

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**2009**

**Jiří PALARČÍK**

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**  
**KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE**

**STUDIUM ZETA POTENCIÁLU TITANOVÉ BĚLOBY**

**Jiří Palarčík**

**Disertační práce**

**2009**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY**

**STUDY OF ZETA POTENTIAL OF TITANIUM DIOXIDE**

**Jiří Palarčík**

**Dissertation**

**2009**

Prohlašuji:

Tuto disertační práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o využití této práce jako školního díla podle paragrafu § 60, odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Jiří Palarčík

Děkuji vedoucímu disertační práce doc. Ing. Ladislavu Svobodovi CSc. za odborné rady a čas věnovaný konzultacím v průběhu doktorského studia. Děkuji také všem kolegům za vytvoření příjemných pracovních podmínek.

Děkuji také pracovníkům společnosti ČTC AP a Precheza za poskytnuté vzorky titanové běloby, čas a cenné rady.

V neposlední řadě děkuji své rodině za trpělivost a podporu během mého studia.

## **Abstrakt**

Předkládána disertační práce se zabývá studiem zeta potenciálu titanové běloby. Pozornost byla věnována převážně vlivu povrchové úpravy  $\text{TiO}_2$  na výslednou závislost zeta potenciálu na pH a na polohu isoelektrického bodu, u vybraných vzorků bylo také sledováno jak tyto veličiny ovlivňuje disperzní prostředí. Byly provedeny experimenty pro posouzení shody výsledků měření na třech různých přístrojích (ZetaPALS, Coulter Delsa 440 SX a elektroakustický spektrometr DT 1200).

Experimenty prokázaly vliv použitého přístroje a koncentrace suspenze na zeta potenciál. Zatímco pro suspenze pod 1 hm. % je vhodnější použít přístroje měřící na principu rozptylu laserového paprsku, pro koncentrované systémy lze využít pouze přístroj elektroakustický.

Vliv povrchové úpravy byl sledován nejen u poloprovozních vzorků titanové běloby, ale také u několika komerčních vzorků. Nejvýznamněji byl průběh závislosti zeta potenciálu na pH a isoelektrický bod ovlivněn použitím  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{SiO}_2$ , oproti tomu vliv  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $\text{TiO}_2$  je minimální.

U komerčních vzorků byla prokázána významná odlišnost v průběhu závislosti zeta potenciálu na pH mezi anatasovým a rutilovým typem titanové běloby. Isoelektrické body titanové běloby rutilového typu byly nalezeny při vyšších hodnotách pH než u typu anatasového.

Významný je také vliv disperzního prostředí. Bylo prokázáno, že zeta potenciál titanové běloby je dobře měřitelný také v nevodném prostředí ethylenglykolu. Rozdíly v hodnotách zeta potenciálu zkoumaných vzorků jsou však malé a pro hodnocení odlišností v povrchových vlastnostech pigmentů nevhodné.

## **Klíčová slova**

Titanová běloba, oxid titaničitý, zeta potenciál, isoelektrický bod, povrchová úprava

## **Abstract**

The presented thesis deals with the study of zeta potential of titanium white. The attention was focused mainly on the effect of surface treatment to the final dependence zeta potential vs. pH and to the value of isoelectric point. It was also observed the effect of dispersion medium to these values for some chosen samples. The experiments for the examination of agreement of results obtained by using three different apparatuses (ZetaPALS, Coulter Delsa 440 SX and electro-acoustic spectrometer DT 1200) were made.

The experiments proved the effect of used apparatus and concentration of suspension on zeta potential. It is better to use apparatus based on principle of laser beam scattering for measuring of suspensions which concentration is lower than 1 percentage by weight. On the contrary electro-acoustic apparatus can be used only for measuring of systems with higher concentration.

The effect of surface treatment was observed not only for semiindustrials samples of titanium white, but also for some commercial samples. It was proved that the most important effect on the dependence zeta potential vs. pH and the values of isoelectric point was achieved by using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . On the contrary the effect of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{TiO}_2$  on these values is minimal.

