УДК 678:66.08-09

Ю.Б.Подоба, В.П. Новіков, Л.П. Олійник
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра загальної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВИХ ГІДРОФОБІЗАТОРІВ ТА НАПОВНЮВАЧІВ БІЛКОВИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВІ ДИСПЕРСІЇ МІНЕРАЛЬНИХ ЧАСТИНОК ЕПОКСИДІВ ВИЩИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

© Подоба Ю.Б., Новіков В.П., Олійник Л.П., 2009

Досліджено основні характеристики нових гідрофобізаторів та наповнювачів білкових волокон (кетгуту) на основі дисперсії мінеральних частинок та показано, що для повного використання гідрофобізатора в процесі обробки кетгуту і збільшення його гідрофобності необхідно додавати додаткову кількість епіхлоргідрину.

Main characteristics of new hydrophobizators and filler for albumen fibre on basse of dispersion of mineral particle modified by epoxides of high alkyl acids an it was shown that need add quantity of epichlorhydren for whole using of hydrophobizator in the proces of fibre treating increase of their hydrophobity.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Використання гідрофобізаторів на основі вищих алкілів з реакційно здатними функціональними групами, які, як правило, нерозчинні у воді, вимагає застосування поверхнево активних речовин для диспергування гідрофобізаторів у водному середовищі, покращення їх проникнення у пори чи волокна матеріалу. Однак поверхнево-активні речовини повністю не адсорбуються матеріалом, що обробляється, а це сприяє встановленню рівноваги між концентрацією гідрофобізатора на волокнах матеріалу і у водній фазі, недостатньо повному використанню гідрофобізатора і його підвищеній витраті. Крім того, стічна вода після процесу гідрофобізації містить значні кількості поверхнево-активної речовини та невикористаного гідрофобізатора. Стабільність таких дисперсій достатньо висока, що вимагає великих площ для очисних споруд для знешкодження відпадків і доведення води до необхідних технічних норм. Саме тому останнім часом поширюється використання композицій гідрофобізаторів, які б давали змогу не тільки одержувати матеріали з достатньо високими гідрофобними властивостями і якістю матеріалу, але й зменшувало б використання води в цьому процесі і концентрацію органічних речовин в ній до прийнятних концентрацій.

Із зменшенням концентрації поверхнево-активних речовин у водній фазі в процесі гідрофобізації також значно зменшується концентрація високодисперсного наповнювача в стічних водах за рахунок збільшення ефективності наповнення волокнистого матеріалу. Отже, найперспективнішими композиціями для гідрофобізації та наповнення матеріалів є системи, в яких поверхнево-активні речовини вступають в реакції з утворенням нерозчинних у воді сполук.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Синтетичні матеріали різної природи з активними функціональними групами для обробки білкових волокон [1, 2] дають змогу досягти високої якості і достатньо ефективного використання реагентів при використанні спеціальних технологій її обробки. Використання карбоксилвмісних силоксанів [3], гібридного силікованого желатину [4] приводить до утворення зв'язків між гідрофобізатором і білковими волокнами. Внаслідок цього зменшується концентрація реагентів у воді після процесу гідрофобізації і ефективність використання модифікуючих матеріалів. До недоліків цих реагентів належать нестабільність

покриття внаслідок гідролізу силоксанів. Прийнятнішим є використання фторорганічних реагентів з активними функціональними групами [5], які дають змогу надати поверхні волокон протизабруднюючих властивостей разом з їх гідрофобізацією. Однак ці речовини є доволі дефіцитними і коштовними, тому їх широке застосування обмежене.

Збільшення стабільності дисперсії мінерального наповнювача і гідрофобізатора сприяє дифузії цих речовин в пори між волокнами матеріалу, з одного боку, але водночас зменшує імовірність їх адсорбції на волокнах. У результаті процесів десорбції цих речовин з волокнистого матеріалу значно зменшується ступінь використання реагентів в процесі наповнення і гідрофобізації волокнистого матеріалу. Однак можливість керованого руйнування дисперсій в ході процесу обробки волокнистого матеріалу [6] дає змогу поступово вводити дисперсний наповнювач і гідрофобний компонент композиції в волокнистий матеріал.

Використовуючи як гідрофобізатор волокна композиції, яка містить сульфатне мило та хлорид алюмінію [7], одержано якісний кетгут з натуральним покриттям. Розхід реагентів в процесі досягає 95 %, що значно підвищує його ефективність та зменшує концентрацію реагентів у воді після закінчення процесу гідрофобізації. Крім цього, сульфатне мило є відпадком целюлозно-паперового виробництва, і його ціна як побічного продукту достатньо низька. До недоліків цього процесу належать поступове введення розчину сульфату алюмінію до суміші компонентів гідрофобізатора, оскільки передозування сульфату алюмінію призводить до різкої коагуляції системи і отримання браку в результаті процесу. Невиконання регламенту або використання нестандартних продуктів знижує якість білкових волокон. Волокна кетгуту, обробленого таким чином, зв'язані з гідрофобізатором іонними зв'язками, які гідролізують під дією вологи, що погіршує якість кетгуту в процесі експлуатації.

