

УДК 675.026.3, 675.046.14

**ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ПІГМЕНТНИХ  
КОНЦЕНТРАТІВ ДЛЯ ШКІРЯНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

О.Р. МОКРОУСОВА

Київський національний університет технологій та дизайну

*Шляхом дослідження кількісних закономірностей адсорбції, встановлення механізмів взаємодії аніонних барвників з поверхнею позитивно зарядженого гідроксохромового монтморилоніту та впливу на  $\zeta$ -потенціал і стійкість мінеральних дисперсій розроблено технологію отримання пігментних концентратів широкої кольорової гамми для шкіряного виробництва. Отримані мінеральні пігментні концентрати характеризуються глибоким насиченим кольором, високим рівнем покривності, стійкістю у часі та в складі покривної фарби, підвищеною адгезією покриття до шкіри*

Адсорбція позитивно заряджених гідроксохромових (ГОХ) комплексів обумовлює перезарядку поверхні високодисперсного мінералу – монтморилоніту (ММТ) [1] та різке підвищення його адсорбційної ємності до органічних речовин, що дисоціюють за аніонним типом [2]. Відповідно до цього відкривається можливість синтезу широкої кольорової гами пігментних концентратів для шкіряної промисловості та інших технічних галузей шляхом адсорбційного щеплення різних аніонних барвників на поверхні позитивно-зарядженого гідроксохромового монтморилоніту, що представляє широкий науковий інтерес. Однак на сьогоднішній день дуже мало робіт присвячено питанню розробки технології отримання мінеральних пігментних концентратів на основі досліджень адсорбційного та хімічного щеплення олігокатіонів багатозарядних металів, а потім і барвників, на поверхні високодисперсних мінералів [3]. Відомі роботи з використання алюмосилікатів для подальшої адсорбції аніонних барвників включають використання монтморилоніту, модифікованого гідролізатом колагену або, наприклад, продуктами його амінування, отриманих шляхом кислотного гідролізу колагенвмісних відходів шкіряного виробництва [4, 5]. Нажаль такі способи не знайшли широкого практичного застосування через те, що розчини гідролізату колагену проявляють високу модифікуючу дію поверхні монтморилоніту у кислому середовищі, що при відповідних рН знижує спорідненість отриманого пігментного концентрату до плівкоутворювачів, обумовлює його недостатню покривність та нестабільність у часі. В зв'язку з цим представляє інтерес розробка технології отримання кольорових пігментних концентратів шляхом встановлення кількісних закономірностей адсорбції, механізмів взаємодії аніонних барвників на ГОХ–ММТ та перезарядки його поверхні з урахуванням електрокінетичних досліджень, що на даний момент відсутнє в науковій літературі.

**Об'єкти та методи дослідження**

Об'єктом є технологія отримання мінеральних пігментних концентратів для шкіряної промисловості на основі монтморилоніта, модифікованого гідроксохромовими комплексами.

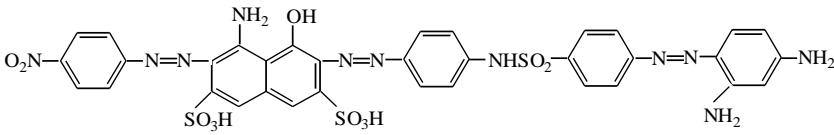
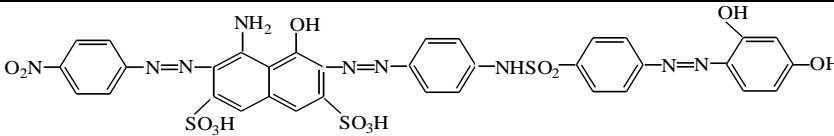
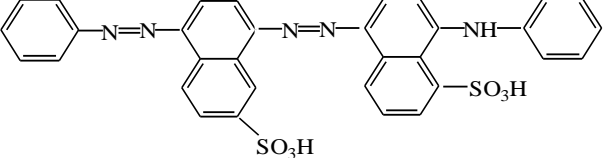
Предмет дослідження – механізми адсорбції та взаємодії аніонних барвників на монтморилоніті, модифікованому гідроксохромовими комплексами.

