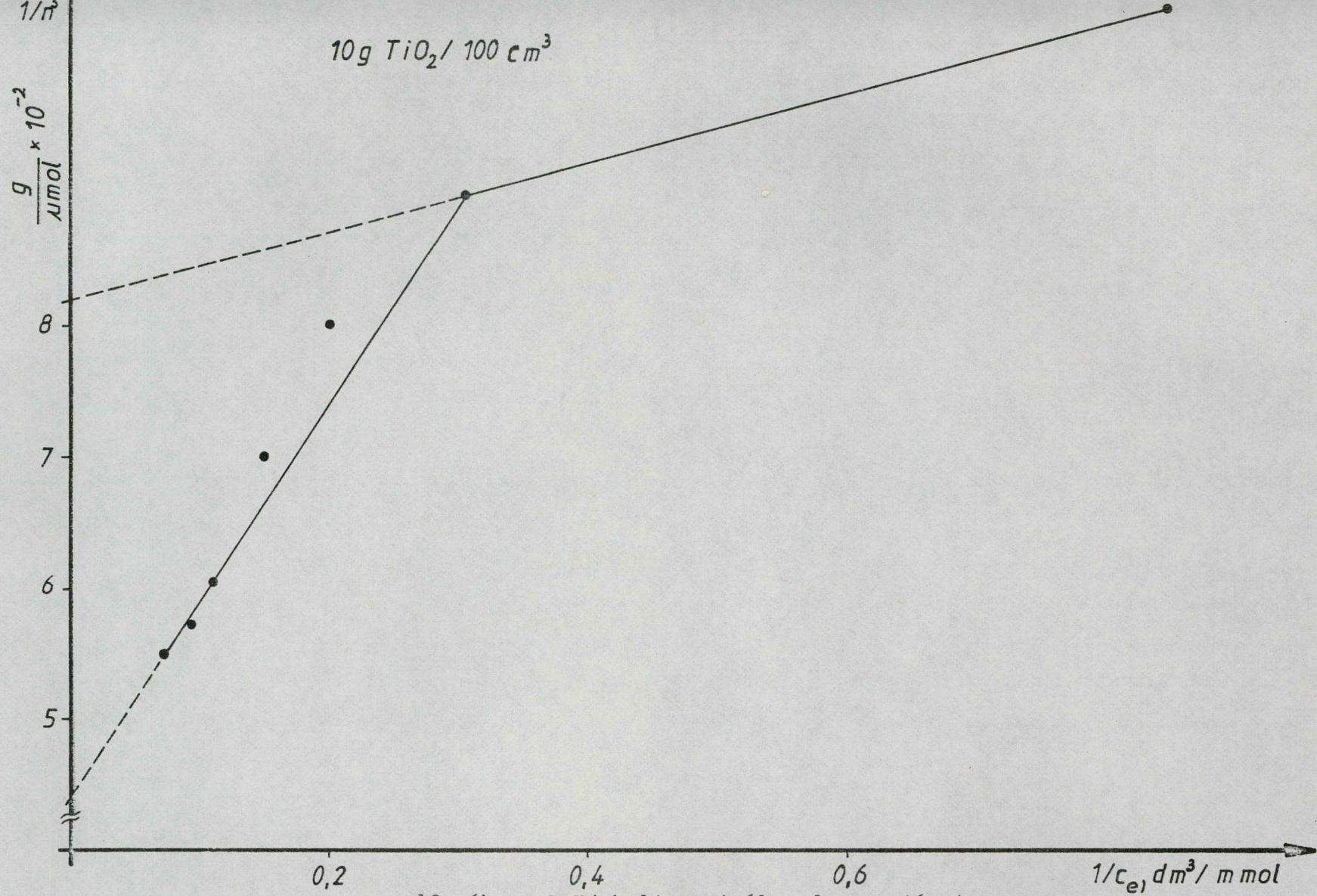
$n_{m_1}^S$ - az erősebb kötéssel létrejövő, ill.

$n_{m_2}^S$ - a gyengébb kötéssel létrejövő fiziszorpciónak
megfelelő adszorpciós kapacitás.

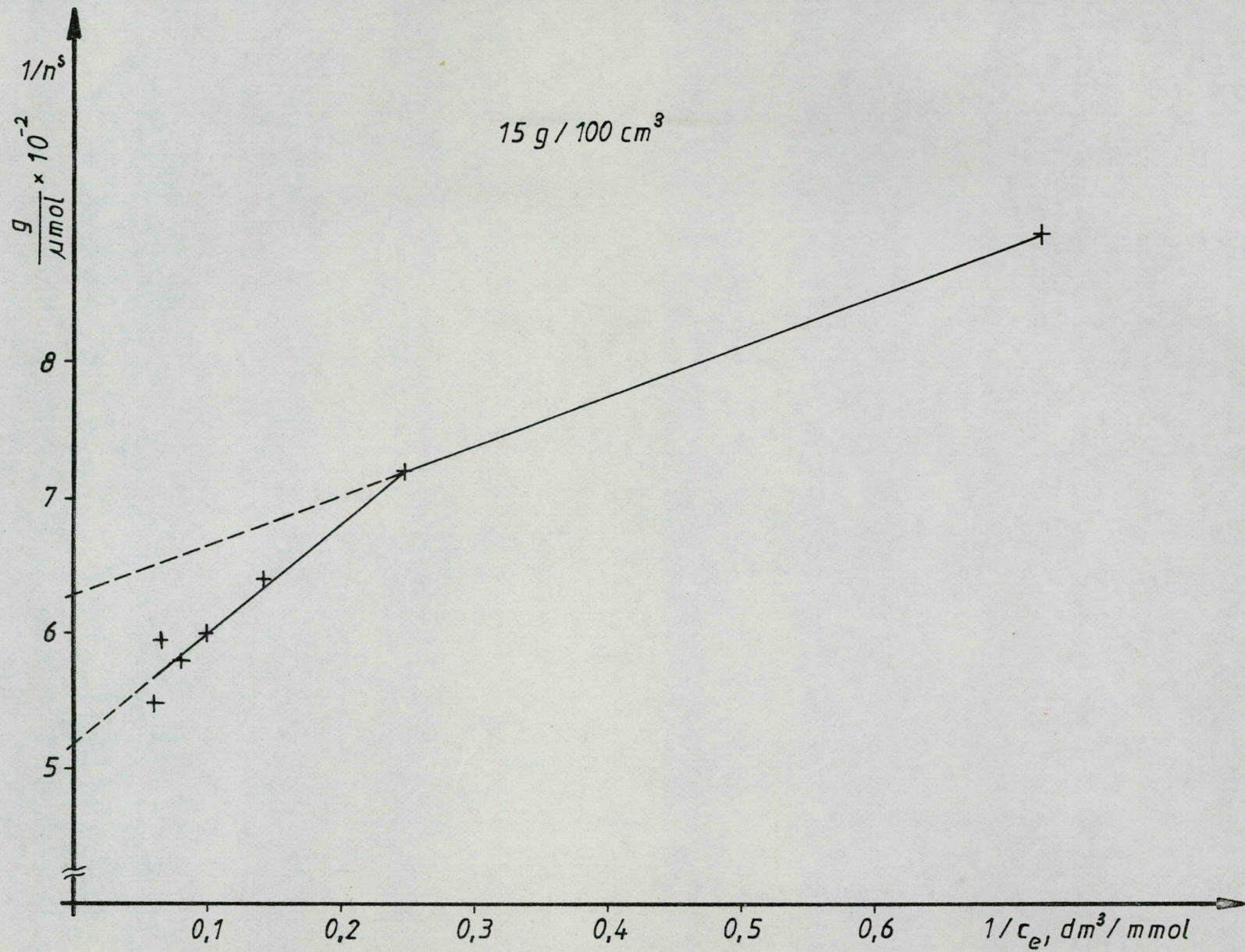
A fajlagos felület ismeretében szintén kiszámítottam az
egy molekula által elfoglalt felületet. Az extrapoláció
és a számítás eredményeit a 11. táblázat tartalmazza
/lásd a mellékletben/.



12. ábra. A H(eh) adszorpciós izotermái



13. ábra. A H(eh) linearizált adszorpciós izotermaja



14. ábra. A H(eh)linearizált adszorpciós izotermája

2.3.2. Az ülepedési sajátságok vizsgálata

Az ülepedési vizsgálatok során a különböző töménységű szuszpenziókban felvettem az ülepedési görbékét, mértem az üledéktérfogatókat a $Zn(eh)_2$, illetve a $H(eh)$ koncentrációjának függvényében.

Az 1,5 %-os, különböző adszorbeált $Zn(eh)_2$ -t tartalmazó titán-dioxid rendszerek ülepedési görbéi a mellékletben a 15. ábrán láthatók. Az ülepedésre jellemző, hogy a kis töménységű szuszpenziók diffúz eloszlásának következtében a határfelület nem érzékelhető. Bizonyos idő után megjelenik a kémcső alján egy aggregáltabb rész, amelyhez "hőesésszerűen" ülepednek ki a toluolos fázisban maradt kisebb részecskék. A teljes üledék az ülepedési görbék könyökpontjaiban jelenik meg éles határfelülettel, amely ezután már csak lassan tömörödik. A könyökpontok megjelenése a $Zn(eh)_2$ adszorpciójának növekedésével a kisebb térfogatók és a hosszabb ülepedési idők felé tolódik el, vagyis a rendszerek egyre diffuzabbak lesznek.

Az ülepedési görbék kisebb nedvesítőszer-koncentrációknál lineáris szakasszal indulnak, I típusúak, a nagyobb adszorbeált mennyiségeknél jelleget váltanak.

Az ülepedési sebesség a könyökpontokhoz huzott lineáris szakasz meredekségével jellemezhető.

A számított ülepedési sebességeket és az üledéktérfogatókat a 12.sz. táblázat tartalmazza a nedvesítőszer kiindulási koncentrációja és az adszorbeált mennyiség feltüntetésével.

Az ülepedési görbékből, ill. a táblázat adataiból látható, hogy az ülepedési sebesség és az üledéktérfogató a nedvesítőszer koncentrációjának, ill az adszorbeált mennyiségnek a növekedésével csökken.

1,5 %-os TiO₂ szuszpenziók ülepedési adatai,
Zn(eh)₂ jelenlétében

12. táblázat

A nedvesítőszer mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c _o [mmol/dm ³]	n ^s [μmol/g]	V _{sed} [cm ³]	[cm ³ /g]	v [cm ³ /s]
0,00	0	1,8	6,0	0,500
0,49	33	1,6	5,3	0,097
0,73	49	1,5	5,0	0,048
0,98	53	1,4	4,7	0,032
1,95	63	1,2	4,0	0,025
3,90	67	1,2	4,0	0,022

A 2,5 %-os és 3 %-os TiO₂ szuszpenziók ülepedési görbét különböző mennyiségű adszorbeált cink-oktoát esetén a mellékletben a 16. és 17. ábra mutatja. A két közeleső koncentrációju rendszer ülepedése hasonló. A diszperzió diffúz eloszlású, a határfelület azonban hamarosan láthatóvá válik és egyre élesebb lesz. A toluolos fázis ugyanakkor opálos marad, és az alul megjelenő aggregáltabb rész, valamint a "hóésszerű" ülepedés kismértékben még itt is jellemző. A Zn(eh)₂ mennyiségének növelésével a diffúz jelleg nő, és egyre hosszabb idő szükséges az éles határfelület megjelenéséhez.

A görbék kisebb adszorbeált mennyiségeknél lineáris szakasszal indulnak, majd hirtelen jellegváltás következik be. A nagyobb adszorbeált mennyiségnél egyre lassabb az ülepedés, és a görbék egyre kisebb meredekségűek.

Itt jegyzem meg, hogy mindegyik rendszernél nagyon jellegzetesek az első fiziszorbeált mennyiséghez tartozó ülepedési görbék. Ezeket mindig x-gal jelöltem.

A mért üledéktérfogatokat és a számított ülepedési sebességeket a 13. és 14. táblázatban foglaltam össze.

2,5 %-os TiO₂ szuszpenziók ülepedési adatai,
Zn(eh)₂ jelenlétében

13. táblázat

A nedvesítőszersz mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_0 [mmol/dm ³]	n^S [μmol/g]	V_{sed} [cm ³] [cm ³ /g]		v [cm ³ /s]
0,00	0	2,7	5,4	0,450
0,25	10	2,3	4,6	0,200
0,51	20	2,4	4,8	0,110
1,01	41	2,1	4,0	0,038
1,16	44	2,0	4,0	0,025
1,27	46	1,8	3,6	0,023
1,52	49	1,6	3,2	0,021
1,80	51	1,6	3,2	0,019
2,00	53	1,6	3,2	0,019
2,50	55	1,6	3,2	0,019
3,00	56	1,3	2,6	0,020

3 %-os TiO₂ szuszpenziók ülepedési adatai

Zn(eh)₂ jelenlétében

14. táblázat

A nedvesítőszersz mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_0 [mmol/dm ³]	n^S [μmol/g]	V_{sed} [cm ³] [cm ³ /g]		v [cm ³ /s]
0,00	0	3,5	5,8	0,430
0,30	10	2,8	4,7	0,152
0,60	20	2,7	4,5	0,090
0,91	30	2,6	4,3	0,067
1,21	40	2,4	4,0	0,033
1,36	42	2,2	3,3	0,027
1,51	44	2,0	3,3	0,023
1,81	47	1,9	3,2	0,020
2,41	51	1,8	3,0	0,020
2,71	52	2,1	3,5	0,022

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az ülepedési sebesség és az üledéktérfogat a nedvesítőszer adszorpciójának növekedésével csökken és a kemisorpciós szakasz befejeződésével ugrásszerűen változik.

Az 5 %-os, $Zn(eh)_2$ -t tartalmazó rendszerek ülepedési görbéi a melléklet 18. ábráján láthatók.

A közepes szuszpenziótöménységű rendszerekre jellemző, hogy már éles határfelülettel ülepednek, a toluolos fázis egészen kismértékben opálos. A kettős diffúz ülepedés megszűnik. Az opálosság a $Zn(eh)_2$ beméréssel növekszik, és a határfelület a nagyobb nedvesítőszer-koncentrációnál kissé diffúzvá válik. Az ülepedési görbék jellegváltása a kemisorpciós határnál a 2,5- és 3 %-os szuszpenziókhoz hasonlóan ugrásszerű.

Az ülepedési sebesség és üledéktérfogat változását a $Zn(eh)_2$ beméréssel, illetve az adszorbeált mennyiséggel a 15. táblázat tartalmazza /amely az eddigi mérésekkel azonos jellegű/.

5 %-os TiO_2 szuszpenziók ülepedési adatai
 $Zn(eh)_2$ jelenlétében

15. táblázat

A nedvesítőszer mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_0 [mmol/dm ³]	n^s [μmol/g]	V_{sed} [cm ³]	V_{sed} [cm ³ /g]	v [cm ³ /s]
0,00	0	5,5	5,5	0,317
0,53	11	4,1	4,1	0,107
1,05	21	4,3	4,3	0,050
2,11	39	3,7	3,7	0,023
2,63	42	3,3	3,3	0,016
3,16	44	3,0	3,0	0,011
3,69	45	3,1	3,1	0,011
4,22	45	3,1	3,1	0,011
8,43	46	2,9	2,9	0,013

A 10 %-os és 15 %-os diszperziók a töményebb rendszereket képviselik. Ülepedésük lassu és éles határfelülettel történik. A közepes $Zn(eh)_2$ koncentrációknál a toluolos fázis kissé opálos, de nagyobb koncentrációknál ismét kitisztul. Az ülepedési görbéket a mellékletben a 19. és 20. ábra mutatja.