It was proved the important diversity in the course of the dependence zeta potential vs. pH for anatase and rutile type of titanium white for commercial samples. The values of isoelectric point of rutile type of titanium white was found with higher pH values.

The effect of dispersion medium is also important. It was proved that the zeta potential of titanium white is also measurable in medium of ethylene glycol. The differences of zeta potential values of given samples are small and therefore unsuitable for evaluation of differences of pigment surface properties.

## **Key words**

Titanium white, titanium dioxide, zeta potential, isoelectric point, surface treatment

# Obsah

<b>ABSTRAKT</b> .....	6
<b>ABSTRACT</b> .....	7
<b>OBSAH:</b> .....	8
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	10
<b>1. ÚVOD</b> .....	12
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	14
2.1 Oxid titaničitý .....	14
2.1.1 Výroba titanové běloby.....	17
2.1.1.1 Síranový způsob výroby titanové běloby.....	17
2.1.1.2 Chloridový způsob výroby titanové běloby .....	18
2.1.2 Povrchová úprava titanové běloby.....	20
2.1.3 Fotoaktivita titanové běloby .....	21
2.1.4 Použití titanové běloby .....	24
2.2 Elektrokinetický ( zeta ) potenciál .....	25
2.2.1 Elektrokinetické jevy v disperzních soustavách .....	26
2.2.2 Elektrická dvojrstva .....	31
2.2.2.1 Helmholtz -Perrinův model elektrické dvojrstvy.....	33
2.2.2.2 Gouy-Chapmanův model elektrické dvojrstvy .....	34
2.2.2.3 Sternův model elektrické dvojrstvy .....	35
2.2.3 Faktory ovlivňující zeta potenciál.....	41
2.2.3.1 Vliv pH prostředí .....	41
2.2.3.2 Vliv teploty .....	43
2.2.3.3 Vliv koncentrace koloidního systému.....	44
2.2.3.4 Vliv velikosti částic .....	44
2.2.3.5 Vliv použitého způsobu měření $\zeta$ potenciálu .....	44
2.2.4 Metody měření $\zeta$ potenciálu .....	45
2.2.4.1 Metoda založená na rozptylu laserového paprsku .....	45
2.2.4.2 Metoda akustické a elektroakustické spektroskopie.....	46
2.2.4.3 Proudové metody .....	48



2.3 Stanovení velikosti částic práškových materiálů .....	50
2.3.1 Stanovení distribuce velikosti částic .....	51
2.3.1.1 Optické metody využívající rozptylu světla .....	52
2.3.1.2 Metoda dynamického rozptylu světla .....	53
2.3.1.3 Ultrazvukové metody .....	55
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>56</b>
3.1 Přístroje a zařízení .....	56
3.2 Použité chemikálie .....	62
3.3 Pracovní postupy .....	64
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>67</b>
4.1 Porovnání výsledků měření zeta potenciálu na různých přístrojích .....	67
4.1.1 Porovnání přístrojů ZetaPALS a DELSA 440 SX .....	68
4.1.2 Porovnání optických přístrojů a elektroakustického přístroje DT - 1200 .....	72
4.2 Vliv povrchové úpravy na $\zeta$ potenciál titanové běloby .....	77
4.2.1 Poloprovozní vzorky s označením PU .....	77
4.2.2 Poloprovozní vzorky s označením TYS .....	92
4.2.2.1 Vliv $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	98
4.2.2.2 Vliv $\text{TiO}_2$ .....	100
4.2.2.3 Vliv teploty .....	103
4.2.3 Poloprovozní vzorky s označením TIBA .....	105
4.2.4 Poloprovozní vzorky s označením P .....	113
4.2.5 Vzorky titanové běloby pro laminátové papíry .....	117
4.2.6 Vzorky rutilového kalcinátu .....	120
4.2.7 Vzorky AV01-FG, RG-15 a RGZ-150 .....	122
4.3 Stanovení $\zeta$ potenciálu titanové běloby v nevodném prostředí .....	132
4.3.1 Stanovení $\zeta$ potenciálu titanové běloby v ethylenglykolu .....	132
4.3.1.1 Hodnocení vlivu mokrého mletí na $\zeta$ potenciál titanové běloby .....	133
4.3.1.2 Porovnání $\zeta$ potenciálu titanové běloby různých výrobců .....	134
<b>5. ZÁVĚR</b> .....	<b>137</b>
<b>6 LITERATURA</b> .....	<b>141</b>
<b>7 PUBLIKACE AUTORA DISERTAČNÍ PRÁCE</b> .....	<b>148</b>