Як неорганічну основу для синтезу пігментного концентрату був обраний бентоніт Черкаського родовища (Україна) після ретельного очищення, відмивання та переведенням в Na-форму, а потім в ГОХ – монтморилоніт [1].

Основні колоїдно-хімічні характеристики ГОХ–ММТ, отриманого в результаті модифікування хромовим дубителем досліджені та наведені в роботах [1, 2].

Як адсорбати використовували типові аніонні барвники: аніонний чорний (1), аніонний темно-зелений (2) та аніонний синій (3). Нумерації барвників відповідає підписам кривих на рисунках. Вибір даних барвників обумовлений достатньо широким використанням їх в шкіряній промисловості. Деякі фізико-хімічні характеристики адсорбатів наведені в табл.1.

Таблиця 1– Фізико-хімічні характеристики барвників

Найменування барвників	Структурна формула	ММ, г/моль	ККМ, моль/л
Аніонний чорний ТУ-6-14-767		859	$1\text{--}3 \times 10^{-4}$
Аніонний темно-зелений ТУ-6-14-589		863	$2\text{--}4,5 \times 10^{-4}$
Аніонний синій ТУ-6-14-719		637	$3\text{--}5 \times 10^{-4}$

Адсорбцію барвників з водних розчинів на ГОХ–ММТ з основністю  $\text{OH}/\text{Cr}=1,0$  вивчали таким чином. До однакових наважок (0,1г) ГОХ–ММТ у вигляді 20 % пасти додавали по 100 мл розчинів барвника з різною концентрацією ( $2,5 \times 10^{-5}$  ÷  $1,0 \times 10^{-3}$  моль/л), суміш періодично струшували протягом 24 годин. Далі осаді відокремлювали від рідкої фази центрифугуванням (ОПН-8, швидкість 8000 об/хв), в розчині визначали рівноважну концентрацію барвників, використовуючи попередньо побудовану калібрувальну криву на фотоколориметрі ФЕК-56М [2].

Електрокінетичний потенціал визначали методом мікроелектрофорезу, а електропровідність суспензій вимірювали застосовуючи міст змінного струму Р-5021. Умови досліджень описані в роботі [1].

#### Постановка завдання

Метою роботи є вивчення механізму адсорбції аніонних барвників на поверхні ГОХ–ММТ та розробка технології отримання мінеральних пігментних концентратів для шкіряної промисловості.

#### Результати та їх обговорення

Для наукового обґрунтування технології отримання мінеральних пігментних концентратів для шкіряної промисловості вивчені закономірності адсорбції ряду аніонних барвників на позитивно зарядженому ГОХ–ММТ та її вплив на  $\zeta$ -потенціал і стійкість мінеральних дисперсій. Порівняння ізотерм адсорбції різних барвників (рис. 1) вказує на максимальну адсорбцію у випадку застосування

аніонного темно-зеленого. Незважаючи на те, що адсорбція всіх барвників зростає, найбільший максимум адсорбції спостерігається для синього барвника, а найменший – для аніонного чорного. Ймовірна причина цього явища полягає в тому, що внаслідок більш раннього міцелоутворення в розчинах аніонного чорного, прояв стеричного фактору при адсорбції його асоціатів у щільних мікропорах ГОХ–ММТ настільки суттєвий, що величина його адсорбції мінімальна. Саме стеричними ускладненнями пояснюється факт більш низького рівня адсорбції барвників з міцелярних розчинів, ніж з молекулярних.

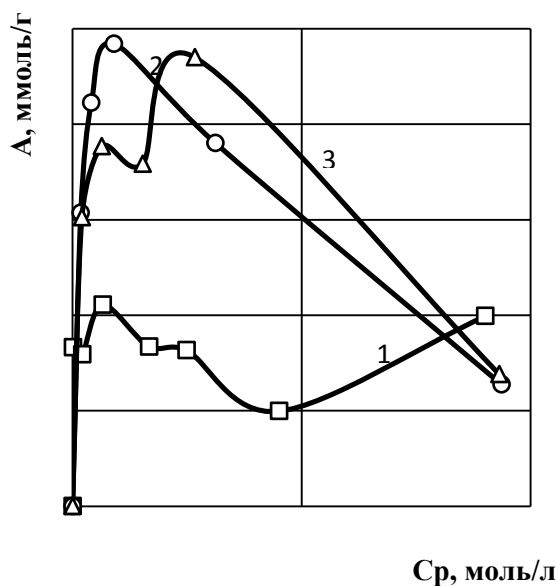


Рис. 1. Ізотерми адсорбції аніонних барвників на ГОХ–ММТ: 1 – аніонний чорний, 2 – аніонний темно-зелений, 3 – аніонний синій