A 10 %-os szuszpenziókra jellemző, hogy a szerkezetképzés /II. típusu görbe/ már egész kis $Zn(eh)_2$ koncentrációknál jelentkezik, a közepes adszorbeált mennyiségeknél a görbék ellaposodnak, majd a III-as típusba mennek át, lassan zsugorodó, gyakorlatilag koherens rendszerek keletkeznek.

A 15 %-os szuszpenziók már egészen lassan tömörödnek, a fiziszorpciós szakasz kezdetén a görbe Salakot vesz fel, nagyobb adszorbeált mennyiségeknél pedig egészen kis sebességű ülepedés jellemző. A mért üledéktérfogatokat és számított ülepedési sebességeket az előzőekhez hasonló módon a 16. és 17. táblázat foglalja össze.

10 %-os TiO_2 szuszpenziók ülepedési adatai,
 $Zn(eh)_2$ jelenlétében

16. táblázat

A nedvesítőszer mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_o [mmol/dm ³]	n^s [μmol/g]	V_{sed} [cm ³] [cm ³ /g]		v [cm ³ /s]
0,00	0	11,0	5,5	0,107
1,06	11	7,8	3,9	0,053
2,12	21	7,6	3,8	0,027
3,18	32	7,4	3,7	0,020
4,25	39	6,7	3,4	0,015
5,31	42	6,5	3,3	0,012
6,37	43	6,1	3,1	0,011
8,49	44	5,8	2,9	0,008
12,74	45	5,8	2,9	0,007



15 %-os TiO_2 szuszpenziók ülepedési adatai

$\text{Zn}(\text{eh})_2$ jelenlétében

17. táblázat

A nedvesítőszer mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_0 [mmol/dm ³]	n^S [μmol/g]	V_{sed} [cm ³][cm ³ /g]		v [cm ³ /s]
0,00	0	14,2	4,7	0,053
1,95	13	10,2	3,4	0,013
3,90	26	10,0	3,3	0,010
7,81	42	9,5	3,2	0,008
15,60	44	8,8	3,0	0,003
20,50	45	8,5	2,8	0,003

Több esetben, főleg kis és közepes szuszpenziótöménységnél tapasztaltam, hogy a nagy $\text{Zn}(\text{eh})_2$ koncentrációknál az ülepedési sebesség kismértékben növekszik. Bár további nedvesítőszer koncentrációknál méréseket nem végeztem, az ülepedési sebesség lapos minimum szerinti változása valószínűsíthető.

A különböző szuszpenziótöménységnél végzett vizsgálatok során mindig mértem a nedvesítőszer nélküli, tiszta szuszpenziók ülepedését is. Az ezeknek megfelelő ülepedési görbék a megfelelő töménységű rendszerek első görbéi, amelyeket mindig vastagabb vonal jelöl.

A nedvesítőszerrel nem tartalmazó szuszpenziók ülepedése teljesen eltér a nedvesítőszer tartalmú rendszerekétől. A kis szuszpenziókoncentrációknál /1,5; 2,5 és 3 %/ az ülepedés rendkívül gyors, nagy, pelyhes aggregátumok "zuhannak le" a felszuszpendálás után. A toluolos fázis teljesen tiszta.

Az 5 %-os szuszpenzió már mérhető sebességgel, éles határfelülettel ülepszik, a nagy aggregátumok "turós" üledékké állnak össze. Az ülepedés fázisai, a cirkuláció, szűrés, tömörödés rendkívül jól követhetők.

A töményebb /10 és 15 %-os/ szuszpenziók ülepedése egyre rövidebb lineáris /üledései/ szakasszal indul és hosszú tömörödési szakasz jellemző. A határfelület éles, kissé zezugos. Az üledékek nagyok, lazák, könnyen fel-szuszpendálhatók.

A 2 - e t i l - h e x á n s a v jelenlétében az 5; 10 és 15 % töménységű rendszerek ülepedési sajátságait vizsgáltam.

Az 5 %-os szuszpenziók ülepedési görbéit az adszorbeált $H(eh)$ mennyiségének függvényében a mellékletben a 21. ábra mutatja. Az ülepedés 2-3 s-os lappangással indul, majd nagy meredekségű lineáris szaksszal folytatódik. A határfelület éles, a toluolos fázis egészen kicsit opálos. Az ülepedés során lejátszódó cirkulációs folyamatok jól érzékelhetők, különösen a nedvesítőszert nélküli, szinte "turós" jellegű, aggregált üledékben. A $H(eh)$ koncentrációjának növekedésével az üledék egyre finomabb, dezaggregáltabb, a cirkuláció és a folyadékki-szorítás egyre gátoltabb, az ülepedés lassul. A görbék menetében jellegváltás nem mutatkozik.

Az ülepedési sebességeket és az üledéktérfogatokat a $H(eh)$ bemérés, illetve az adszorbeált mennyiségek függvényében a 18. táblázat tartalmazza.

5 %-os TiO_2 szuszpenziók ülepedési adatai
 $H(eh)$ jelenlétében

18. táblázat

A nedvesítőszert mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_o [mmol/dm ³]	n^s [μmol/g]	V_{sed} [cm ³]	v_{sed} [cm ³ /g]	v [cm ³ /s]
0,00	0	5,6	5,6	0,360
1,05	5	4,8	4,8	0,240
2,10	6	4,4	4,4	0,210
4,20	10	4,3	4,3	0,151
5,25	11	4,3	4,3	0,142
6,31	13	4,0	4,0	0,140
7,88	15	4,1	4,1	0,123

A 10 és 15 %-os szuszpenziók ülepedési görbéit az adszorbeált H(eh) mennyiségének változásával a mellékletben a 22. és a 23. ábrán mutatom be. Az ülepedés mindkét rendszernél éles határfelülettel, 5-10 s-os lappangással indul. A toluolos fázis egészen kismértékben opálos. A kétféle töménységű szuszpenzió ülepedése a H(eh) hatására azonos módon változik, az ülepedés jellegváltása hasonló.

A nedvesítőszer nélküli rendszerekre hosszú tömörödési szakasz jellemző. A H(eh) hatására a görbék jellegét váltanak, viszonylag lapos S alakot mutatnak, egészen lassu ülepedéssel. Az adszorbeált nedvesítőszer mennyiségének emelkedésével hirtelen sebességnövekedés lép fel, S alakú, de jóval nagyobb meredekségű görbék jellemzők. Az adszorbeált mennyiség további növelésével az ülepedés ismét lassuló tendenciát mutat.

Az ülepedés jellemző adatait a 19. és 20. táblázatban foglaltam össze.

10 %-os TiO₂ szuszpenziók ülepedési adatai

H(eh) jelenlétében

19. táblázat

A nedvesítőszer mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_0 [mmol/dm ³]	n^s [μmol/g]	V_{sed} [cm ³][cm ³ /g]		v [cm ³ /s]
0,00	0	10,2	5,1	0,107
2,04	9	8,2	4,1	0,028
4,08	11	7,6	3,8	0,038
8,16	14	7,3	3,7	0,058
10,20	16	7,0	3,5	0,051
12,24	17	7,1	3,6	0,048
15,30	18	6,8	3,4	0,042

15 %-os TiO_2 szuszpenziók ülepedési adatai

H(eh) jelenlétében

20. táblázat

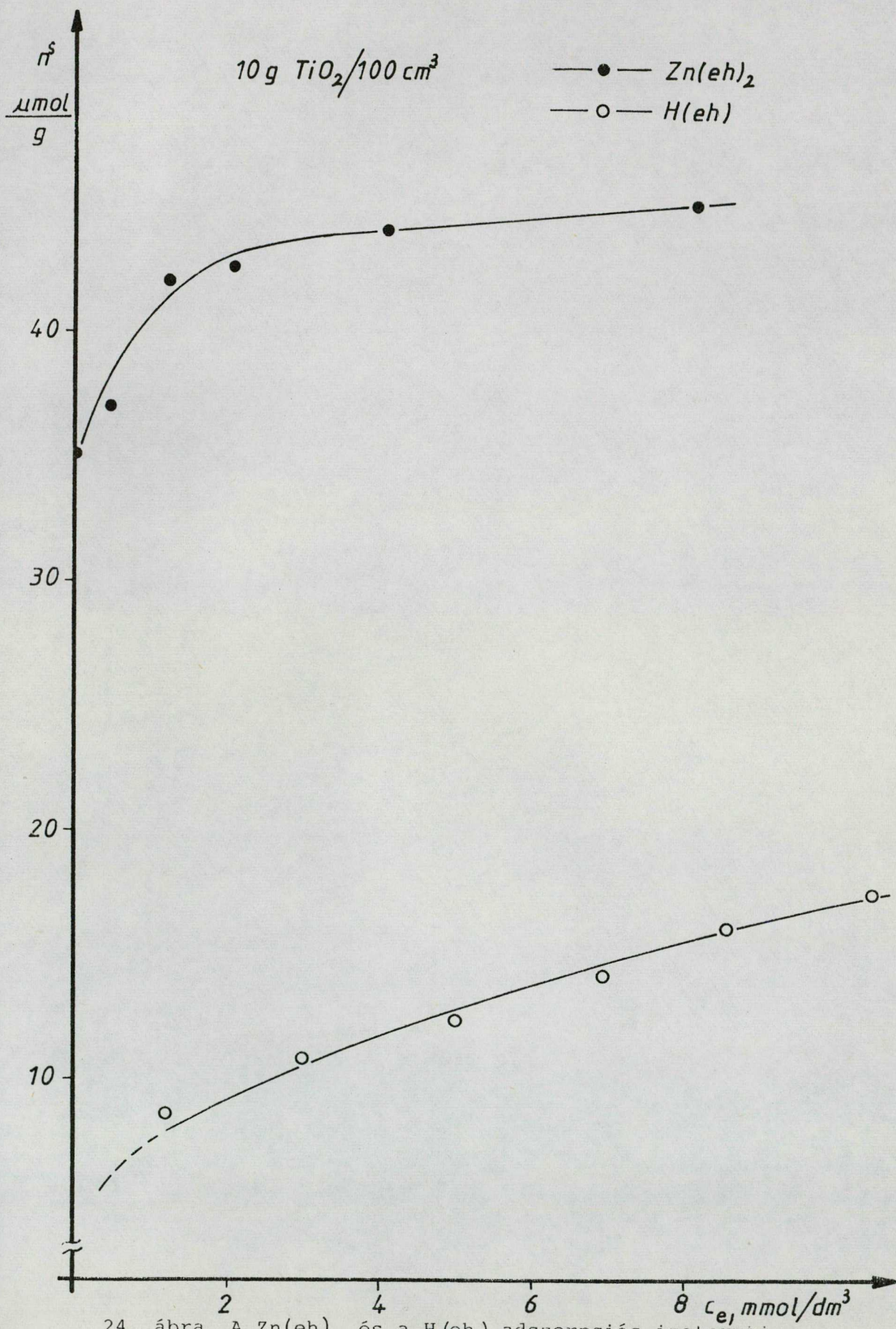
A nedvesítőszer mennyisége		Ülepedési sajátságok		
c_0 [mmol/dm ³]	n^s [μmol/g]	V_{sed} [cm ³] [cm ³ /g]		v [cm ³ /s]
0,00	0	14,1	4,7	0,040
3,06	11	9,8	3,3	0,013
6,12	14	9,1	3,0	0,023
12,24	16	8,8	2,9	0,027
15,30	17	8,6	2,8	0,025
22,95	18	8,4	2,8	0,020

3. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

3.1. A nedvesítőszerek adszorpciója

A Zn-2-etil-hexanát és a 2-etil-hexánsav adszorpciós izotermáinak összevetéséből megállapítható, hogy a karbonsav és sójának adszorpciója mennyiségben és jellegben is eltérő. Az eltérés illusztrálására a 24. ábrán együtt mutatom be a H[eh] és Zn[eh]₂ adszorpciós izotermáit 10 %-os TiO₂ szuszpenziók esetén. Míg a só nagyobb mennyiségben és kémiai kötőerőkkel is adszorbeálódik, addig a karbonsav kisebb mennyiségben és csak fizikai erőkkel kötődik a TiO₂ felületen.

Ez a kísérleti eredmény számos, eddigi eredménnyel összhangban van: S z á n t ó és munkatársai [25, 26] sztearinsavnak és sztearátoknak Fe₂O₃-on, metakrilsavnak és metakrilátoknak Al₃O₃-on, valamint E r m a n [33] olajsavnak és oleátoknak TiO₂-on történő adszorpciójára vonatkozóan megállapították, hogy a savak mindig kisebb mennyiségben kötődnek, mint a megfelelő sók. E r m a n [33] azt találta, hogy a TiO₂-on toluolos közegben a cink-oleát és kobalt-naftenát csaknem teljesen kémiai erőkkel adszorbeálódik. S k a l s k y [36] és M a t s u i [37] különböző fém-naftenátoknak TiO₂-on bekövetkező adszorpciójára vonatkozóan megállapították, hogy a kötődés részben kémiai, részben fizikai erőkkel történik. E r m a n [33] sztearin- és olajsav, T r o f i m o v [35] kapril-, laurin- és sztearinsav, O t t e w i l l [34] telített és telítetlen karbonsavak kölcsönhatására TiO₂-on a kismértékű kemoszorpciót és a nagyobb mértékű fizisoszorpciót találták jellemzőnek.



24. ábra. A Zn(eh)_2 és a H(eh) adszorpciós izotermái

Abból a tényből, hogy a H[eh] fiziszorpciót, a Zn-só pedig kemiszorpciót is mutat, arra lehet következtetni, hogy a kemiszorpciós kölcsönhatás a Zn^{2+} -ion jelenlétével függ össze.

A nedvesítőszerek adszorpcióját nagymértékben meghatározzák a pigmentfelület- és az adszorbeálódó molekulák tulajdonságai. Ezért az adszorpció további jellemzéséhez ezen tényezők szerepét kell megvizsgálni.

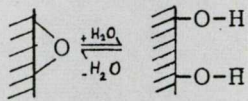
Az R-KB-2 típusu titán-dioxid ZnO-dal stabilizált, Al_2O_3 -dal és SiO_2 -dal felületkezelt pigment. N_2 adszorpcióval mért fajlagos felülete - $a^S = 10,2 \text{ m}^2/\text{g}$ - jól egyezik az irodalmi adatokkal [12,40,28], különösen a H e l l w i g [16] által megadott fajlagos felületekkel. A szerző megállapítja és számszerűen meg is adja, hogyha a titán-dioxid felületét szilícium- és alumíniumvegyületekkel utókezelik, az adszorpciós helyek a pigment felületén megváltoznak és a fajlagos felület megnövekszik. J e r m i l o v [15] és G u z a i r o v a [17] is megállapítja, hogy a szerves vegyületekkel történő utókezeléssel a TiO_2 fajlagos felülete és a hidroxil-csoportok száma megnő.

P a r f i t t [13] szerint a titán-dioxid felületén izolált OH-csoportok, illetve hidrogénhidakkal molekulárisan kötött víz található, amelynek kisebb része igen erős kötésekkel blokkolja a felület egy részét. Utóbbi eltávolítására legalább 473 K-re való hevítés szükséges.

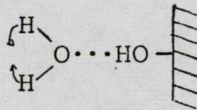
A kémiaailag kötött, izolált hidroxil-csoportok kationos, Lewis-sav jellegűek.