## Seznam symbolů a zkratek

$c$	koncentrace dané látky	$\text{mol.dm}^{-3}$
$c_i$	koncentrace iontů (rovnice 7)	$\text{mol.dm}^{-3}$
$d$	průměr částice, velikost částic	$\text{m}$
$f$	parametr rovnice (13)	1
$r$	poloměr částic	$\text{m}$
$s$	směrodatná odchylka	$\text{V}$
$x$	vzdálenost od elektrické dvojvrstvy	$\text{m}$
$z_i$	nábojové číslo iontu (rovnice 7)	1
$A$	průřez měřící cely	$\text{m}$
$A(\omega)$	kalibrační konstanta (rovnice 12)	
$E$	potenciální energie	$\text{J}$
$E$	intenzita elektrického pole (rovnice 9)	$\text{V.cm}^{-1}$
$F$	Faradayova konstanta	$\text{C.mol}^{-1}$
$F(Z_T Z_S)$	funkce akustické impedance (rovnice 12)	
$G$	parametr rovnice (13)	1
$I$	proud proudění	$\text{A}$
$L$	délka měřící cely	$\text{m}$
$R$	molární plynová konstanta	$\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$T$	teplota	$\text{K}$
$U$	potenciál proudění	
$\delta$	vzdálenost mezi deskami kondenzátoru	$\text{m}$
$\epsilon$	permitivita prostředí mezi deskami kondenzátoru	$\text{F.m}^{-1}$
$\epsilon_0$	permitivita vakua	$\text{F.m}^{-1}$
$\epsilon_r$	relativní permitivita kapaliny	1
$\epsilon_M$	dielektrická konstanta matrice	$\text{F.m}^{-1}$
$\rho_m$	hustota média	$\text{kg.m}^{-3}$
$\rho_p$	hustota částic	$\text{kg.m}^{-3}$
$\varphi_0$	rozdíl potenciálů mezi disperzní fází a roztokem	$\text{V}$
$\varphi^{(l)}$	elektrostatický potenciál kapaliny	$\text{V}$
$\varphi^{(s)}$	elektrostatický potenciál na povrchu částice	$\text{V}$

$v$	rychlost postupného pohybu částic	$m.s^{-1}$
$\mu_e$	elektroforetické pohyblivost	$m^2.V^{-1}s^{-1}$
$\eta$	dynamická viskozita kapaliny	Pa.s
$\omega$	frekvenční posun	$s^{-1}$
$q$	rozptylový vektor	
$\mu_\omega$	dynamická pohyblivost (mobilita)	$m.s^{-1}$
$\nu$	kinematická viskozita matrice	Pa.s
$\kappa$	vodivost elektrolytu (rovnice 17)	$S.m^{-1}$
$1/\kappa$	tloušťka difuzní části elektrické dvojvrstvy (rovnice 7)	m
$\lambda$	vlnová délka světelného paprsku	m
$\sigma$	povrchová hustota náboje	$C.m^{-2}$
$\zeta$	elektrokinetický (zeta) potenciál	V
ANOVA	analýza rozptylu	
CVI	Colloid Vibration Current	
ESA	sledování elektrokinetického zvuku (electro sonic amplitude)	
IEP	isoelektrický bod (bod nulového náboje)	
MS0	měrná suspenze číslo 0	
MS1	měrná suspenze číslo 1	
$pH_{IEP}$	hodnota pH isoelektrického bodu	
QELLS	kvazielastický rozptyl laseru	
P0	procedura číslo 0	
P1	procedura číslo 1	
PSD	rozdělení velikosti částic (Particle Size Distribution)	
TB	titanová běloba	
TMP	trimethylol propan	
ZS0	základní suspenze číslo 0	
ZS1	základní suspenze číslo 1	