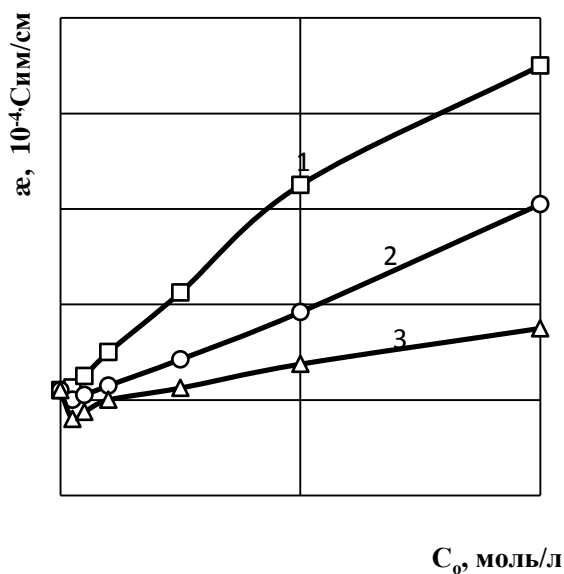


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності розчинів аніонних барвників від вихідної концентрації в результаті адсорбції на ГОХ–ММТ

Залежності питомої електропровідності від вихідної концентрації аніонних барвників (рис. 2) в певному діапазоні  $C_0$  мають лінійний вигляд, характерний для електролітів. Однак, в залежностях спостерігаються перегини при  $C_0 = 3,0 \times 10^{-4}$  і  $4,5 \times 10^{-4}$  моль/л для аніонного чорного та темно-зеленого, які відповідають максимумам на ізотермах адсорбції (рис. 1). Поява таких перегинів пов'язана з асоціацією молекул барвників у димери та появою критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) в їх розчинах. Звичайно для неіонних ПАВ ріст електропровідності уповільнюється вище ККМ через збільшення розміру асоціатів. Однак для даних аніонних барвників молекули поєднуються своїми гідрофобними ділянками, а зовнішні іоногенні та гідрофільні групи орієнтовані в розчин, тому зі збільшенням концентрації електропровідність росте швидше ніж до ККМ. Виходячи з форми залежності  $K=f(C_0)$  для синього барвника, міцелоутворення в його розчинах настає при більш високих концентраціях ( $>5 \times 10^{-4}$  моль/л).

Насправді, збіг максимумів на ізотермах адсорбції барвників з величинами їх ККМ не випадковий. Можливо припустити, що, поки адсорбуються індивідуальні молекули барвників, адсорбція прагне до насичення, відповідно рівнянню Ленгмюра, але як тільки в розчині барвника починається асоціація молекул у міцели, розмір яких перевищує ширину щілиноподібних пор

адсорбенту, вступає в силу стеричний фактор і адсорбція барвника зменшується.

Виключенням є чорний аніонний, для якого після досягнення максимуму–мінімуму на ізотермі спостерігається зона лінійного росту адсорбції від  $C_p$ . Ймовірно, що в даному випадку електростатичне латеральне відштовхування в надлишку компенсується зростаючою роллю Ван-дер-Ваальсових сил притягання в результаті появи міцелоутворення в розчині барвника ( $KKM=1-3 \times 10^{-4}$  моль/л). Це й приводить до псевдо ідеального адсорбційного характеру – лінійного росту адсорбції відповідно до закону Генрі [6].

