

Л. П. Олійник, Н. Л. Максимів  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОФОБІЗАЦІЇ ТА НАПОВНЕННЯ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ ДИСПЕРСІЄЮ МІНЕРАЛЬНИХ ЧАСТИНОК КАОЛІНУ, МОДИФІКОВАНОГО ЕПОКСИДАМИ ВИЩИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

© Олійник Л. П., Максимів Н. Л., 2015

Наповнення волокнистих матеріалів слугує для заповнення пустот і надання їм більшої щільності без зміни еластичних властивостей. При великих ступенях наповнення волокнистим матеріалом надають більших жорсткості і міцності, що необхідно для використання таких матеріалів, як захисних оболонок. Нами проводилось вивчення процесу наповнення і гідрофобізації волокнистих матеріалів дисперсією мінеральних частинок каоліну модифікованого епоксидами вищих жирних кислот з метою розширення асортименту гідрофобізуючих композицій. У дослідженні показано, що для повного використання гідрофобізатора в процесі обробки волокнистих матеріалів і збільшення їх гідрофобності необхідно додавати додаткову кількість епіхлоргідрину.

**Ключові слова:** наповнення, гідрофобізація, каолін, епоксиди вищих жирних кислот.

Filling of the fibrous materials is used to fill the voids and to provide them with greater density without changing their elastic properties. On the other side, at higher degree of filling fibrous materials are provided with greater stiffness and strength which are necessary for their usage as protective shells. In order to extend the range of repellent compositions, we conducted a series of studies of fibrous materials filling and hydrophobization processes. For this ware we used dispersion of mineral particles of kaolin, which in their turn were modified by fatty acids epoxides. This research shows that it is necessary to add an additional amount of epichlorohydrin for full usage of water-repellents during processing of fibrous materials, and for increasing of their hydrophobicity.

**Key words:** filling, hydrophobicity, kaolin, epoxides fatty acids.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Гідрофобізація і наповнення волокнистих матеріалів покращують їх експлуатаційні властивості, а в деяких випадках є передумовою їх можливого застосування. 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, які дають змогу знешкодити відпадки і довести воду до необхідних технічних норм. Саме тому останнім часом поширюється використання композицій гідрофобізаторів, які б

давали змогу не лише одержувати матеріали з достатньо високими гідрофобними властивостями і якістю матеріалу, але й зменшували б використання води в цьому процесі і концентрацію органічних речовин в ній до прийнятних концентрацій.

Зменшення концентрації поверхнево активних речовин у водній фазі в процесі гідрофобізації також значно зменшує концентрацію високодисперсного наповнювача в стічних водах внаслідок підвищення 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.

Використовують полімери для гідрофобізації доволі часто, оскільки поряд з наданням матеріалу основних властивостей вони утворюють декоративні плівки. До недоліків цього способу належать незначне проникнення полімеру в волокна матеріалу, а в деяких випадках – недостатня адгезія до матеріалу основи, що значно погіршує експлуатаційні властивості композиції. Гідрофобізація ефірами жирних кислот використовується лише як тимчасова, оскільки такі сполуки доволі легко вимиваються з матеріалу, завдяки чому властивості композиції значно змінюються в часі. З використанням ефірів ненасичених жирних кислот створюють гідрофобні композиції з достатньо стійкими до вимивання гідрофобізаторами завдяки утворенню зшитих продуктів, але в цьому випадку матеріал стає достатньо твердим з часом, що в деяких випадках знижує його якість. Саме тому дослідження в сфері гідрофобізації волокнистих матеріалів інтенсивно продовжуються з метою розширення асортименту гідрофобізуючих композицій.