Отже, найперспективнішими композиціями для гідрофобізації кетгуту є дисперсії, які руйнуються після проникнення реагентів в пори кетгуту, а реагенти гідрофобізуючої композиції хімічно зв'язуються з поверхнею волокон кетгуту з утворенням ковалентних зв'язків.

Мета роботи. Дослідження основних характеристик нових гідрофобізаторів та наповнювачів білкових волокон на основі дисперсії мінеральних частинок епоксидів вищих жирних кислот.

Експериментальна частина. Процес гідрофобізації та наповнення кетгуту проводили в термостатованому реакторі з мішалкою. До реактора завантажували зважені зразки кетгуту, доливали таку саму масу води і при перемішуванні нагрівали до 40 – 45 ºС. Після цього до реактора доливали певну кількість дисперсії гідрофобізатора-наповнювача і реакційну масу витримували протягом 2-х годин. Після закінчення процесу воду відфільтровували на воронці Бюхнера. Досліджували оптичну густину і поверхневий натяг відфільтрованої води. Зразки кетгуту сушили при температурі 60 – 65 ºС протягом 14 – 16 годин. У процесі сушіння епоксидні групи взаємодіють з активними функціональними групами волокон кетгуту і ОН групами на поверхні каоліна з утворенням міцних ковалентних зв'язків за реакціями:

$CH_2CH_2CH_2OOC\text{-}R + H\text{-}NH\text{-волокно} \rightarrow CH_2CH_2(OH)CH_2OOC\text{-}R$ \ / | O NH-волокно
$CH_2CH_2CH_2OOC\text{-}R + H\text{-}O\text{-наповнювач} \rightarrow CH_2CH_2(OH)CH_2OOC\text{-}R$ \ / | O O-наповнювач

Частину сухих зразків кетгуту зважували і екстрагували толуолом 6 – 8 годин в апараті Сокслета для визначення вмісту вільних вищих жирних кислот чи епоксидів вищих жирних кислот. Другу частину зразків спалювали при 600 – 700 ºС для визначення вмісту мінералів у шкірі.

Залежність оптичної густини води після процесу гідрофобізації та її поверхневого натягу показана на рис.1 та 2.

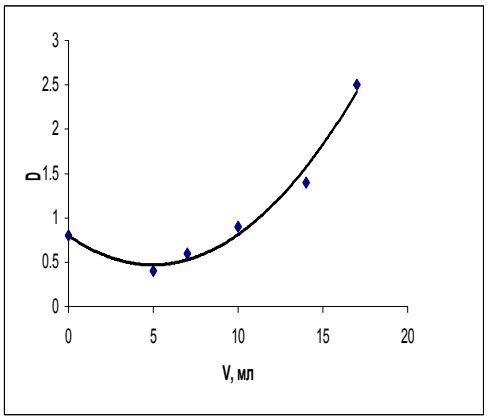

Рис.1. Залежність оптичної густини води після процесу гідрофобізації та наповнення кетгуту від об'єму 10%-ї дисперсії епоксидів вищих жирних кислот та каоліну

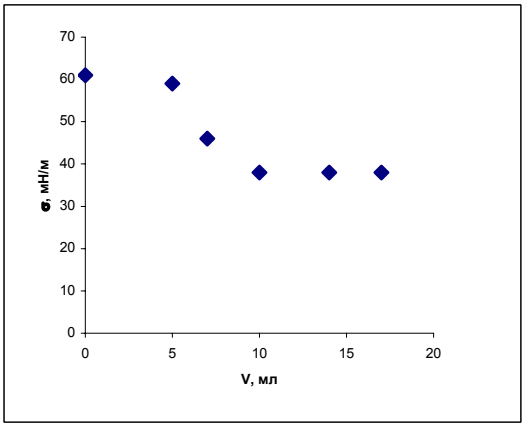

Рис.2. Залежність поверхневого натягу води після процесу гідрофобізації та наповнення кетгуту від об'єму 10%-ї дисперсії епоксидів вищих жирних кислот та каоліну

Як видно з рис.1, оптична густина кетгуту, не обробленого гідрофобізатором, є достатньо високою. Це, очевидно, обумовлено вимиванням із кетгуту недостатньо добре зв'язаних волокон. При невеликих об'ємах гідрофобізатора, доданого до реакційної маси, оптична густина дещо падає. За нашим припущенням, це пов'язано із зміною pH середовища. Подальше зростання оптичної густини води обумовлене стабілізацією як самого гідрофобізатора, так і вимитих волокон кетгуту надлишковою кількістю солей вищих жирних кислот, яка слугує для стабілізації дисперсії гідрофобізатора.