J o p p i e n [14] a víz- és acetón molekulák kötődésére titán-dioxid felületen az alábbi lehetőségeket mutatja be:

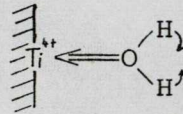
H₂O adszorpció



a/ kemisorpció
kötés

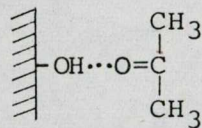


b/ H-hid
kötés

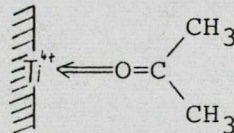


c/ koordinatív
kötés

Acetón adszorpció



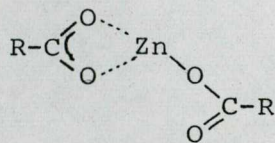
a/ H-hid kötés



b/ koordinatív kötés

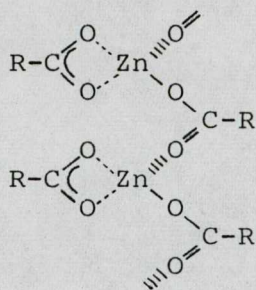
A fenti megfontolásokból az a következtetés vonható le, hogy a titán-dioxid felületen a fiziszorpció a C=O karbonil-csoportot tartalmazó adszorptívum molekula esetén kétféle kötéserőséggel valósulhat meg: erősebb koordinatív kötéssel és kisebb kötéserőséggű hidrogén-hiddal.

A Zn-2-etil-hexanát szerkezetét részletesen tanulmányozta B e r k e s i [63]. Vizsgálatai alapján a Zn(eh)₂ szerkezetét első közelítésben az alábbiakban adja meg:



Eszerint a Zn²⁺-kation koordinációs szférájában csak három oxigénatom van. Mivel a cinkvegyületekben a négyes

koordináció a leggyakoribb, feltételezhető, hogy a karboxilát csoport karbonil-típusú oxigénje is beletartozik legalább egy cinkion koordinációs szférájába. Ennek alapján időátlagban az alábbi szerkezetet feltételezi:



A $Zn(eh)_2$ -ra számított felületigény alapján $/A_{m_k} = 0,45 \text{ nm}^2, A_m = 0,36 \text{ nm}^2/$ az adszorpciós folyamatokban az első szerkezet jelenléte valószínűsíthető. Az értékek ugyanis jó egyezést mutatnak az olajsavnak két ponton történő kötődés esetén kapott $A_m = 0,48 \text{ nm}^2$ felületigényével, amelyet *O t t e w i l l* és *T i f f a n y* [34] adott meg. *E r d e y - G r u z* [64] szerint pedig az olajsavra talált $0,46 \text{ nm}^2$ felületigény azt jelenti, hogy a molekula "kétágu" elrendeződést vesz fel az adszorpció során. Ennek alapján a $Zn(eh)_2$ alkiláncának hosszát és szerkezetét figyelembe véve elfogadható az a feltételezés, hogy a molekula a TiO_2 felületén "kétágu" elrendeződésű. Az első szerkezettel tehát jól értelmezhető a $Zn(eh)_2$ molekula felületigénye, valamint a cink-ion adszorpciós aktivitása is, amely a négyes koordinációra való törekvéssel függ össze.

A titán-dioxid felületi sajátosságainak és a $Zn(eh)_2$ molekulaszervezetének alapján az adszorpciónál mutatkozó háromféle kötéstípus kialakulására a következő feltételezést tehetjük:

- *k e m i s z o r p c i ó s* kötés a felület ionosan aktív helyeihez való kötődést jelenti, amely a Zn^{2+} -ionok jelenlétével függ össze.

- e r ő s e b b f i z i s z o r p c i ó s kötések alakulnak ki az adszorptívum karbonil-csoportjának és a felület aktív helyeinek koordinációs kötésével.

- g y e n g é b b f i z i s z o r p c i ó s kötések jönnek létre az adszorptívum karbonil csoportjának és a felület OH-csoportjainak hidrogénhid kötéseivel.

A 2 - e t i l - h e x á n s a v kétféle erősségű fiziszorpciós kötése a karbonil-csoportnak a TiO_2 felületeken az előzőekben tárgyalt megfontolások alapján kialakítható koordinációs, illetve hidrogénhid kölcsönhatások eredményeként értelmezhető. Az első fiziszorpciós szakaszra igen nagy felületigények $/A_{m_k} = 1,5 \text{ nm}^2/$ adódtak. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az erősebb koordinatív kötéspontok száma igen csekély. Az összes adszorbeált mennyiség figyelembevételével számolt felületigény $/A_m = 0,75 \text{ nm}^2$ körüli érték/ alapján feltételezhető, hogy a karbonsav molekulák a felülettel párhuzamos elrendeződésben, "elfekszenek" a felületen.

3.2. A nedvesítőszerek hatása a szuszpenziók ülepedési sajátságaira

Az ü l e p e d é s i g ö r b é k értékeléséből felvilágosítást nyerhetünk arra vonatkozóan, hogy adott töménységű szuszpenzió esetén a nedvesítőszert milyen hatást gyakorol a szerkezetképzésre. Az ülepedési görbék típusai ugyanis M i c h a e l s és B o l g e r [59] szerint jellegzetes szerkezetű szuszpenziókat reprezentálnak.

A legkisebb töménységű 1,5 %-os TiO_2 szuszpenziókra $Zn(eh)_2$ jelenlétében a diffúz jelleg és az "alulról-felülről" történő ülepedés a legjellemzőbb. Ilyen típusu ülepedést figyelt meg R. W o l f [47] egyes szuszpenzióknál közepes polaritású folyadékban. S z á n t ó és munkatársai [60] a diffúz jellegű ülepedést a nagy liofilitással

és a szerkezet összeomlásával értelmezi. A görbék lényegében I típusúak, a gyorsan kialakult aggregátum-részecskék önálló ülepedését jelezve. A nagyobb adszorbeált nedvesítőszermennyiségeknél már megjelenik egy rövid látens periódus, amely kisebb mértékű szerkezetképzésre utal.

A 2,5%-os és 3 %-os TiO_2 szuszpenziókra kisebb mértékben ugyan, de még jellemző az "alulról-felülről" történő ülepedés és az ülepedés kezdeti időpontjában a diffúz jelleg. Nagyon szembetűnő az ülepedési görbék jellegváltása az adszorbeált mennyiség közepes értékénél. Ez a kemiszorpciós szakasz vége, amelynél nagyfokú sebességcsökkenés lép fel és a görbék S alakja a legkifejezettebb. Ez a növekvő liofilitással közepes adhézió kialakulására utal. Nagyobb adszorbeált mennyiségeknél igen lassan ülepedő, lapos S alakú görbék jellemzők, ami a szemikohereus szerkezet megjelenését bizonyítja.

Az alábbi megállapítások jellemzők az 5 %-os TiO_2 szuszpenziókra is, azzal a megjegyzéssel, hogy a szuszpenziók kezdettől fogva éles határfelülettel ülepednek, legfeljebb a toluolos fázis kisebb opálosságot mutat növekvő liofilitásnál.

A 10 %-os szuszpenzióknál már egészen kis nedvesítőszert koncentrációknál megjelennek az inflexiós ponttal rendelkező, jellegzetesen szerkezetképzést mutató görbék. A nagyobb adszorbeált mennyiségeknél már a szemikohereus szerkezet jellemző.

A 15 %-os szuszpenziók jelleggörbéi alapján az állapítható meg, hogy a nedvesítőszert nélküli nagy adhézióju rendszer is lassu tömörödést mutat. A nedvesítőszert tartalmazó szuszpenziók pedig teljesen a III. görbetípus szerint ülepedő, gyakorlatilag koherens rendszerek. A kemiszorpciós határ után itt is megjelenik egy lapos S alakú görbe, ami a szerkezet fellazulását bizonyítja.

A szuszpenziók szerkezetképzése szempontjából két hatás, mégpedig a nedvesítőszert-, illetve a szuszpenziótöménység

okozta szerkezetképző hatás érvényesülését követhetjük.

A kisebb szuszpenziótöménységeknél a kemiszorpciós határnál nagyon jellemző módon jelentkező szerkezetképzés S z á n t ó és munkatársainak [54, 60] kísérleti eredményei alapján az alábbiak szerint értelmezhető: az apoláros közegben lévő részecskék felületaktív anyag nélkül a nagy adhéziós erőknek megfelelően durván koalulált állapotban vannak. Az aggregátumok durva pórusu térhálót képezve gyorsan ülepednek. A felületaktív anyag a pigmentfelület fokozott borításával növeli a részecske és a közeg közötti folyamatos átmenetet, illetve csökkenti a részecskék között ható adhéziós erőket, így dezaggregáló hatást fejt ki. A dezaggregációval azonban nő a térfogategységben lévő elemek száma, ami a részecskék összekapcsolódásához, szerkezetképződéséhez vezet. A nedvesítőszert adszorpciójának további növekedésével az adhézió, tehát a részecskék közötti kötéspontok erőssége tovább csökken, a kötéspontok száma viszont rohamosan növekszik a dezaggregáció következtében. Ezért a szuszpenziókban szemikoherens struktúra jön létre.

A töményebb szuszpenziókban az tapasztalható, hogy a görbék S alakja, tehát a közepes adhézióknak és erősödő liofilitásnak megfelelő szerkezetképzés kisebb nedvesítőszert koncentrációnál jelentkezik. Az adszorbeált nedvesítőszert nagyobb mennyiségeinél pedig kvázikoherens rendszerek keletkeznek. S z á n t ó, H o r k a y, C z a k ó - N a g y [60] szerint a szuszpenziótöménység növekedésével a részecskék közelebb kerülnek egymáshoz, a szerkezetképzés a nagy adhézió miatt erősödik. Az így keletkező tömör aggregátumhálót a nedvesítőszert liofilitást növelő és adhéziót csökkentő hatása még kezdetben, kisebb dezaggregációnál fel tudja lazítani, amit a görbék S alakja mutat. A nedvesítőszert további adszorpciójával bekövetkező dezaggregáció és a szuszpenziótöménység következtében még mindig nagy adhézió egyirányú hatása

gyakorlatilag koherens rendszerek kialakulását eredményezi.

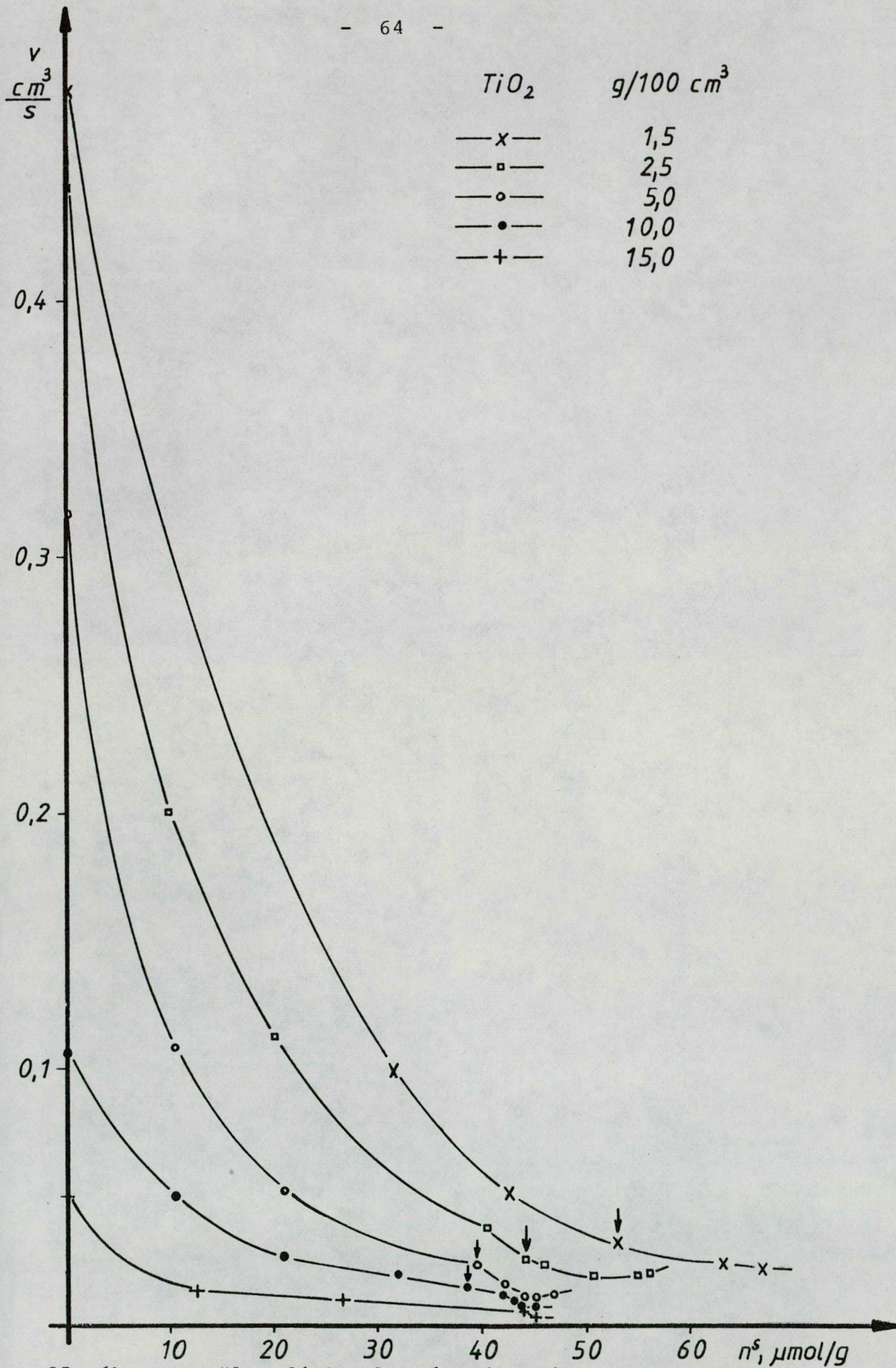
A 2-etil-hexánsav hatására a TiO_2 szuszpenziók ülepedése eltér az előzőektől.

Az 5 %-os szuszpenziókban a görbék lineáris szakasszal indulnak és ez a jelleg a H(eh) hatására sem változik meg.

A 10- és 15 %-os szuszpenziók ülepedése azonos jellegű. A hosszú tömörödési szakasz, aggregátumhálót képező, nedvesítőszer nélküli szuszpenziók ülepedése a H(eh) adszorpciójának hatására megváltozik, az ülepedés lassan, de jellegzetesen S alakú görbe szerint történik. A karbonsav további adszorpciójának hatására az S alakú görbék meredeksége hirtelen maximumot ér el, majd ismét csökken. Ezekben a rendszerekben a liofilitás először kisebb mértékben, majd jelentősen nő, ami a nedvesítőszer nélküli rendszerhez képest a struktúra fellazulását eredményezi. Ez azért következhet be, mert a H(eh) dezaggregáló hatása lényegesen kisebb - ez az 5 %-os szuszpenziók görbéiből egyértelműen látható -, így a növekvő liofilitással párhuzamosan nem nő olyan jelentősen a kötéspontok száma. A rendszerre ezért egy lazább aggregátumtérháló kialakulása a jellemző.

Az ü l e p e d é s i s e b e s s é g n e k az adszorbeált mennyiséggel való változását - tehát az előbb tárgyalt ülepedési görbék összefoglalását - Zn(eh)_2 jelenlétében a 25. ábra mutatja. Az ülepedési sebesség változásában is követhető a szuszpenziótöménység és a nedvesítőszer hatása.

Az ülepedési sebesség rohamosan csökken a szuszpenzió töménységének növekedésével. Ez azt mutatja, hogy nem az eredeti értelemben vett kolloid stabilitás, hanem a szerkezetképzésből adódó ún. pszeudostabilitás a mérvadó: minél töményebb a szuszpenzió, annál nagyobb a térfogategységre eső részecskeszám, annál nagyobb a térhálóképződés valószínűsége és annál lassabban ülepszik a szuszpenzió.