Вплив хімічної будови барвників на їх адсорбційну спорідненість до поверхні ГОХ–ММТ чітко проявляється при порівнянні ізотерм адсорбції аніонного зеленого та аніонного чорного, молекули яких близькі за хімічною будовою, але відрізняються природою кінцевих функціональних груп ( $-OH$  і  $-NH_2$  відповідно). В той час як фенольні  $OH$ -групи аніонного темно-зеленого надають слабо кислі (більш електронегативні) властивості, аміно  $NH_2$ -групи бензольного кільця аніонного чорного надають його молекулі слабо основний (більш електропозитивний) характер. Внаслідок цього спостерігається більш висока спорідненість у випадку адсорбції аніонного темно-зеленого (рис. 1). Що стосується впливу сульфогруп на адсорбцію, то воно практично рівноцінно для всіх трьох барвників, тому що число таких груп однаково в молекулах всіх використаних барвників, але взагалі, збільшення числа  $-SO_3H$ -груп у молекулі барвника різко зменшує його адсорбцію внаслідок посилення латеральних електростатичних взаємодій в адсорбційному шарі [7]. Як було показано в роботі [8], латеральні електростатичні взаємодії адсорбованих молекул особливо переважають при адсорбції довголанцюгових ПАР на гідрофільних поверхнях. На нашу думку, крім міцелоутворення та впливу стеричного фактору, саме ці взаємодії, що підсилюються в міру адсорбції та заповнення поверхні, можуть обумовлювати складну форму ізотерм адсорбції та появу на них максимумів і мінімумів залежно від ступеня компенсації специфічними силами адсорбції (рис.1). Разом з цим, такі сполуки з ароматичними ядрами можуть взаємодіяти з поверхнями різної природи так сильно, що навіть якщо їх іоногенні групи несуть однойменний з поверхнею електричний заряд, все одно їх адсорбція завжди буде позитивною. В іншому випадку, крім Ван-дер-Ваальсових, найбільш ймовірні сильні специфічні взаємодії між  $\pi$ -електронними зв'язками ароматичних фрагментів молекул барвників і позитивно-зарядженими полікатионами хрому на поверхні ГОХ–ММТ.

Залежності  $\zeta$ -потенціалу дисперсій ГОХ–ММТ як функції концентрації розчинів барвників представлені на рис. 3. Як видно, взаємодія ГОХ–ММТ з усіма дослідженими аніонними барвниками супроводжується різким початковим зменшенням позитивної величини  $\zeta$ -потенціалу, переходом через і.е.т. та наступним зростанням його негативного значення з виходом на плато. Така зміна  $\zeta$ -потенціалу переконливо свідчить про те, що іонообмінна адсорбція аніонних барвників в даному випадку носить специфічний характер і відбувається незворотно в щільному шарі Штерна. Саме через це поверхня ГОХ–ММТ після контакту з розчинами даних барвників набуває негативного електричного заряду. Величина  $\zeta$ -потенціалу, що відповідає даному заряду тим вище, чим вища адсорбція барвника й тим нижче, чим більша товщина адсорбційного шару за рівних інших умов ( $A$ ,  $pH$ , іонна сила розчину, заряд аніону барвника тощо). Через це результативний хід залежностей  $\zeta=f(C_{\text{барв}})$  визначається конкуренцією цих двох факторів. Оскільки товщина адсорбційного шару при однаковій величині адсорбції барвників

залежить від розміру та орієнтації їх молекул на поверхні, то зміна  $\zeta$ -потенціалу буде залежати і від будови адсорбційного шару, точніше, від способу упакування адсорбованих молекул на поверхні адсорбенту.