На рис.2 показано, що поверхневий натяг води після гідрофобізації кетгуту без додавання гідрофобізатора і при додаванні 5 мл гідрофобізатора практично однакові, що свідчить про відсутність вільних солей вищих жирних кислот у воді. Водночас додавання 7 мл гідрофобізатора значно зменшує поверхневий натяг води, досягаючи мінімуму при додаванні 10 мл гідрофобізатора-наповнювача. Отже, надлишкові солі вищих жирних кислот, які слугують стабілізатором дисперсії гідрофобізатора при його виготовленні і зберіганні, не дають змоги повністю використати його при гідрофобізації кетгуту. Для кращого використання гідрофобізатора, очевидно, доцільно вводити додаткову кількість епіхлоргідрину в процесі обробки кетгуту. Результати визначення вільних жирних кислот чи епоксидів вищих жирних кислот і мінеральних речовин в обробленому кетгуті наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Залежність кількості вільних жирних кислот чи епоксидів вищих жирних кислот і мінеральних речовин в обробленому кетгуту від об'єму доданої дисперсії гідрофобізатора

№ з/п	Об'єм доданого гідрофобізатора, мл	Частка вільних жирних кислот від кількості введеного гідрофобізатора, %	Частка мінеральних речовин в кетгуті, %
1	0	-	2
2	5	3	4
3	10	7	9
4	15	11	12

Як видно з табличних даних, кількість вільних вищих жирних кислот чи їх епоксидів зростає із збільшенням об'єму введеної дисперсії гідрофобізатора, що може бути пов'язано із збільшенням концентрації стабілізатора дисперсії, солей вищих жирних кислот. Концентрація мінеральних речовин у кетгуті збільшується практично пропорційно до збільшення об'єму введеної дисперсії гідрофобізатора-наповнювача. Очевидно, каолін практично повністю входить до структури кетгуту. Дійсно, спалювання залишку після висушування води, одержаної в результаті гідрофобізації кетгуту, не показало наявності значної кількості мінеральних солей.

З метою збільшення ефективності використання реагентів, а саме епоксидів вищих жирних кислот та стабілізатора, очевидно, доцільно вводити додаткову кількість епіхлоргідрину під час гідрофобізації кетгуту. Для цього перед використанням дисперсії епоксидів вищих жирних кислот до неї додатково додавали різну кількість епіхлоргідрину і процес проводили, як описано вище. Залежність оптичної густини та поверхневого натягу води після процесу гідрофобізації від кількості введеного епіхлоргідрину показано на рис.3 та 4.

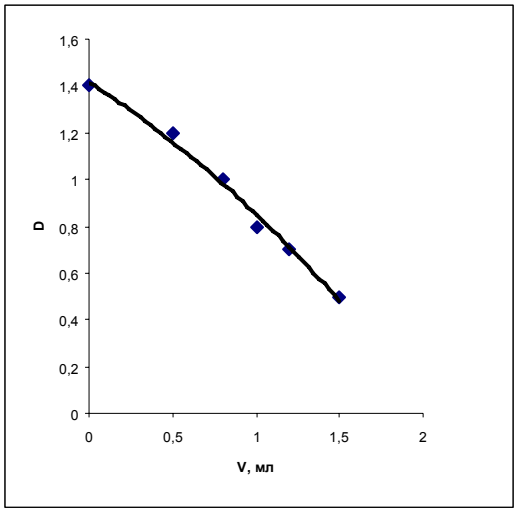

Рис.3. Залежність оптичної густини води після процесу гідрофобізації від кількості введеного епіхлоргідрину

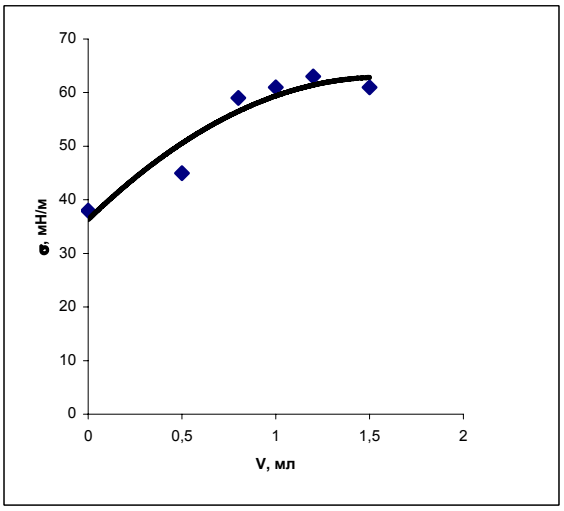

Рис.4. Залежність поверхневого натягу води після процесу гідрофобізації від кількості введеного епіхлоргідрину