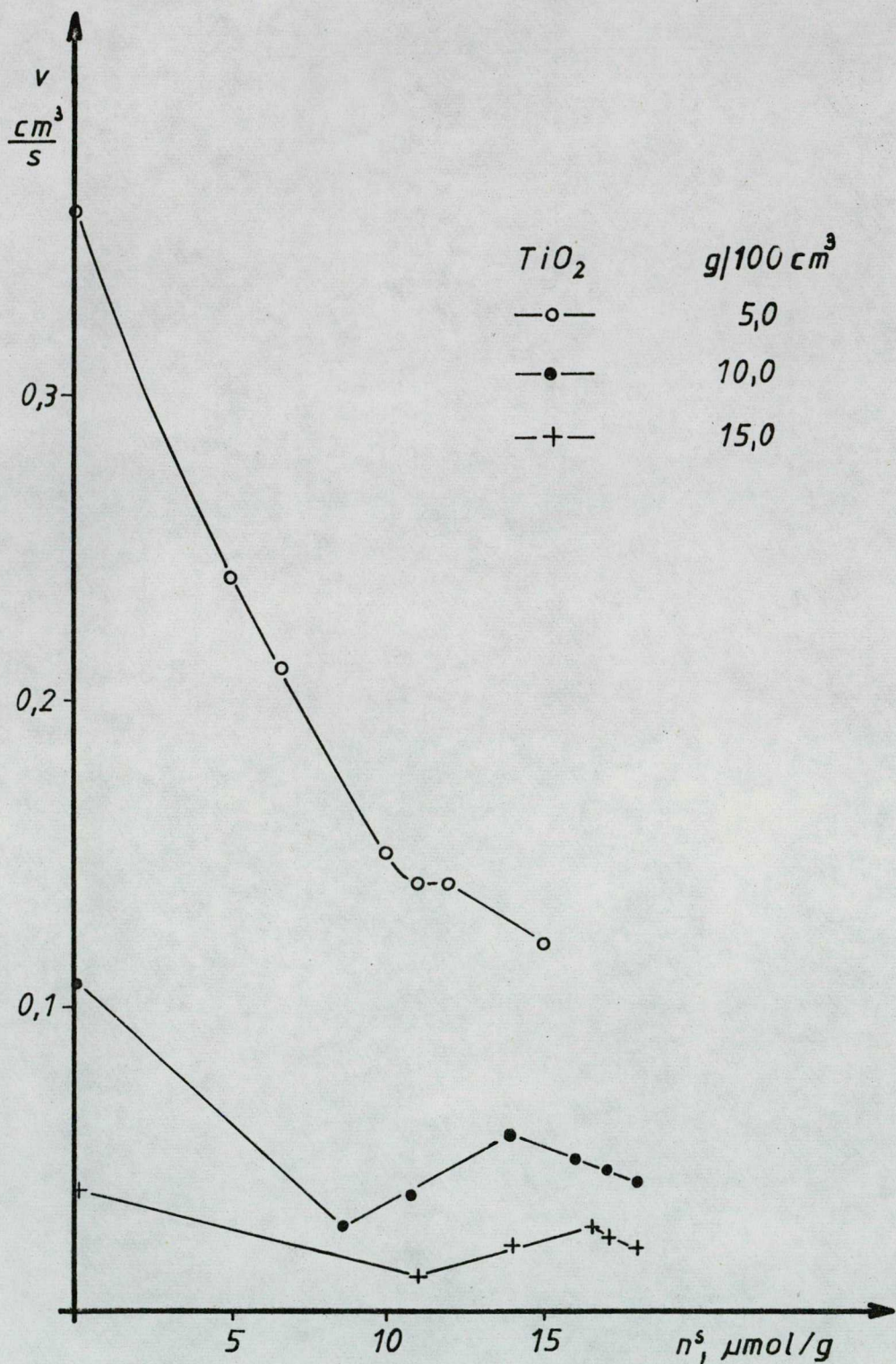
25. ábra. Az ülepedési sebesség változása a $Zn(eh)_2$ adszorbeált mennyiségének függvényében különböző töménységű TiO_2 szuszpenziókban

M i c h a e l s és B o l g e r [57] gömbalaku részecskéket tartalmazó vizes szuszpenziókra vonatkozó számításai szerint az ülepedési sebesség közel ötödik hatvány szerint csökken a szuszpenzió töménységével. Ezt az összefüggést érvényesnek találta S z á n t ó, G i l d e és S i p o s [59] szerves közegű szuszpenziókra is. A szilárd komponens mennyiségének növekedésével tehát a pszeudostabilitás rohamosan növekszik.

A felületaktív anyag adszorpciójával jelentősen csökken az ülepedési sebesség. Hasonló jellegű csökkenést találtak H o r k a y és munkatársai [54] TiO_2 toluolos közegű szuszpenzióiban, cink-naftenát jelenlétében. A felületaktív anyagból kialakuló, valószínűleg maximálisan monomolekulás réteg leginkább az entrópiagát-elméletek valamelyike értelmében megakadályozza a részecskék koagulálását, tehát stabilizálja a szuszpenziót. Ez azonban csak igen hig "ideális" diszperziókra érvényes. A tárgyalt szerkezetképző - nem is nagyon tömény - szuszpenzióknál mindenképpen többékevésbé koagulált állapottal kell számolnunk.

Az ülepedési sebesség jelentős csökkenése ebben az esetben a nedvesítőszer dezaggregáló-szerkezetképző hatásával értelmezhető. A nedvesítőszer adszorpciója során - mint arra már rámutattunk - a liofilitás növekedése mellett a dezaggregáció következtében a kötéspontok száma is nő. Emiatt erősödik a rendszerben a szerkezetképzés. Minél nagyobb a szerkezetképzés, annál nagyobb a részecskék egymást akadályozó hatása az ülepedésben, így annál kisebb az ülepedés sebessége [60].

Az ülepedési sebesség változását a $H(eh)$ jelenlétében a 26. ábra mutatja. Az ülepedési sebességek változása minimum-maximum jellegű. Ilyen változást találtak S z á n t ó és munkatársai [53, 60] $BaSO_4$ illetve kvarc szuszpenziók benzol-alkoholelegyeiben.



26. ábra. Az ülepedési sebesség változása a H(eh) adszorbeált mennyiségének függvényében különböző töménységű TiO_2 szuszpenziókban

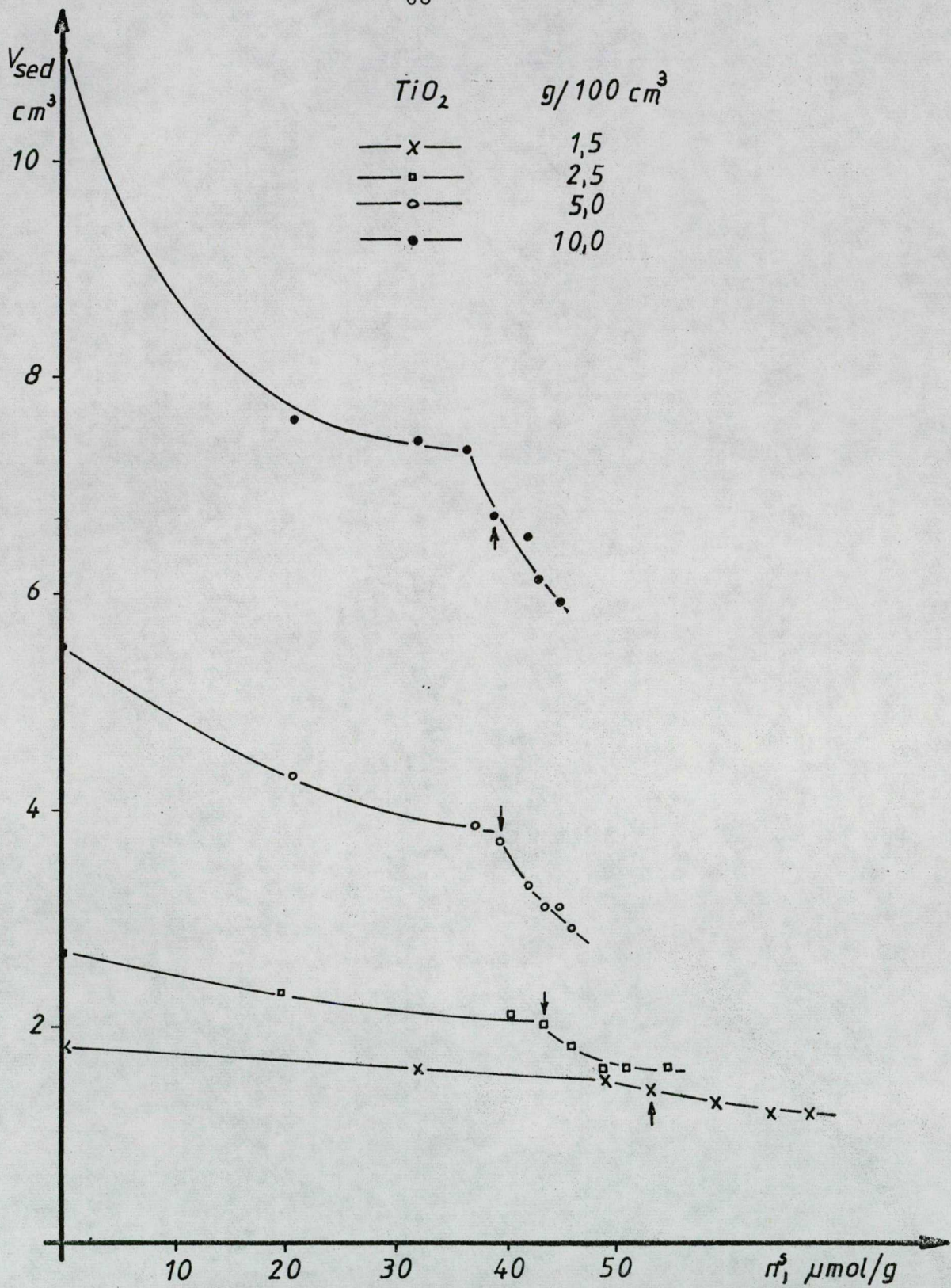
Ebből egyrészt arra következtethetünk, hogy a H(eh) szedimentaktiv hatása az alkoholokéhoz hasonló nagyságrendű /kisebb, mint a nagyobb szénatomszámu amfipatikus molekuláké/, másrészt a görbék extrém pontjai a gyengébb dezaggregáló hatással és rosszabb szerkezetképzéssel függnek össze.

Az üledéktérfogatok mérésével az adhéziós viszonyok változását lehet követni a nedvesítőszert adszorpciójának hatására. A mérési eredményeket a 27. és 28. ábrák foglalják össze.

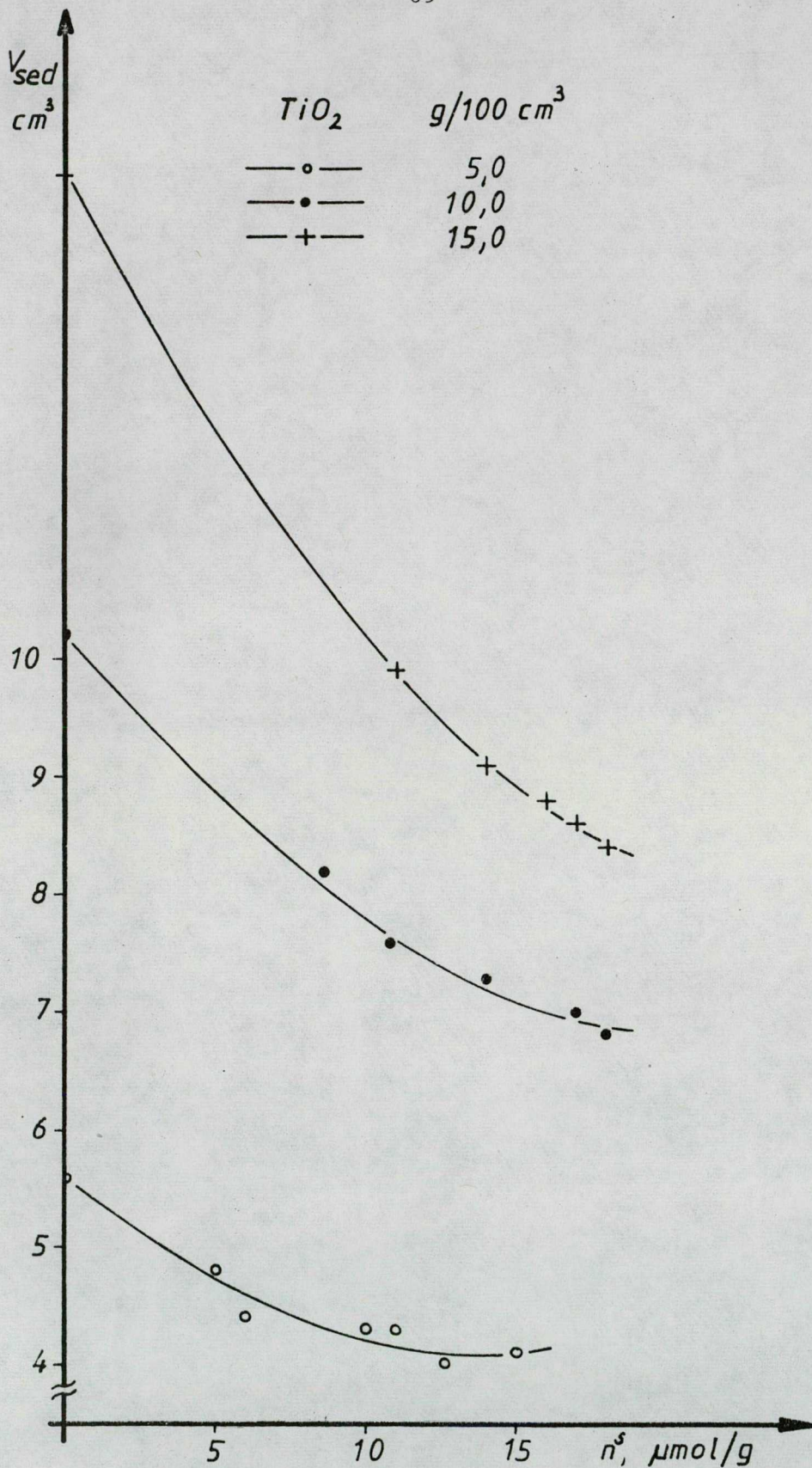
A $Zn(eh)_2$ adszorpciójakor egyrészt megállapítható, hogy az irodalmi adatokkal megegyezően az üledéktérfogat a nedvesítőszert hatására jelentősen csökken [20],[53],[54],[46]. Ez annak a bizonyítéka, hogy a részecskék közötti adhézió a nedvesítőszert adszorpciójának hatására csökken. A szuszpenziótöménység függvényében vizsgálva természetesen a görbék sorrendje fordított, mint az ülepedési sebességnél. Az üledéktérfogatokban a változás a nagyobb koncentrációknál kifejezettebb - ellentétben az ülepedési sebességekkel - mert az effektus nagyobb szilárdanyag-mennyiségnél jobban megmutatkozik. Az üledéktérfogat tehát gyakorlatilag csak az adhézió változását mutatja, a szerkezetképzésre csak az ülepedési sebesség jellemző.

A H(eh) hatására az üledéktérfogatokban bekövetkező változás nem teljesen párhuzamos az ülepedési sebességek változásával. Az üledéktérfogatokban ugyanis monoton csökkenő változás jelentkezik, míg az ülepedési sebesség minimum-maximum szerint változik az adszorbeált H(eh) mennyiségével. Ez is arra mutat, hogy a szerkezetképzés hatása egyértelműen csak az ülepedési sebességben nyilvánul meg.

Már az ülepedési görbék tárgyalásakor kiemeltem, hogy az ülepedési görbék jellegváltásában tükröződnek az adszorpció jellegzetességei.