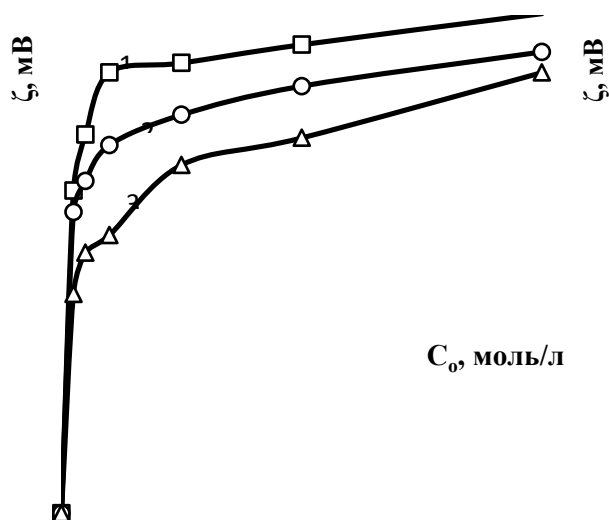


Рис. 3. Залежність  $\zeta$  – потенціалу дисперсій ГОХ-ММТ в розчинах барвників

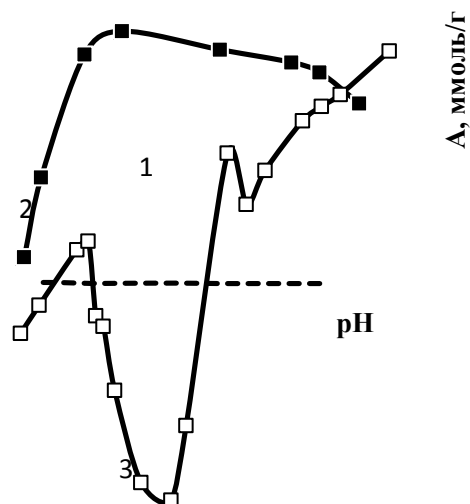


Рис. 4. Вплив pH середовища на адсорбцію барвника (1) та  $\zeta$  – потенціал дисперсій ГОХ-ММТ в розчині аніонного чорного (2) і у розчині сполук Cr(III) (3)

Узагальнюючий аналіз ізотерм адсорбції та  $\zeta$ -потенціалу дисперсій показує, що взаємодія ГОХ-ММТ з аніонними барвниками супроводжується початковим зменшенням стійкості позитивно заряджених дисперсій через нейтралізацію та подальшу коагуляцію. В і.е.т. стійкість незаряджених дисперсій мінімальна. Подальша адсорбція барвників призводить до стабілізації дисперсій з негативним знаком заряду і їх стійкість різко зростає. При цьому ГОХ-ММТ утворюють дуже стійкі зафарбовані золі, що є суттєво важливим для ефективного застосування пігментних концентратів у шкіряній промисловості. В такому стані частинки пігменту максимально дисперговані та легко дифундують в мікроструктуру дерми.

Вплив pH середовища на адсорбцію та  $\zeta$ -потенціал ГОХ-ММТ в 0,0005 М розчині аніонного чорного зображено на рис. 4. Як видно адсорбція аніонного чорного на ГОХ-ММТ характеризується максимумом в інтервалі pH 5–6, в межах якого поверхня адсорбенту носить позитивний заряд. Вище та нижче цього інтервалу pH адсорбція всіх аніонних барвників зменшується. Уявний ріст адсорбції аніонного чорного при подальшому зменшенні pH до 2,0 пояснюється пригніченням дисоціації його кислотних функціональних  $\text{SO}_3\text{H}$ -груп, різким зменшенням розчинності та осадженням барвника. Зменшення адсорбції та вихід її на плато при зсуві pH у більш лужну зону пов'язані з перетворенням складу ГОХ-комплексів та зміною знаку заряду поверхні ГОХ-ММТ з позитивного на негативний.

Як впливає із порівняння кривих  $\zeta = f(\text{pH})$  для ГОХ-ММТ (рис. 4), від pH-залежності  $\zeta$ -потенціалу різко змінюється в 0,0005 М розчинах аніонного барвника.

Характерні для вихідного ГОХ-ММТ ізоелектричні точки при pH ~ 3,9 і 7,0 зникають і стають не визначеними. При всіх pH  $\zeta$ -потенціал частинок має негативне значення через адсорбцію аніонів

барвника. Це свідчить про специфічний характер адсорбції аніонних барвників на поверхні ГОХ–ММТ та про те, що властивості подвійного електричного шару (ПЕШ) домінують в результаті адсорбції даних сполук.