Як видно з рис.4, оптична густина води після гідрофобізації кетгуту зменшується при додаванні додаткової кількості епіхлоргідрину, досягаючи величини, меншої від оптичної густини води після її обробки водою, без гідрофобізатора. Це, очевидно, пов'язано із додатковим зшиванням волокон кетгуту надлишковим епіхлоргідрином за реакціями:

$$CH_2CH_2CH_2\text{-}Cl + \text{H-NH-волокно} \rightarrow CH_2CH_2CH_2\text{-NH-волокно} + HCl$$

$$CH_2CH_2CH_2\text{- NH-волокно} + \text{H-NH-волокно} \rightarrow CH_2CH_2(OH)CH_2\text{- NH-волокно}$$

Отже, при додаванні додаткової кількості епіхлоргідрину pH середовища змінюється під час гідрофобізації кетгуту і досягає значення 3,2 після додавання 0,8 мл епіхлоргідрину до дисперсії епоксидованих вищих жирних кислот.

Екстракція отриманих кетгутів толуолом показала, що кількість вільних жирних кислот і їх епоксидованих похідних значно зменшується (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність вимитих толуолом жирів з кетгуту від кількості додатково доданого епіхлоргідрину

№ з/п	Об'єм доданого епіхлоргідрину, мл	Частка вільних жирних кислот від кількості введеного гідрофобізатора, %	Частка мінеральних речовин в шкірі, %
1	0	11	12
2	0,5	8	10
3	0,8	5	13
4	1,0	2	12
5	1,2	3	11

Як видно з табличних даних, частка вільних жирів в кетгуті зменшується до 2% при додаванні 1 мл додаткового епіхлоргідрину. Повного зв'язування жирів не відбувається, очевидно, внаслідок присутності в синтетичних жирних кислотах значної кількості парафінів, які і вимиваються толуолом. Практично постійне значення кількості мінералів в кетгуті при різних кількостях доданого епіхлоргідрину свідчить про повне зв'язування каоліну.

Таблиця 3

Вплив кількості стабілізатора і додаткової кількості епіхлоргідрину на ступінь використовування гідрофобізатора і гідрофобність кетгуту

Об'єм гідрофобізатора, мл	Об'єм епіхлоргідрину, мл	Ступінь використання гідрофобізатора, %	Гідрофобність кетгуту, хв
2	0	99	0,5
5	0	97	2
10	0	93	10
15	0	89	19
15	0,5	95	38
15	0,8	97	96
15	1,0	98	240
15	1,2	99	260

Як видно з табличних даних, частка використання гідрофобізатора зменшується із зростанням об'єму гідрофобізатора, введеного в реакційну масу, однак гідрофобність кетгуту при цьому значно зростає, досягаючи 19 – 21 хвилини. З введенням додаткової кількості епіхлоргідрину збільшується частка використання гідрофобізатора в процесі обробки кетгуту і значно збільшується гідрофобність кетгуту за рахунок зменшення кількості солей вищих жирних кислот у волокнах кетгуту.

Висновки. Визначено оптимальні умови для гідрофобізації кетгуту і показано, що для повного використання гідрофобізатора в процесі обробки кетгуту і збільшення його гідрофобності необхідно додавати додаткову кількість епіхлоргідрину.

1. Nieuwenhuizen L. Synthetic materials for skin, leather and furs. // J.American Institute for conservation. – 1998. – 37. – P.135–145. 2. US Pat. 5931970. Process for treating leather with surfactants to improve water repellency. 3. US Pat. 4931062. Hydrophobization of leather, pelts and leather substitute materials with carboxyl containing polysiloxanes. 4. Smitha S., Shajesh P., Mukundan P., Warrier K. Antiwetting silicagelatin nanohybrid and transparent nanocoatings synthesized through an aqueous sol-gel process // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2007. – 42. – P. 157–163 / 5.US Pat. 20060222815. Use of particles hydrophobized by fluorosilanes for the production of self-cleaning surfaces having lipophobic, oleophobic, lactophobic and hydrophobic properties. 6. Filipova N.A. Adsorption and desorption kinetics of polyelectrolyte on planar surfaces // Lengmuir. – 1998. – 14. – 1162–1176. 7. Авторське Свідоцтво СРСР 1490165. Способ жирования кож. Класс С14 С9/02.