27. ábra. Az üledéktérfogat változása a $Zn(eh)_2$ adszorbeált mennyiségének függvényében különböző töménységű TiO_2 szuszpenziókban



28. ábra. Az üledéktérfogat változása a H(eh) adszorbeált mennyiségének függvényében különböző töménységű TiO_2 szuszpenziókban



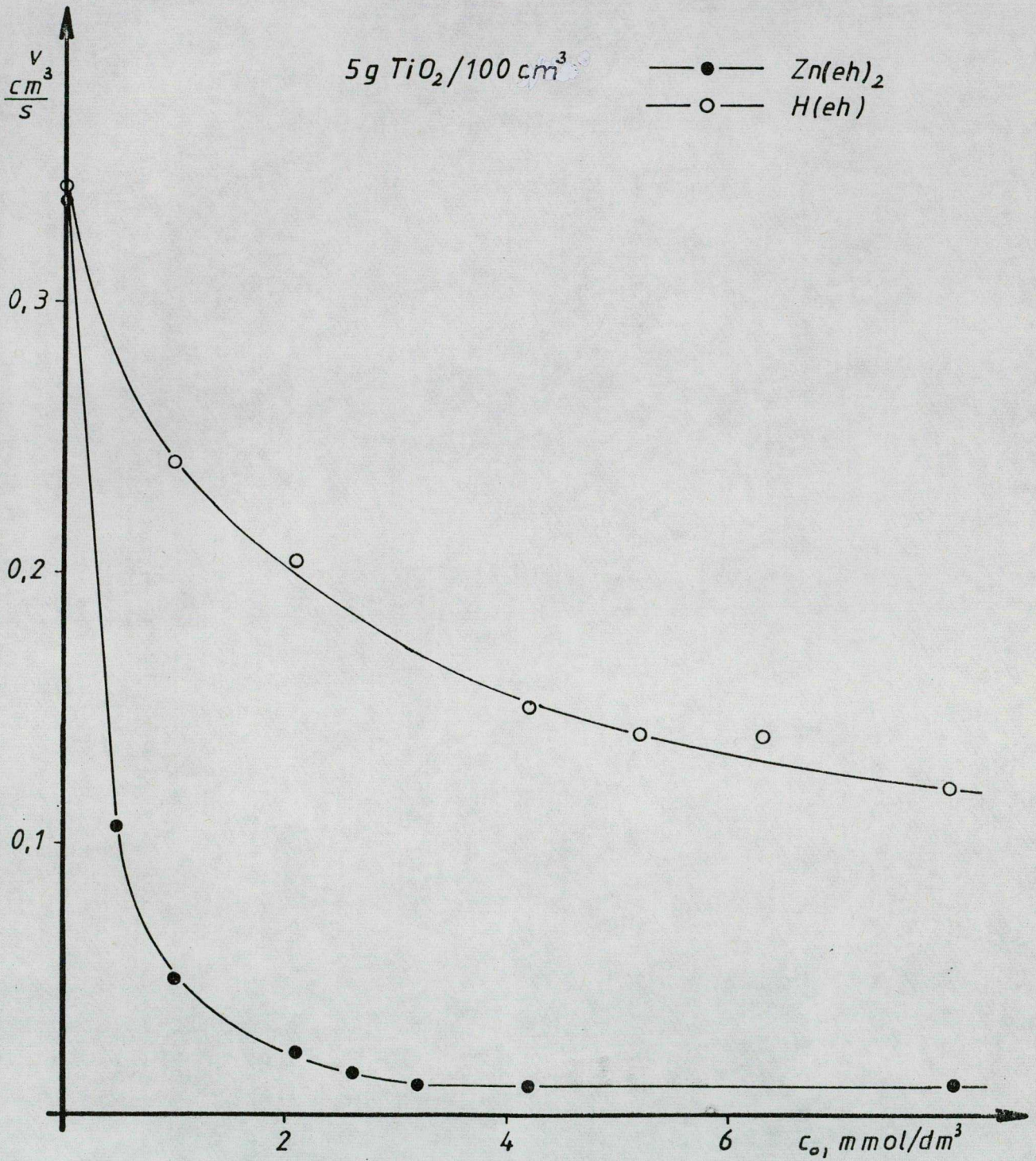
A görbék S alakja legkifejezettebb a kemiszorpciós szakasz végén, $Zn(eh)_2$ esetén. A jellegzetes pontok az ülepedési sebesség, ill. üledéktérfogat - adszorbeált mennyiség függvényeken /25. és 27. ábra/ is jelentkeznek. Mindkét ábrán nyilakkal jelöltem azt az első pontot, ahol a mérhető egyensúlyi koncentráció megjelenik. A kemiszorpciós szakasz végén töréspont jelentkezik, a fiziszorpciós szakasz nagyobb meredekséggel folytatódik, majd az adszorpció harmadik szakaszában a görbe ellaposodik, azaz az ülepedési sebesség és üledéktérfogat gyakorlatilag konstanssá válik.

A két görbe meredekségéből az is kitűnik, hogy a $Zn(eh)_2$ szedimentaktivitása legkifejezettebb a kemiszorpciós szakasz kezdetén, s az erősebb kötése energiájú fiziszorpciós szakasz elején. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a kemiszorpciónak, ill. az erősebb kötéseknek nagy jelentősége van a szuszpenziók szerkezetképzési, ill. adhézions viszonyainak kialakításában. Erre a jelenségre több szerző felhívta a figyelmet, pl. E r m a n n, T o l s z t a j a és T a u b m a n [31, 32, 33] TiO_2 és más pigmentek adszorpciós és egyidejűrológiai sajátosságait mérve, valamint T r o f i m o v és munkatársai [35] TiO_2 -on különböző karbonsavak adszorpcióját és diszpergáló, valamint stabilizáló hatását vizsgálva.

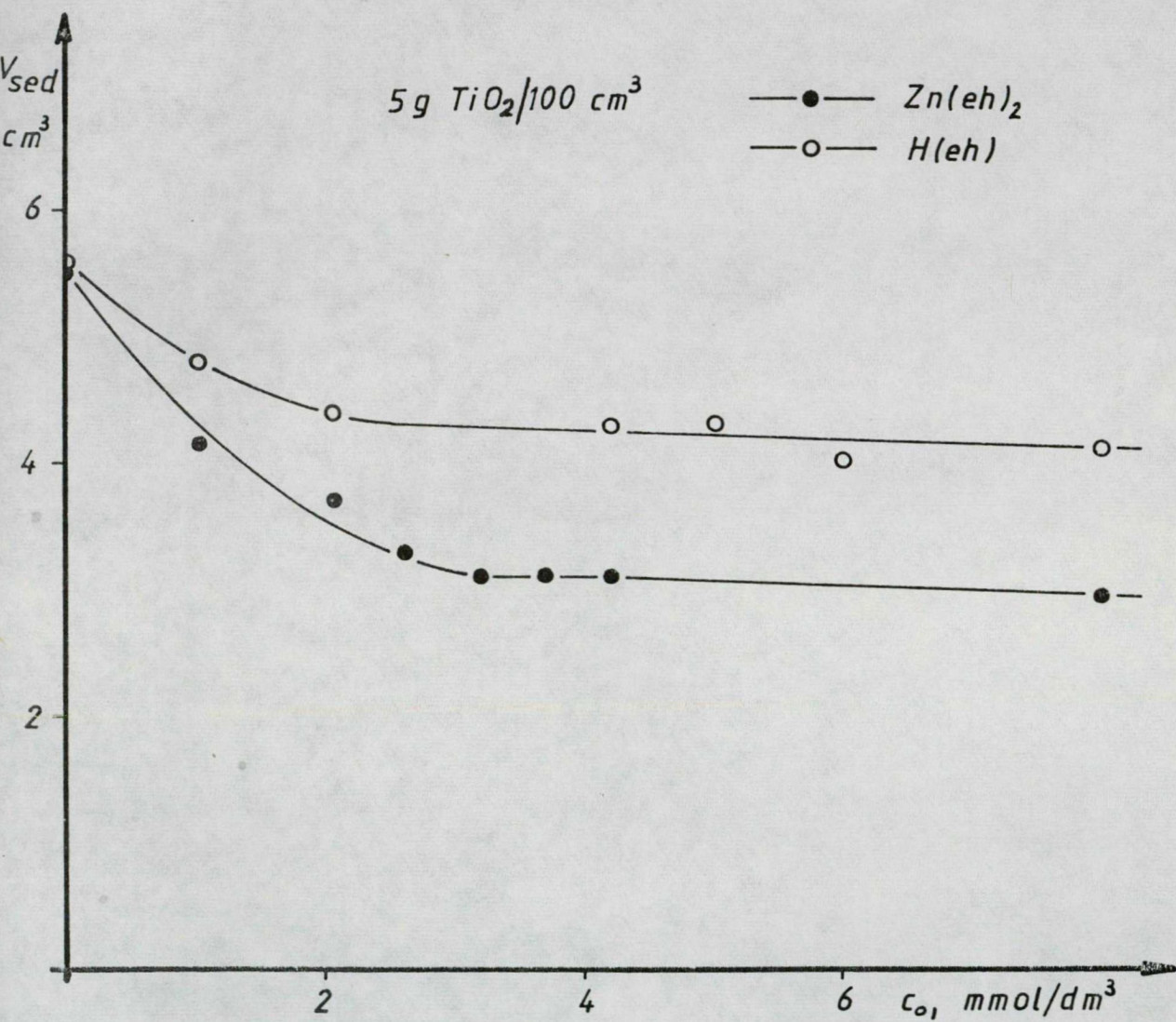
A $H(eh)$ adszorpciós és szedimentaktiv hatása is a fenti megállapítást támasztja alá. A csak fiziszorpcióval kötődő sav szedimentaktivitása jóval kisebb, mint a $Zn(eh)_2$ -é.

Az ülepedési sebesség-görbék maximuma az erősebb fiziszorpciós szakasz végére, ill. a kevésbé erős kötésű szakasz kezdetére tehető. Az üledéktérfogatok változása nem követi az adszorpcióban mutatkozó jellegváltozásokat. Az irodalmi adatokkal [46, 47] egyezően azt állapíthatjuk meg, hogy az ülepedési sebességmérés sokkal több információt nyújt a szuszpenziók sajátosságairól és a szerkezetképzésről, mint az üledéktérfogat vizsgálata.

A 2-etil-hexánsav és a Zn-2-etil-hexanát szedimentaktivitásának összehasonlítására felvettem az 5 %-os szuszpenziótöménységénél a nedvesítőszerek kiindulási koncentrációinak függvényében az ülepedési sebesség /29. ábra/ és üledéktérfogat /30. ábra/ változását. Mindkét ábrán jól kifejezésre jut, hogy a $Zn(eh)_2$ lényegesen nagyobb csökkenést idéz elő mind az ülepedési sebességben, mind az üledéktérfogatban. Emellett az is kitűnik, hogy a $Zn(eh)_2$ vel egészen kis koncentrációban igen nagy hatás érhető el, és a nedvesítőszer további adagolásával a szedimentaktivitás nem változik jelentősen. $H(eh)$ esetén az ülepedési sebesség és üledéktérfogat jelentősebb csökkenését nagyobb nedvesítőszer-mennyiség idézi elő, és a görbék monoton csökkenést mutatnak a vizsgált koncentrációtartományban. Fenti tapasztalatok az adszorpciós adatokkal is összhangban vannak /lásd 24. ábra./. A $Zn(eh)_2$ erősebb szedimentaktivitása a kemisorpciós készségével hozható összefüggésbe, másrészt a molekuláknak a felületen történő elhelyezkedésével. A $Zn(eh)_2$ ún. "kétágu" elrendeződése jobban biztosítja a folytonos átmenetet a részecske és a közeg között, mint a $H(eh)$ molekulák. A $Zn(eh)_2$ elrendeződés vastagabb lioszférát képezhet, mint a $H(eh)$ valószínű "elfekvő" molekulái, ezáltal az adhéziós erők csökkenése és a dezaggregáló hatás is jelentősebb a karbonsavsó esetében. Ez jó egyezésben van az említett szterikus stabilitási elméletekkel is.



29. ábra. Az ülepedési sebesség változása a nedvesítő-szer kiindulási koncentrációjának függvényében



30. ábra. Az üledéktérfogat változása a nedvesítőszer kiindulási koncentrációjának függvényében

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Az R-KB-2 típusu titán-dioxid toluolos közegű szuszpenzióinak ülepedési sajátságait vizsgáltam cink-2-etil-hexanát és 2-etil-hexánsav jelenlétében. Ezzel párhuzamosan mértem a kétféle nedvesítőszert adszorpcióját is. A vizsgálatokat több - 1,5; 2,5; 3; 5; 10 és 15 g/dm³ - szuszpenziókoncentrációju rendszerben végeztem.

Az adszorpciós izotermák alapján a szorpció jellegére, mennyiségi viszonyaira, illetve az adszorpciós réteg szerkezetére vonatkozó következtetések vonhatók le.

Az ülepedési vizsgálatok során az ülepedő szuszpenzió térfogatának időbeli változásából felvettem az ülepedési görbéket a különböző töménységű szuszpenziókban, az adszorbeált nedvesítőszert függvényében. Az ülepedési görbék lineáris szakaszának meredekségéből számítottam az ülepedési sebességet, illetve mértem az üledéktérfogatókat.

Az ülepedési sajátságok változását az adszorpció mérése alapján az adszorbeált nedvesítőszert mennyiségének függvényében tudtam követni.

Az adszorpciós és ülepedési vizsgálatokból levonható következtetéseket az alábbiakban foglalom össze:

4.1. A cink-2-etil-hexanát adszorpciós izotermái azt mutatják, hogy a nedvesítőszert adszorpciója a TiO₂ felületén háromféle kölcsönhatás, egy kemisorpciós, egy erősebb és egy kevésbé erős fizisorpciós kötés eredménye. Ezt az eredményt az irodalmi adatok alapján alátámasztják a nedvesítőszert molekulaszervezeti, illetve a TiO₂ felületi sajátságai.

Az adatokból feltételezhető, hogy a kemisorpciós kötés a TiO₂ ionos helyeinek, illetve a nedvesítőszert Zn²⁺ - ionjainak kölcsönhatásából, az erősebb fizisorpció a Zn(eh)₂

karbonilcsoportjának a Ti^{4+} ionokkal létrejött koordinatív kölcsönhatásából, a kevésbé erős fiziszorpció pedig a karbonilcsoportoknak a TiO_2 felületi hidroxilcsoportjaival kialakított hidrogén-híd kötéséből származik.

4.2. Az adszorbeált mennyiség a különböző szuszpenziókoncentrációknál eltérő, a szuszpenzió töménységének növekedésével csökken, majd határértékhez tart /Kroeker-hatás/. A csökkenés kismértékben még a kemiszorpciós szakaszra is jellemző, ami valószínűleg azzal értelmezhető, hogy a kemiszorpciós és fiziszorpciós határ nem választható el élesen.

4.3. Az izotermák linearizálása alapján a molekulák számított felületigényéből feltételezhető, hogy a $Zn(eh)_2$ molekulák "kétágu" elrendeződésben helyezkednek el a felületen, viszonylag vastag adszorpciós réteget kialakítva. Így harmónikus átmenetet biztosítanak a poláris pigment és az apoláris diszperzióközeg között, és a részecskék közötti adhéziós erőket is jelentősen csökkentik, ezáltal dezaggregáló hatásuk is nagy.

4.4. A 2-etil-hexánsav adszorpciós izotermái azt mutatják, hogy a karbonsav kétféle erősségű fiziszorpcióval kötődik a TiO_2 felületén, lényegesen kisebb mennyiségben, mint a $Zn(eh)_2$. A kötéseket a karbonilcsoportnak az előzőekben ismertett kölcsönhatásai hozzák létre.