Наповнення волокнистих матеріалів слугує, з одного боку, для заповнення пустот і надання їм більшої щільності без зміни еластичних властивостей. З іншого боку, при великих ступенях наповнення волокнистим матеріалом надають більшої жорсткості і міцності, що необхідно для використання таких матеріалів як захисних оболонок. Для наповнення волокнистих матеріалів використовують мінеральні продукти, оксиди металів і органічні наповнювачі, полімери різної природи, таніди, синтини тощо. Основним недоліком багатьох наповнювачів є слабкі зв'язки між наповнювачем і волокнистим матеріалом, що спричиняє зміну властивостей композиції в процесі експлуатації. Отже, одержання нових наповнювачів з активною поверхнею є завданням сучасних досліджень.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Процес гідрофобізації і наповнення волокнистих матеріалів містить стадії, які проходять послідовно і від швидкості перебігу яких залежить якість кінцевого продукту. Першою стадією процесу є одержання стабільних дисперсій наповнювача і гідрофобізатора з частинками малого діаметра ( $10^{-7} - 10^{-6}$  м). Це є достатньо складним завданням, оскільки агрегація частинок приводить до збільшення розмірів і суттєвого зменшення їх проникності в пори між волокнами матеріалу, що значно погіршує експлуатаційні властивості продукту. Стабільність дисперсій насамперед зумовлена природою стабілізатора [1–3] та адсорбцією стабілізатора на поверхні частинок або крапель гетерофазної рідини [4–7].

Дослідження природи стабілізаторів на агрегативну стабільність частинок мінеральних дисперсій та крапель гідрофобної речовини у воді показали [1–2], що найпоширенішими речовинами є солі лужних металів з жирними кислотами з алкільним ланцюгом різної довжини. Залежність стабільності дисперсій від іону лужного металу, як правило, зростає від літію до калію, а потім практично не залежить від атомної маси металу. Зростання довжини алкільного ланцюга приводить спочатку до зростання стабільності дисперсій, а за довжини, більшої ніж 12 атомів вуглецю, стабільність дещо зменшується. Слід зазначити, що природа поверхні частинок мінеральної дисперсії значною мірою впливає на її стабільність. Зменшення розміру частинок, з одного боку, приводить до збільшення стабільності внаслідок зменшення гравітаційної складової, а з іншого – активізує поверхню частинки і збільшує адсорбцію стабілізатора на її поверхні. Тому в кожному конкретному випадку слід підбирати природу стабілізатора. Використання як стабілізаторів сульфонових кислот значно збільшує стабільність дисперсій мінералів. Але в цьому випадку зростає швидкість десорбції стабілізатора у водне середовище, і зменшення концентрації в системі може привести до руйнування дисперсії.

Використання полімерів як стабілізаторів дисперсій має таку перевагу, що їх десорбція обмежена великою кількістю зв'язків між полімером та поверхнею мінералу чи краплі гідрофобної речовини [8, 9]. Це дає змогу одержувати стабільні водні дисперсії мінеральних частинок внаслідок як електростатичних взаємодій, так і структурування рідини. Водночас полімерні оболонки частинок значно збільшують діаметр мінеральних частинок, що підтверджується реологічними дослідженнями, і тому їх дифузія в пори матеріалу може бути значно утруднена. Стабілізація мінеральних частинок водорозчинним полімером зменшує можливість адсорбції гідрофобної речовини на них в зв'язку з тим, що оболонка адсорбованого полімеру навколо частинки має доволі велику товщину і, крім того, полімер достатньо ефективно емульгує гідрофобну рідину. Отже, в цьому випадку неможлива взаємодія між функціональними групами гідрофобної рідини з групами на поверхні мінеральних частинок.

Збільшення стабільності дисперсії мінерального наповнювача і гідрофобізатора сприяє дифузії цих речовин в пори між волокнами матеріалу, 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. Слід враховувати можливість руйнування дисперсій під час процесу обробки волокнистого матеріалу внаслідок коагуляції або флокуляції дисперсії [8, 10, 11].

Синтетичні матеріали різної природи з активними функціональними групами для обробки волокнистого матеріалу (шкіри) [12, 13] дають змогу досягти високої якості волокнистого матеріалу і достатньо ефективного використання реагентів з використанням спеціальних технологій її обробки. Використання карбоксилвмісних силоксанів [14], гібридного силікованого желатину [15] приводить до утворення зв'язків між гідрофобізатором і волокнами шкіри. 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. Більш прийнятним є використання фторорганічних реагентів з активними функціональними групами [16], які дають змогу надати поверхні шкіри протизабруднюючих властивостей поряд з її гідрофобізацією. Однак ці речовини є доволі дефіцитними і коштовними, тому їх широке застосування обмежене.