Щодо механізму адсорбції, необхідно також відзначити, що наявність на поверхні ГОХ–ММТ олігокатіонів хрому з сильною комплексоутворювальною здатністю допускає утворення комплексних сполук між ними та функціональними групами барвників (наприклад,  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ), що виступають у ролі лігандів. Крім того, слід враховувати, що внаслідок електростатичних та координаційних взаємодій можливе утворення нерозчинних милоподібних комплексних сполук барвників з поверхневими олігокатіонами хрому типу:  $\text{ММТ}-\text{Cr}^{n+} \dots \text{O}_3\text{S}-\text{Rn}$ . Ймовірно, цим і пояснюється незворотність адсорбції барвників та висока стабільність зафарбовування отриманих пігментних концентратів, які не знебарвлюються при зміні рН або  $C_{\text{ел}}$ .

Отже, характерною рисою адсорбції всіх досліджуваних барвників є те, що після досягнення певного максимуму, специфічного для даного барвника, подальша його адсорбція з ростом  $C_p$  зменшується. Ця особливість пояснюється декількома причинами:

- 1) проявом стеричного фактору в результаті адсорбції асоціатів барвників,
- 2) зменшенням позитивного заряду поверхні по мірі «зв'язування» аніонів барвників, її наступною перезарядкою та ростом електронегативності, що зменшує подальшу адсорбцію,
- 3) посиленням електростатичних латеральних взаємодій між адсорбованими аніонами сульфобарвників в адсорбційному шарі.

Відповідно до віщенаведених досліджень можна зробити висновок, що адсорбція аніонних барвників на ГОХ-ММТ дає можливість отримати мінеральні пігментні концентрати насиченого глибокого кольору, відповідного забарвлення, стійкі у часі. З урахуванням електрокінетичних досліджень була розроблена технологія отримання мінеральних пігментних концентратів, яка полягає в наступних стадіях:

- отримання дисперсії *На-монтморилоніту* шляхом обробки дисперсії монтморилоніту карбонатом натрію (витрати 6,0 % від маси сухого мінералу) з метою диспергування;
- отримання *ГОХ-монтморилоніту* шляхом обробки *На-монтморилоніту* розчином хромового дубителя (витрати 10,0 % від маси сухого мінералу в перерахунку на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) з метою катіонування (перезарядки) поверхні монтморилоніту;
- введення в дисперсію ГОХ-монтморилоніту розчину аніонного барвника з метою адсорбції останнього на поверхні частинок мінералу та отримання пігментного концентрату (ПК).

Технологічна реалізація описаних стадій полягала в тому, що в реактор, оснащений механічною мішалкою, вводять 100 г бентоніту (вміст монтморилоніту 85 %), 1000 мл води та карбонат натрію з витратою 6,0 % від маси сухого мінералу у вигляді 30%-го розчину. При перемішуванні протягом 2 годин підтримують температуру на рівні 50-60 °С. рН дисперсії складає 6,0-6,5. Після отримання стійкої та рівномірної дисперсії мінералу виконують катіонування поверхні його частинок, для чого в дисперсію вводять розчин основного сульфату хрому основністю 40% в кількості 10,0 % від маси бентоніту в перерахунку на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Перемішування продовжують ще 60 хв до отримання однорідної маси сіро-голубого кольору. рН дисперсії модифікованого монтморилоніту складає 3,5-4,0. Далі отриманий

модифікат використовують для осадження аніонних барвників, для чого в дисперсію ГОХ–ММТ вводять розчинений у воді барвник аніонний для шкіри у кількості 100 % від маси сухого мінералу при постійному перемішуванні протягом 1 год [3].

Отримані пігментні концентрати були використані у приготуванні покривної фарби для оздоблення лицьових шкір для верху взуття за методикою [9]. Витрати пігментного концентрату та плівкоутворювача взяті у співвідношенні 1:5 відповідно.

В табл. 2 наведені показники пігментних концентратів та властивостей покривних плівок на шкірі.