4.5. A 2-etil-hexánsav adszorpciós izotermáinak linearizálása alapján a molekulák felületigényére számított értékből csak az állapítható meg, hogy az erősebb kötésenergiájú fiziszorpciós szakaszban igen kevés aktiv centrum hoz létre kötést, majd a további adszorpció során valószínűleg a felülettel párhuzamosan orientálódnak a molekulák.

Ez vékonyabb adszorpciós réteget eredményez, ezáltal a részecskék közötti adhéziós erők kisebb mértékű csökkenése és kisebb dezaggregáló hatás jelentkezik.

4.6. Az ülepedési görbékben jó tájékoztatás nyerhető a szuszpenziók stabilitására és szerkezetképzésére vonatkozóan. A különböző szuszpenziókoncentrációknál felvett ülepedési görbék a $Zn(eh)_2$ adszorbeált mennyiségének függvényében először lineáris szakasszal induló, I típusu görbék. Az adszorbeált mennyiség kemiszorpciós határánál II típusu, inflexiós ponttal rendelkező görbék jelennek meg, majd az adszorbeált mennyiség további növekedésével ellaposodó S alakú, illetve III típusu görbék jellemzők. A szuszpenziótöménység növelésével a görbék S alakja a kisebb adszorbeált mennyiségeknél jelenik meg, s a III típusu görbék a nagyobb mennyiségeknél egyre kisebb meredekségűek.

A görbék jellegváltása, tehát a szerkezetképzés, két hatás eredménye. Egyrészt a szuszpenziótöménység növekedésével megnő a térfogategységben lévő részecskék száma, nő a pszeudostabilitás. Másrészt a nedvsitószer adszorpciójával nő a részecske és a közeg közötti folyamatos átmenet, illetve csökken a részecskék közötti adhézió, tehát a nedvesítőszert dezaggregáló hatást fejt ki. A nedvesítőszert hatására tehát csökken a kötéspontok erőssége, viszont rohamosan nő a kötéspontok száma, ami a jellegzetes szerkezetképzésben nyilvánul meg. A nagyobb szuszpenziótöménységnél a kétféle szerkezetképző hatás egyidejű jelenléte következtében az ülepedési görbék gyakorlatilag koherens rendszerek kialakulására mutatnak.

4.7. Az ülepedési görbék lineáris szakaszaiból számított ülepedési sebesség nagymértékű változása a $Zn(eh)_2$ adszorbeált mennyiségével szintén a fenti szerkezetképzéssel értelmezhető. Az ülepedési sebesség - adszorbeált mennyiség

függvények jellegzetessége, hogy az adszorpciós viszonyok tükröződnek a görbék meredekségében: az egyes adszorpciós szakaszoknak az ülepedési sebességgörbéken más-más meredekségű szakasz felel meg. Másrészt az is nyilvánvaló, hogy az egyes adszorpciótípusok milyen mértékű sebességcsökkenést idéznek elő. Nevezetesen a kemiszorbeálódott nedvesítőszer kezdeti mennyiségei okozzák a legnagyobb sebességcsökkenést.

4.8. Az üledéktérfogatok változása az adszorbeált $Zn(eh)_2$ mennyiségével a részecskék közötti adhézió csökkenését bizonyítja. A görbékre jellemző, hogy az adszorpció típusváltásai itt is jelentkeznek. Az üledéktérfogatok változása a nagyobb szuszpenziótöménységű rendszerekben kifejezettebb, ellentétben az ülepedési sebességekkel, ahol a változások a kisebb szuszpenziókoncentrációk esetén erőteljesebbek.

4.9. A 2-etil-hexánsav hatása eltér sójának hatásától. Az ülepedési görbéken a szerkezetképzés jelentkezik, de kisebb mértékben, jelezvén a kisebb mértékű dezaggregációt. Ez a $H(eh)$ -nak a TiO_2 -on történő orientációjával függhet össze. Tudniillik a vékonyabb adszorpciós réteg kisebb mértékben csökkenti az adhéziót, kisebb a dezaggregáció mértéke is. Az ülepedési sebesség az adszorbeált mennyiséggel minimum-maximum szerint változik, a töményebb szuszpenziókban. Ez a változás is a szuszpenziók szerkezetével van összefüggésben.

Az üledéktérfogatok az adszorbeált mennyiség növekedésével monoton csökkenő változást mutatnak.

4.10. A $Zn(eh)_2$ és a $H(eh)$ szedimentáktív hatását összehasonlítva megállapítható, hogy a karbonsavsó /szappan/

jóval nagyobb mértékű dezaggregáló és stabilizáló hatást fejt ki, mint a megfelelő sav. Ez egyrészt az adszorpciós rétegek szerkezetével hozható összefüggésbe, másrészt azt is bizonyítja, hogy a nedvesítőszerek kemisorpciójának döntő szerepe van a szedimentaktivitásban.

4.11. Kísérleti eredményeim alapján összefoglalóan megállapítható, hogy a pigmentek felületmódosítása nagy hatással van a festékszuszpenziók szerkezetképzésére, ülepedési és stabilitási tulajdonságaira, ezen keresztül ipari alkalmazhatóságukra. A szorpciós izotermák különböző szakaszai szoros összefüggésben vannak a szuszpenziók szerkezetképző ülepedésével. Az ülepedési sebesség és üledéktérfogatok változása a nedvesítőszer adszorbeált mennyiségével jellemző módon tükrözi az adszorpció szakaszait, illetve a szedimentaktivitásnak az adszorpció jellegével való változását is. Az ülepedési görbék érzékenyebben tükrözik a szuszpenziók szerkezetváltozásait, mint az üledéktérfogatok.

A pigmentfelületen bekövetkező adszorpció és hatásának ismerete tehát igen jelentős számos festékipari probléma megoldása szempontjából.

I R O D A L O M

- 1 : G.D. Parfitt: Dispersion of Powders in Liquids,
Elsevier, Amsterdam-London-New York /1969./
- 2 : G.D. Parfitt: Kémiai Közlemények, 36, 345. /1971./
- 3 : Horkay F. : Doktori értekezés /1962./
- 4 : Wolfram E. : Kontakt nedvesedés. A kémia újabb
eredményei 5.
Akadémia Kiadó Bp. /1971./
- 5 : V.T. Crowl : J. of the Oil and Colour Chemists'
Association, 55, 308. /1972./
- 6 : G.D. Parfitt: Deutsche Farben-Zeitschrift, 32, 322. /1978./
- 7 : O.J. Schmitz - R. Kroker - P. Pluhar: Farbe u. Lack
79, 733. /1973./
- 8 : J.M. Rackham: Pigment and Resin Techn. 5, 7. /1976./
- 9 : Szántó F. - Várkonyi B. - Balázs J.: Nemvizes közegű
szuszpenziók. A kémi újabb eredményei 5.
Akadémia Kiadó Bp. /1971./
- 10 : Buzágh A. : Kolloidika II.köt. 1.r. 26.o. és 13.o.
Egyetemi Nyomda N.V. Bp. /1949./
- 11 : B.V. Deryaguin: Trans. Faraday Soc. 36, 203. /1940./
- 12 : P.I. Jermilov : Diszpergирование пигментов. 4.r.
"HIMIJA" Moszkva, 79. /1971./
- 13 : G.D. Parfitt: Kémiai közlemények, 36, 185. /1971./
- 14 : G.R. Joppien: Farbe u Lack 81, 1102. /1975./
- 15 : P.I. Jermilov: Diszpergирование пигментов. 6.r.
"HIMAJA" Moszkva, 114. /1971./
- 16 : G. Hellwig : Farbe u Lack 82, 582. /1976./

- 17 : A.A. Guzairova - H.P. Ogorodova: Lakokrasz. Mat.
Primen. 6, 18. /1980./
- 18 : B. Tamamushi - K. Tamaki: Trans Faraday Soc. 55, 1007 /1959./
- 19 : V.Sz. Sitov - I.Sz. Ohricsenko - V.V. Verholancov:
Lakokrasz. Mat. Primen. 6, 8. /1972./
- 20 : Horkay F.: Kolorisztikai Értesítő 11-12, 308. /1967./
- 21 : Szántó F. - Balázs J. - Sümegi M.:
Magyar Kémikusok Lapja 9, 458. /1970./
- 22 : Sümegi M. - Balázs J. - Szántó F.:
Magyar Kémiai Folyóirat 76, 659. /1970./
- 23 : Szántó F. - Balázs J. - Sümegi M. - Varsányiné Tóth I.:
Kolorisztikai Értesítő 3-4, 117. /1973./
- 24 : Dr.F. Horkay - Dr.F. Szántó: Farbe u Lack 4, 257. /1979./
- 25 : A.A. Abd-el-Hakim - Balázs J. - Szántó F.:
Acta Phys.et.Chem. 26, 196. /1980./
- 26 : A.A. Abd-el-Hakim - Balázs J. - Szántó F.:
Acta Phys.et.Chem. 27, 128. /1981./
- 27 : R.E. Day - G.D. Parfitt: Trans Faraday Soc. 64, 815./1968./
- 28 : R. Haug: Farbe u Lack 76, 753. /1970./
- 29 : V.S. Kaufmann: Dissertation, Stuttgart, /1969./
- 30 : E.A. Litkovec - A.M. Zeliznűj - J. Ukrainszkij:
Him. Zs. 35, 8. /1969./
- 31 : V.U. Erman - Sz.N. Tolsztaja - A.B. Taubman:
Lakokrasz. Mat. Primen. 2, 25. /1969./
- 32 : V.U. Erman - Sz.N. Tolsztaja : Kolloidn.Zs. 31, 476./1969./
- 33 : V.U. Erman - Sz.N. Tolsztaja - A.B. Taubman:
Kolloidn.Zs. 31, 617. /1969./
- 34 : R.H. Ottewill - J.M. Tiffany: J. of the Oil and Colour
Chemists' Assoc. 50, 844. /1976./

- 35 : D.J. Trofimov - J.A. Sangin - A.D. Jakovlev:
Lakokrasz. Mat. Primen. 2, 17. /1980./
- 36 : J. Skalsky: Progress in Organic Coatings 4, 137. /1976./
- 37 : E.S. Matsui: J.Coat. Techn. 51, No 670 39. /1980./
- 38 : S. Wilska - O. Salminen: Paint. Resin. 52, No 5.8. /1982./
- 39 : H. Haagen : Farbe u Lack 78, 1156. /1972./
- 40 : A.A. Guzairova - T.P. Repics - N.P. Ogorodova:
Lakokrasz. Mat. Primen 1, 21. /1981./
- 41 : Wo. Ostwald - W. Haller: Kolloidchem. Beih. 29, 354. /1929./
- 42 : Buzágh A. : Kolloidchem Beih. 32, 114. /1930./
- 43 : Buzágh A. : Kolloid-Z. 76, 2. /1936./
- 44 : Buzágh A. : Acta Chim. Hung. 1, 182. /1951./
- 45 : K.L. Wolf - R. Kurtz: Farbe u Lack 60, 483.528. /1954./
- 46 : K.L. Wolf - R. Wolff - E. Bischoff:
Deutsche Farben-Z. 10, 377. /1955./
- 47 : R. Wolff: Kolloid-Z. 150, 71. /1957./
- 48 : F. Horkay - F. Szántó: Plaste u Kautschuk 11, 691. /1964./
- 49 : D. Talmud: Zeitschr. für Phys. Chem. 146, 315. /1930./
- 50 : C.R. Bloomquist - R.S. Schutt: Ind. Eng. Chem. 32, 827. /1940./
- 51 : B. Várkonyi - F. Szántó: Kémiai Közlemények 28, 293. /1967./
- 52 : A. Buzágh - F. Szántó: Kolloid-Z. 141, 1. /1955./
- 53 : F. Horkay - F. Szántó - V. Fraknóy :
Farbe u Lack 71, 882. /1965./
- 54 : F. Horkay - F. Szántó - V. Fraknóy :
Farbe u Lack 71, 1001. /1965./
- 55 : E. Bischoff: Kolloid-Z. 168, 8. /1960./

- 56 : H. Brintzinger - R. Haug - G. Sachs:
Farbe u Lack 60, 95. /1954./
- 57 : Domokos T.: Doktori értekezés /1974./
- 58 : R.H. Smellie - V.K. La Meer - P.K. Ir Lee:
J. Coll. Sci. 11, 720. /1956./
- 59 : A.S. Michaels - J.C. Bolger: Industr.Eng.Chem.Fund.
1, 24. /1962./
- 60 : F. Szántó - F. Horkay - Fr. Czakó-Nagy: Kolloid-Z.
201,136./1965./
- 61 : R. Schmitz: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 256, 578. /1978./
- 62 : Mázor L.: Szerveskémiái analízis III.
Műszaki Könyvkiadó, Bp. /1963./
- 63 : Berkesi O.: Doktori értekezés. /1983./
- 64 : Erdey-Gruz T.: A fizikai kémia alapjai
Műszaki Könyvkiadó, Bp. /1969./
- 65 : F. Szántó - F. Gilde - E. Sipos: Kolloid-Z. u. Z. Polymere
250, 683. /1972./

84266. GAME Sokszorosító, Kecskemét

M E L L É K L E T



Zn(eh)₂ adszorpciós adatai 1,5 %-os TiO₂ szuszpenzióban

1. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/15 g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
0,49	0,00	0,49	33	-	-
0,73	0,00	0,73	49	-	-
0,98	0,15	0,83	53	6,62	0,0199
1,46	0,57	0,89	59	1,77	0,0169
1,95	1,01	0,94	63	0,99	0,0158
3,90	2,90	1,01	67	0,345	0,0149

Zn(eh)₂ adszorpciós adatai 2,5 %-os TiO₂ szuszpenzióban

2. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/25 g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
0,51	0,00	0,51	20	-	-
1,01	0,00	1,01	41	-	-
1,17	0,07	1,09	44	14,30	0,0227
1,27	0,12	1,14	46	8,33	0,0217
1,52	0,27	1,25	49	3,70	0,0204
1,77	0,49	1,28	51	2,04	0,0196
2,03	0,70	1,33	53	1,43	0,0190
2,53	1,16	1,37	55	0,86	0,0180
3,04	1,63	1,42	57	0,61	0,0170

Zn(eh)₂ adszorpciós adatai 3 %-os TiO₂ szuszpenzióban

3. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/30 g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
0,91	0,00	0,91	30	-	-
1,21	0,00	1,21	40	-	-
1,36	0,08	1,28	43	12,50	0,0232
1,51	0,22	1,29	44	4,55	0,0227
1,81	0,38	1,44	47	2,63	0,0212
2,41	0,87	1,55	52	1,15	0,0192
3,04	1,42	1,60	53	0,70	0,0190
3,62	1,99	1,63	54	0,50	0,0185

Zn(eh)₂ adszorpciós adatai 5 %-os TiO₂ szuszpenzióban

4. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/50 g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
0,53	0,00	0,52	11	-	-
1,06	0,00	1,06	21	-	-
2,11	0,14	1,97	39	7,19	0,0256
2,64	0,54	2,10	42	1,85	0,0238
3,16	0,97	2,20	44	1,03	0,0227
3,69	1,47	2,22	45	0,68	0,0222
4,22	1,97	2,25	45	0,51	0,0222
8,43	6,11	2,32	46	0,16	0,0217

Zn(eh)₂ adszorpciós adatai 10 %-os TiO₂ szuszpenzióban

5. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/100 g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
2,12	0,00	2,12	21	-	-
3,18	0,00	3,18	32	-	-
3,72	0,00	3,72	37	-	-
4,25	0,38	3,87	39	2,65	0,0256
5,31	1,07	4,23	42	0,93	0,0238
6,37	2,09	4,28	43	0,48	0,0232
8,49	4,06	4,43	44	0,25	0,0227
12,74	8,23	4,51	45	0,12	0,0222

Zn(eh)₂ adszorpciós adatai 15 %-os TiO₂ szuszpenzióban

6. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/150 g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
1,95	0,00	1,95	13	-	-
3,90	0,00	3,90	26	-	-
7,81	1,51	6,30	42	0,83	0,0238
15,60	9,00	6,60	44	0,11	0,0227
20,51	13,74	6,77	45	0,07	0,0222

A $Zn(eh)_2$ linearizált izotermáiból nyert adatok

7. táblázat

Jellemző mennyiségek		Szuszpenziótöménység [g/100 cm ³]		
		2,5	5	10
Extrapolációs értékek	$\frac{1}{n_{m_k}^s + n_{m_1}^s}$	0,020	0,0232	0,0227
	$\frac{1}{n_m^s}$	0,017	0,0215	0,0219
Adszorpciós kapacitások	$n_{m_k}^s$	41	38	37
	$n_{m_k}^s + n_{m_1}^s$	50	43	44
	$n_{m_k}^s + n_{m_1}^s + n_{m_2}^s$	59	47	46
	$n_{m_1}^s$	9	5	7
	$n_{m_2}^s$	9	4	2
Molekula felületigény	A_{m_k}	0,42	0,45	0,46
	A_m	0,29	0,36	0,37

H(eh) adszorpciós adatai 5 %-os TiO₂ szuszpenzióban

8. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/50g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
1,05	0,80	0,25	5	1,250	0,200
2,10	1,80	0,30	6	0,550	0,154
3,15	2,80	0,35	8	0,360	0,128
4,20	3,70	0,50	10	0,270	0,100
5,25	4,69	0,55	11	0,213	0,091
6,31	5,68	0,63	13	0,176	0,079
7,88	7,13	0,75	15	0,140	0,066

H(eh) adszorpciós adatai 10 %-os TiO₂ szuszpenzióban

9. táblázat

c_o [mmol/dm ³]	c_e	n_o [mmol/100g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
2,04	1,17	0,87	9	0,851	0,116
4,08	3,00	1,08	11	0,330	0,091
6,12	4,87	1,25	12	0,205	0,081
8,16	6,75	1,41	14	0,148	0,071
10,20	8,60	1,60	16	0,117	0,062
12,24	10,50	1,74	17	0,095	0,057
15,30	13,50	1,80	18	0,074	0,055

H(eh) adszorpciós adatai 15 %-os TiO₂ szuszpenzióban

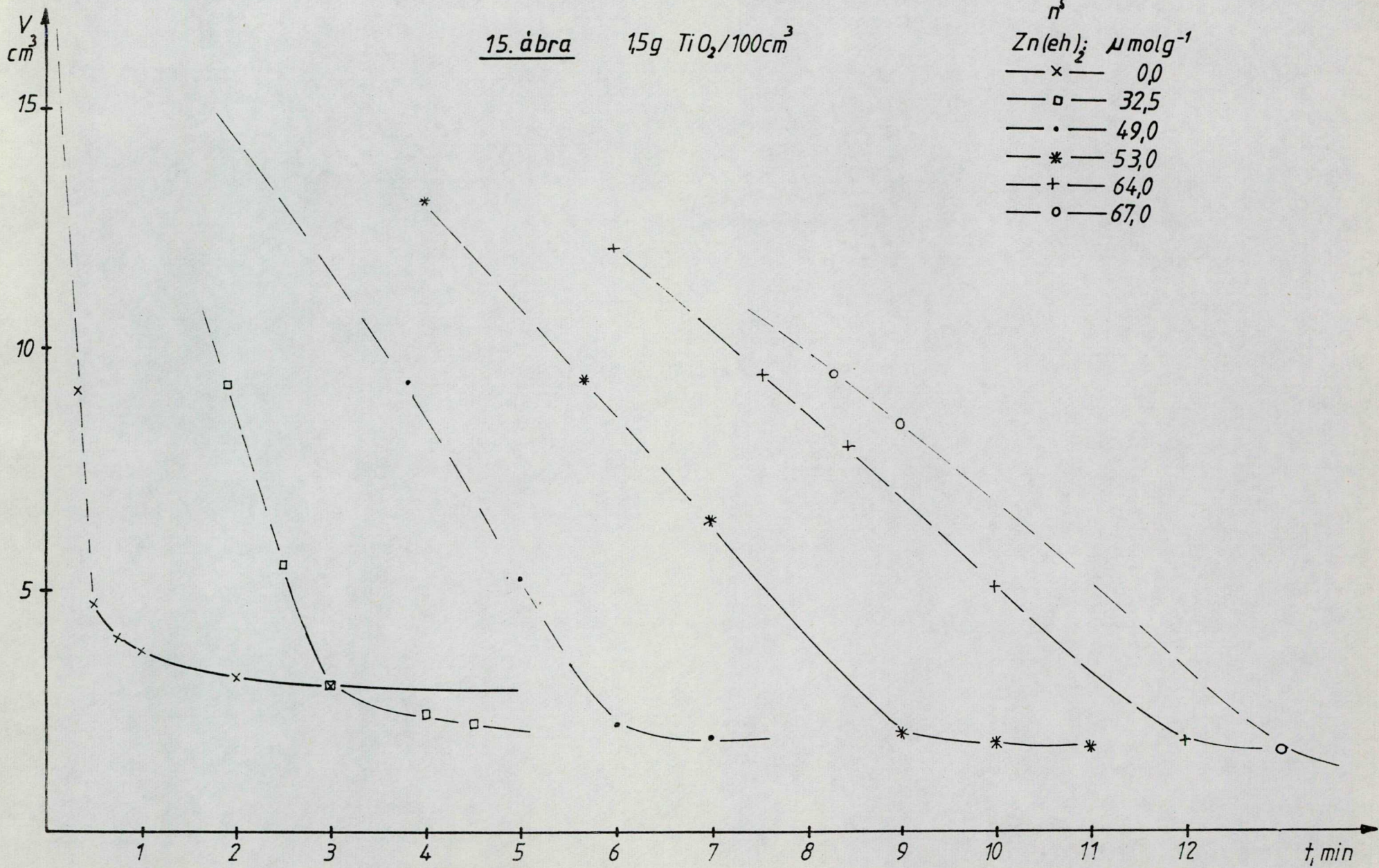
10. táblázat

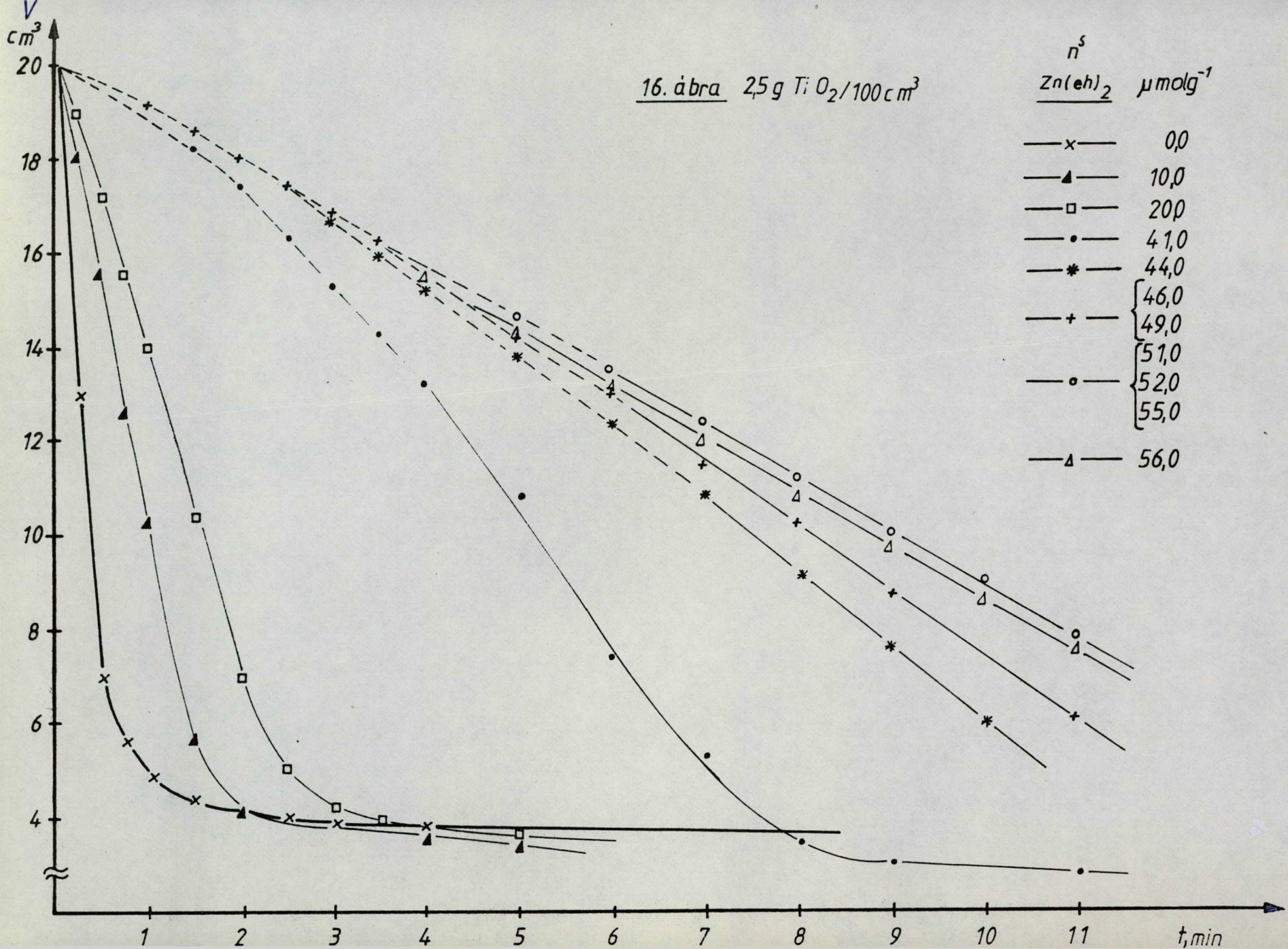
c_o [mmol/dm ³]	c_e [mmol/dm ³]	n_o [mmol/150 g]	n^s [μmol/g]	$1/c_e$ [dm ³ /mmol]	$1/n^s$ [g/μmol]
3,06	1,36	1,70	11	0,735	0,091
6,12	4,04	2,08	14	0,247	0,072
9,18	6,85	2,33	15	0,146	0,066
12,24	9,73	2,51	16	0,103	0,062
15,30	12,70	2,60	17	0,080	0,057
18,36	15,81	2,55	17	0,063	0,057
22,95	20,22	2,73	18	0,049	0,055

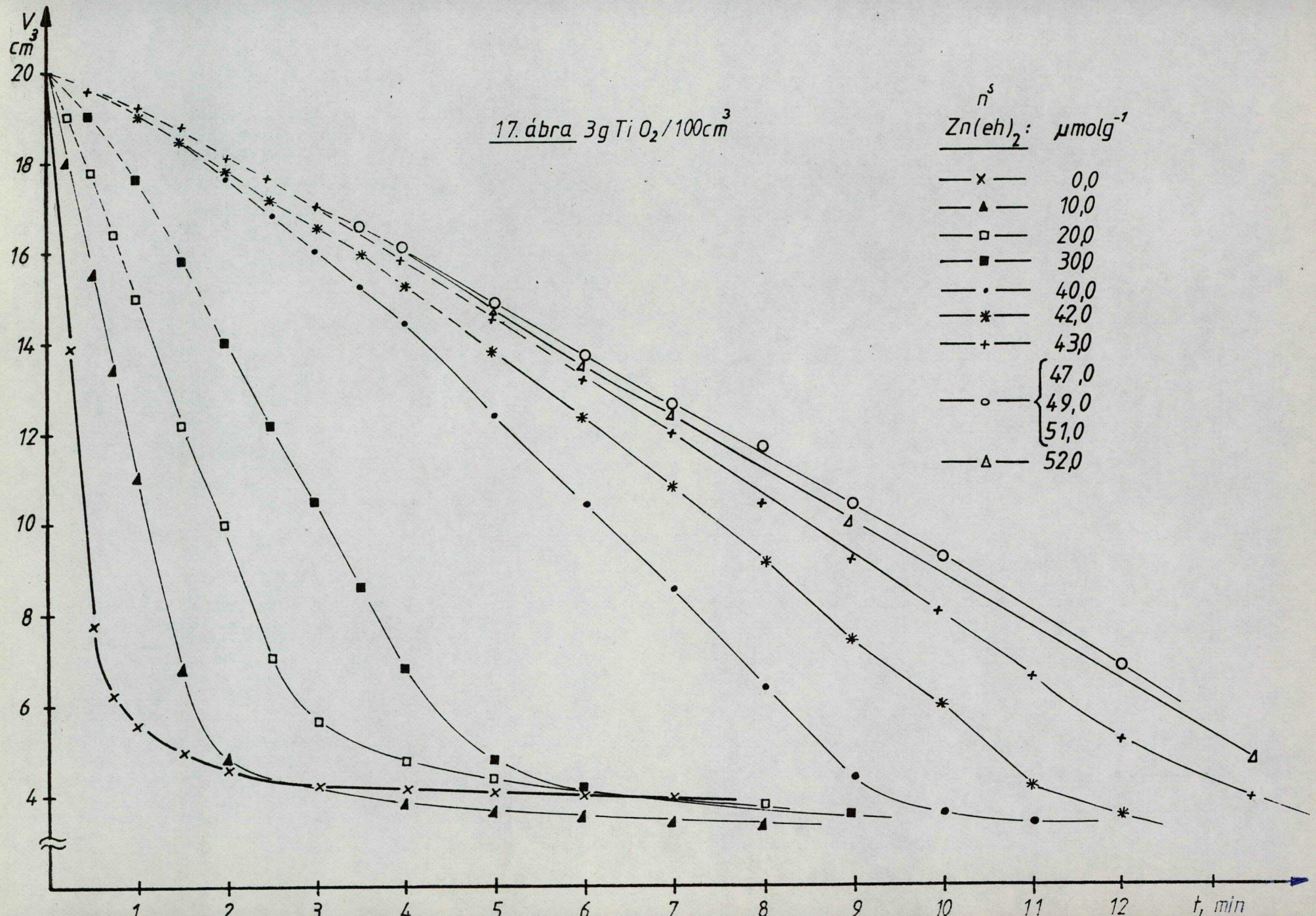
A H(eh) linearizált izotermáiból nyert adatok

11. táblázat

Jellemző mennyiségek		Szuszpenziótöménység g/100 cm ³		
		5	10	15
Extrapolációs értékek	$\frac{1}{n_{m_1}^s}$	0,119	0,082	0,063
	$\frac{1}{n_m^s}$	0,032	0,044	0,051
Adszorpciós kapacitások	$n_{m_1}^s$	8	12	16
	$n_{m_2}^s$	23	11	4
	$n_m^s = n_{m_1}^s + n_{m_2}^s$	31	23	20
Molekula felületigény	A_{m_1}	2,0	1,4	1,1
	A_m	0,54	0,75	0,86







17. ábra 3g TiO₂/100cm³

- n^s
Zn(eh)₂: μmolg⁻¹
- x — 0,0
 - ▲ — 10,0
 - □ — 20,0
 - ■ — 30,0
 - • — 40,0
 - * — 42,0
 - + — 43,0
 - ○ — { 47,0
 - ○ — { 49,0
 - ○ — { 51,0
 - Δ — 52,0