Таблиця 2. Показники пігментних концентратів та властивостей покривних плівок на шкірі

Показники		Вид барвника		
		Аніонний чорний	Аніонний темно-зелений	Аніонний синій
Колір пігментного концентрату		чорний	темно-зелений	темно-синій
Показники пігментного концентрату				
Покривність, г/м <sup>2</sup>		7,5	12,5	12,7
Осаджуваність, % через 24 год.		-	-	-
Властивості покривної плівки на шкірі				
Адгезія, Н/м	сухий стан	490	440	430
	мокрый стан	220	210	200
Товщина покривної плівки, г/м <sup>2</sup>		33,7	33,9	32,9
Стійкість до багаторазових вигинів, бали		5	5	5
Стійкість до мокрого тертя, оберти		560	890	550

Пігментні концентрати, отримані запропонованим способом, характеризуються високою якістю за рахунок підвищення покривності, виключення осаджуваності пігментів у складі покривної фарби, підвищення адгезії покривної плівки до шкіри, зростання стійкості покриття до багаторазових вигинів та мокрого тертя.

### Висновки

Для наукового обґрунтування технології отримання та застосування мінеральних пігментних концентратів в шкіряній промисловості вивчені закономірності адсорбції ряду аніонних барвників на позитивно зарядженому ГОХ–ММТ та її впливу на  $\zeta$ -потенціал і стійкість мінеральних дисперсій. Показано, що адсорбція барвників здійснюється за механізмом аніонного обміну, що доповнюється дією специфічних Ван-дер-Ваальсових сил, Н-зв'язків, кулонівської та координаційної взаємодії з поверхневими поліоксидатіонами Cr(III). Отримані для всіх барвників ізотерми характеризуються максимумом адсорбції, що пояснюється дією стеричного фактору, а також присутністю декількох механізмів адсорбції, які компенсують один одного.

Загальний аналіз досліджень вказує, що на адсорбцію аніонних барвників на ГОХ–ММТ значно впливають як хімічна будова адсорбату, так і електроповерхневі властивості межі поділу фаз, причому вплив подвійного електричного шару є домінуючим фактором.

Адсорбція барвників залежить від рН середовища, яка проявляє максимальне значення в інтервалі рН 4,5–6,0, в межах якого поверхня ГОХ–ММТ несе позитивний заряд.

Електроповерхневі дослідження дозволили розробити технологію отримання кольорових пігментних концентратів для шкіряного виробництва насиченого глибокого кольору, стійкі у часі, які характеризуються високими якісними та експлуатаційними показниками.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Мокроусова, О.Р. Поліфункціональні матеріали для рідинного оздоблення шкір. Вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на електроповерхневі та структурні властивості дисперсій / О.Р. Мокроусова, В.Н. Морару // Вісник КНУТД. – 2011. – № 1. – с. 84-93.
2. Мокроусова, О.Р. Адсорбція лігносульфонату натрію на гідроксохромовому монтморилоніті / О.Р. Мокроусова, А.Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2011. – № 2. – с. 133-139.
3. Morkousova, O. Pigment concentrate with montmorillonite for leather coat finishing / O. Morkousova, O. Pleten, E. Kasyan // Innovations in clothes and footwear. Edited by M. Pawlowa and I. Frydrych. – Radom. – 2010. – p. 391-396.
4. Способ получения пигментов для кожи: А. С. 331077 СССР, М. Кл С 09 d 3/00 / М. Л. Шевченко, И. Г. Успенская, И. Н. Алатирцева, Т. А. Гусева – № 1432110/23-5; Заявл. 15.05.70; Опубл. 07.03.72, Бюл. № 9. – 2 с.
5. Матківський, М. П. Покривні пігментні концентрати для шкіри на основі дисперсних мінералів: Автореф. Дис. канд. техн. наук: 16.11.95 / Державний університет «Львівська політехніка». – Львів, – 1995. – 22 с.
6. Фридрихсберг, Д.А. Курс колоїдної хімії. Л.: Хімія, 1974, 352.
7. Celik, M.S. Adsorption of ethoxylated sulfonate and nonionic homologs on coal / M.S. Celik // J. Colloid. Interface Sci. – 1989. – vol.129. – p. 428-440.
8. Koopal, L.K. and L. Keltjens, Adsorption of ionic surfactants on charged solids: adsorption models / L.K. Koopal, L. Keltjens // Colloids Surf., – 1986. – vol.17. – 371 p.
9. ТМ-7.5–4 «Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кіньських». ЗАТ «Чинбар». м. Київ. 2003 р.