V_3
cm³

20

18

16

14

12

10

8

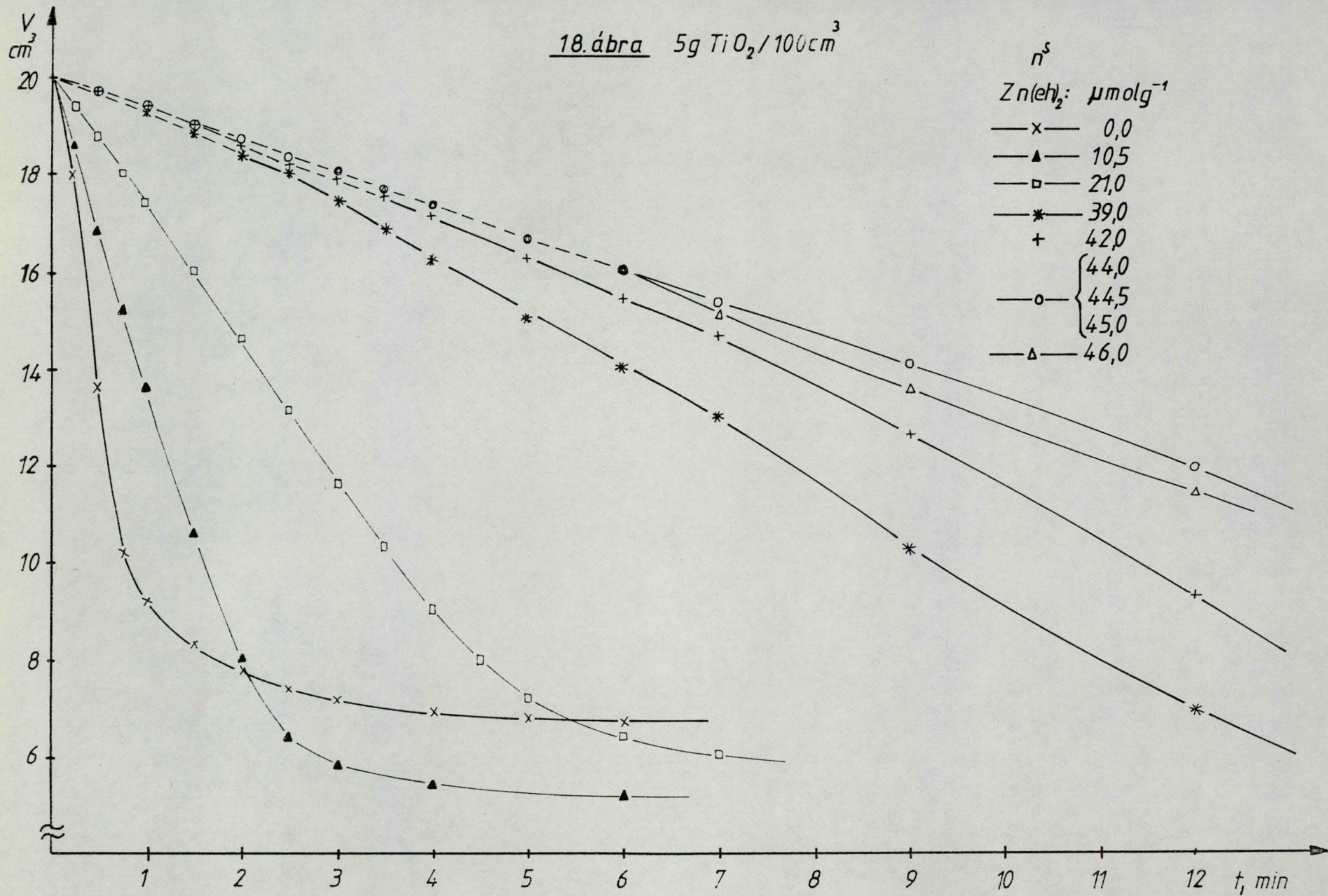
6

4

≈

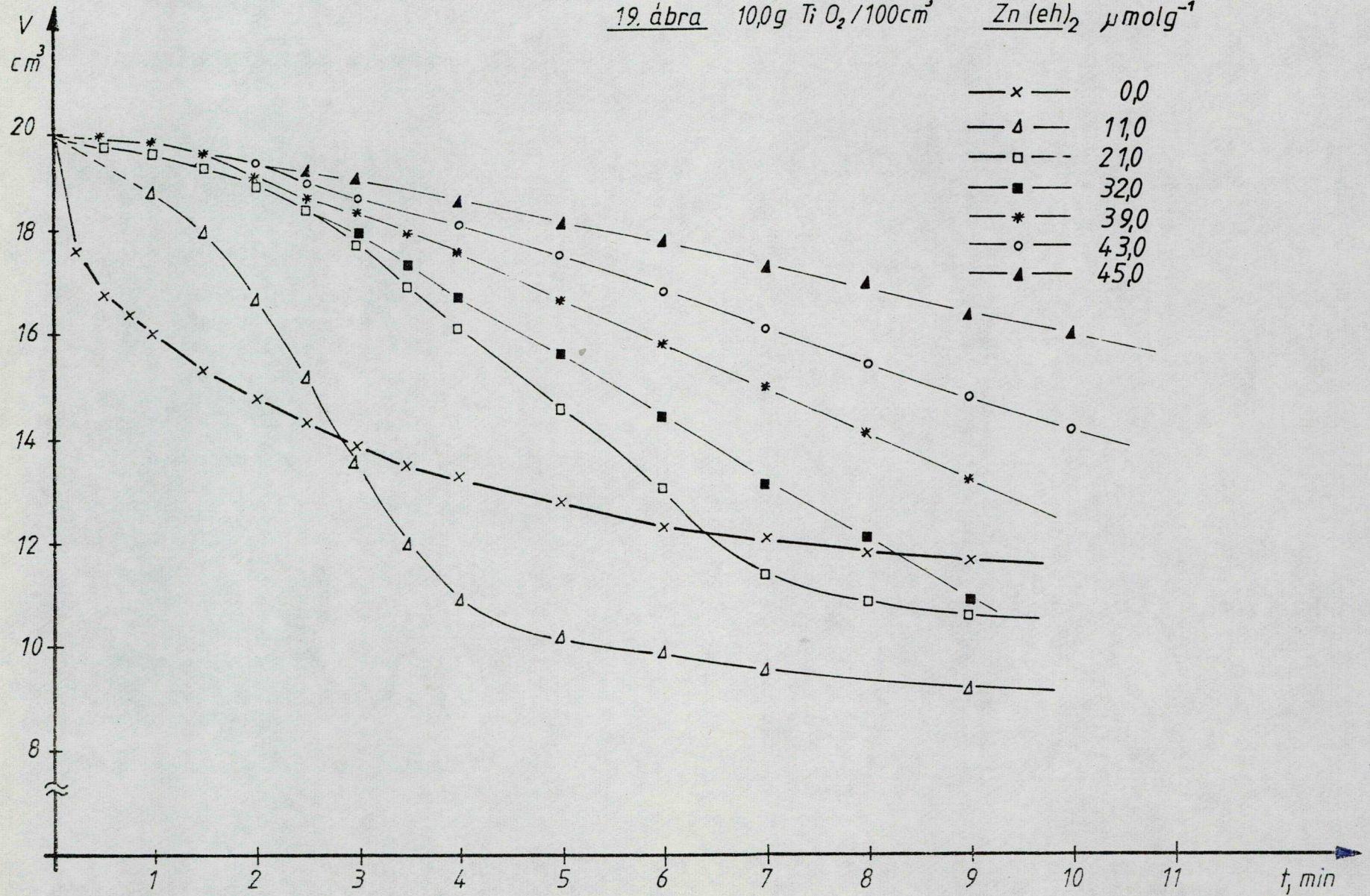
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 t, min

18. ábra $5\text{g TiO}_2/100\text{cm}^3$

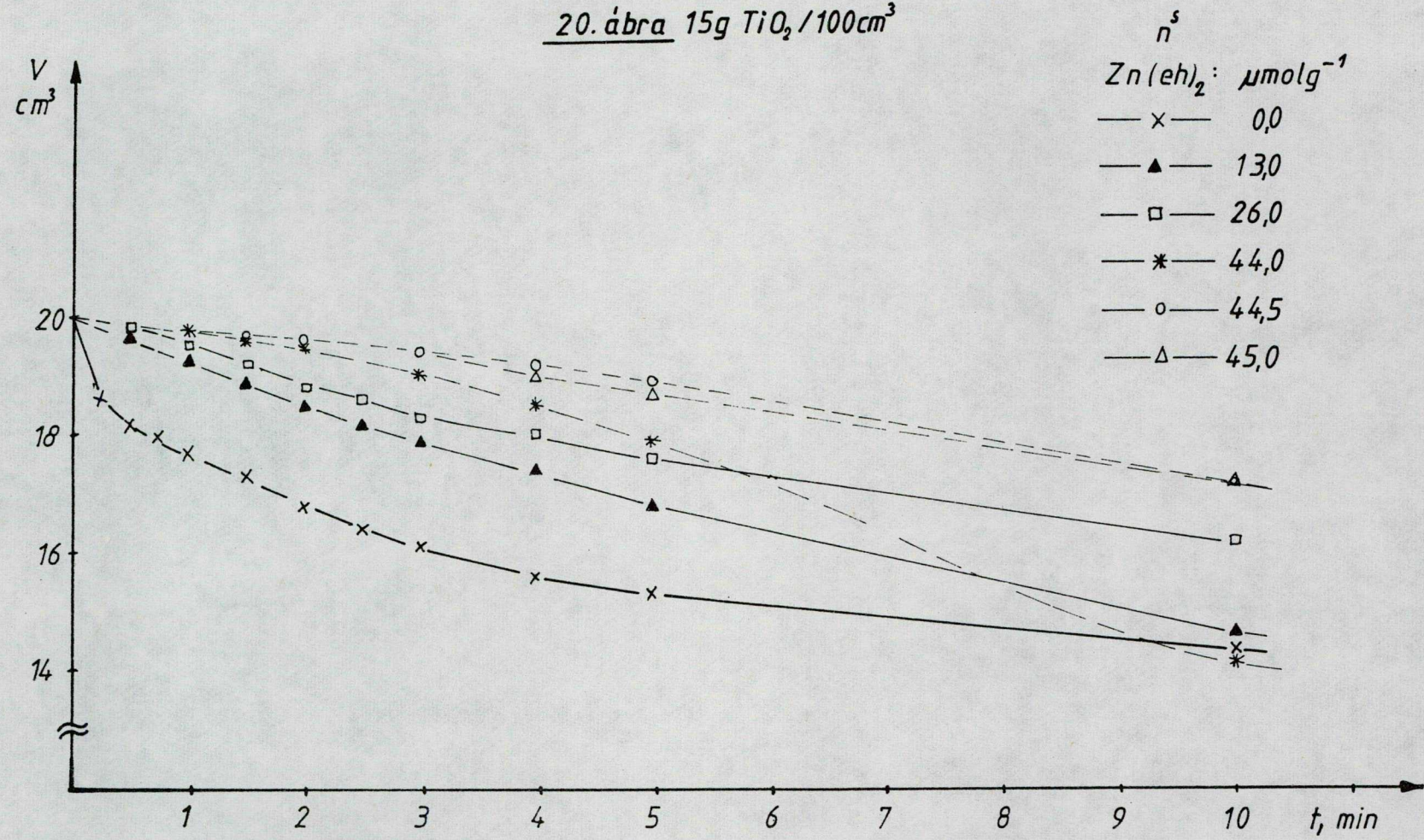


19. ábra 10,0g TiO₂/100cm³

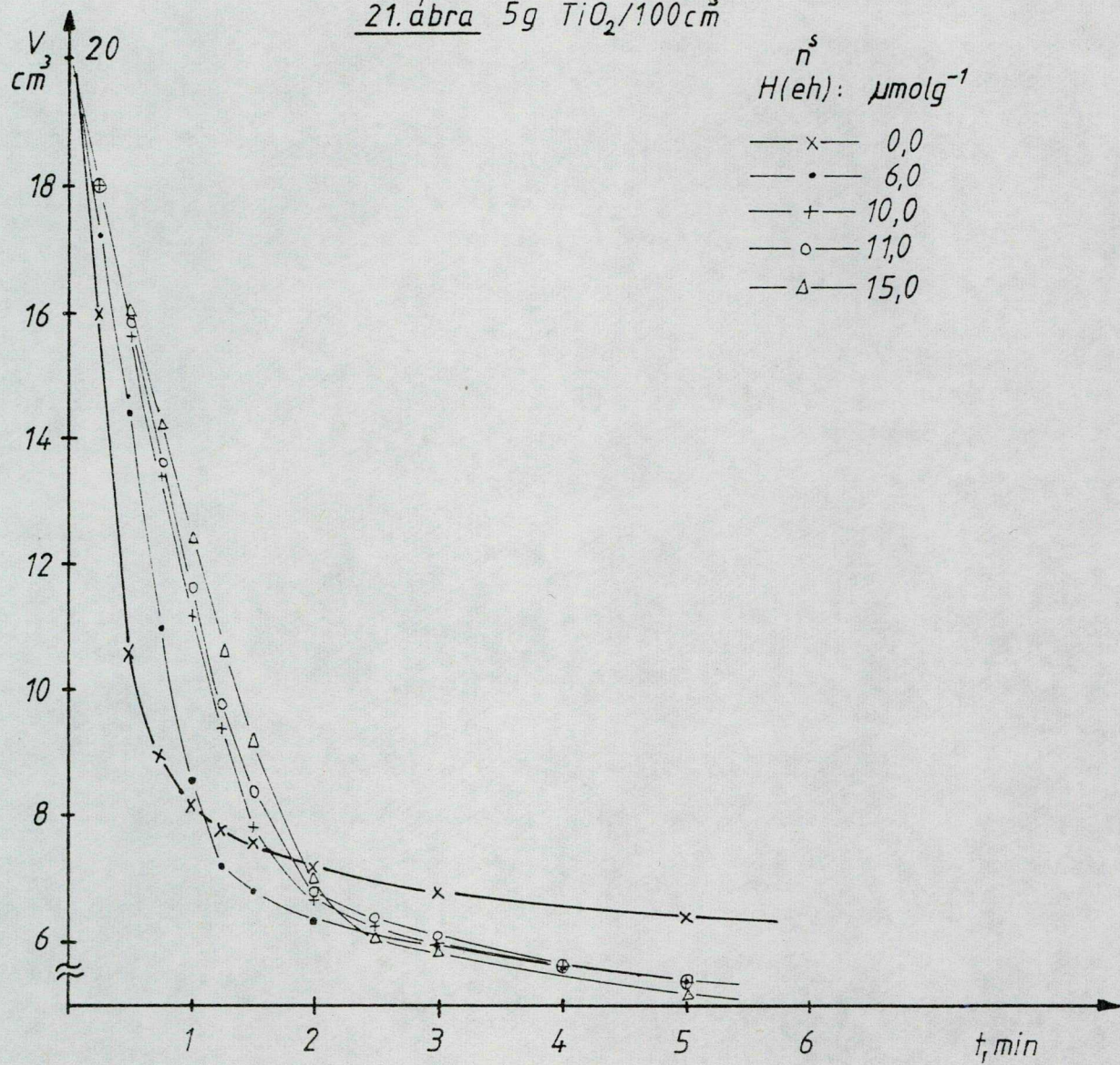
n^s
Zn (eh)₂ μmolg⁻¹



20. ábra 15g TiO₂/100cm³



21. ábra 5g TiO₂/100cm³



22. ábra $10\text{g TiO}_2/100\text{cm}^3$

n^s
 $H(\text{eh}): \mu\text{molg}^{-1}$

—x—	0,0
—□—	8,6
—•—	10,8
—+—	14,0
—○—	17,0
—△—	18,0