Використання як гідрофобізатора шкіри композиції, яка містить сульфатне мило та хлорид алюмінію, дало змогу [17] одержати якісну шкіру з натуральним покриттям. Розхід реагентів в процесі досягає 95 %, що значно покращує ефективність процесу та зменшує концентрацію реагентів у воді після закінчення процесу гідрофобізації. Крім цього, сульфатне мило є відпадом целюлозно-паперового виробництва, і його ціна як побічного продукту достатньо низька. Недоліками цього процесу є поступове введення розчину сульфату алюмінію до суміші компонентів гідрофобізатора, оскільки передозування сульфату алюмінію призводить до різкої коагуляції системи і отриманню браку в результаті процесу. Нечітке виконання регламенту або використання нестандартних продуктів знижують якість волокнистого матеріалу. Волокна волокнистого матеріалу (шкіри), оброблені таким чином, пов'язані з гідрофобізатором іонними зв'язками, які гідролізують під дією вологи, що погіршує якість шкіри в процесі експлуатації.

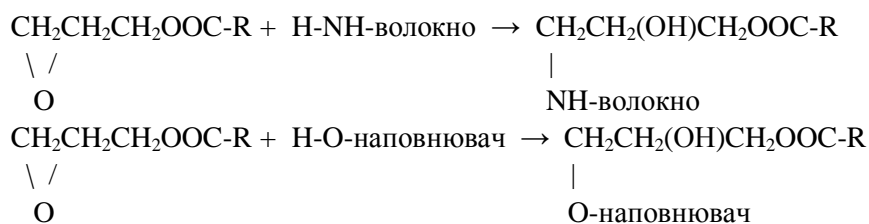
Отже, найперспективнішими композиціями для гідрофобізації волокнистого матеріалу є дисперсії, які руйнуються після проникнення реагентів у пори шкіри, а реагенти гідрофобізуючої композиції хімічно зв'язуються з поверхнею волокон шкіри з утворенням ковалентних зв'язків.

**Мета роботи** – дослідження гідрофобізації та наповнення волокнистих матеріалів дисперсією епоксидів вищих жирних кислот із каоліном.

**Експериментальна частина та обговорення одержаних результатів.** У цій роботі для вищезазначеного дослідження як волокнистий матеріал використовували шкіру. Процес гідрофобізації та наповнення шкіри проводили в термостатованому реакторі з мішалкою. До реактора завантажували зважені зразки мокрої хромової шкіри, доливали таку саму масу води і при перемішуванні нагрівали до 40–45 °С. Після цього в реактор доливали певну кількість дисперсії

гідрофобізатора-наповнювача і реакційну масу витримували протягом 2-х годин. Після закінчення процесу воду відфільтровували на воронці Бюхнера. Досліджували оптичну густина і поверхневий натяг відфільтрованої води. Зразки шкіри сушили при температурі 60–65 °С протягом 14–16 годин.

У процесі сушіння епоксидні групи взаємодіють з активними функціональними групами волокон шкіри і ОН групами на поверхні каоліну з утворенням міцних ковалентних зв'язків за реакціями:



Частину сухих зразків шкіри 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 °С для визначення вмісту мінералів у шкірі.

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

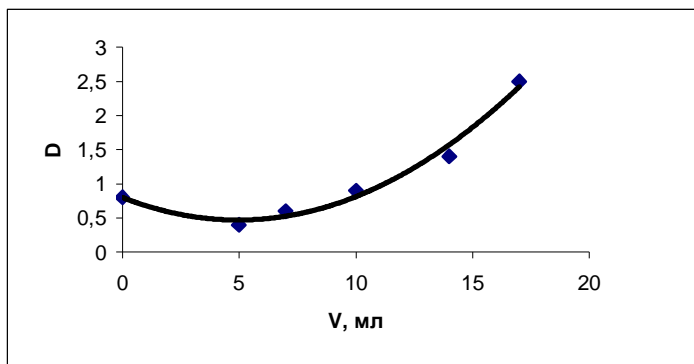


Рис. 1. Залежність оптичної густини води після процесу гідрофобізації та наповнення шкіри від об'єму 10 % дисперсії епоксидів вищих жирних кислот та каоліну

Як видно з рис. 1, оптична густина шкіри, не обробленої гідрофобізатором, є достатньо високою. Це, очевидно, зумовлено вимиванням із шкіри 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 рН середовища. Подальше зростання оптичної густини води зумовлено стабілізацією як самого гідрофобізатора, так і вимитих волокон шкіри надлишковою кількістю солей вищих жирних кислот, яка слугує для стабілізації дисперсії гідрофобізатора.

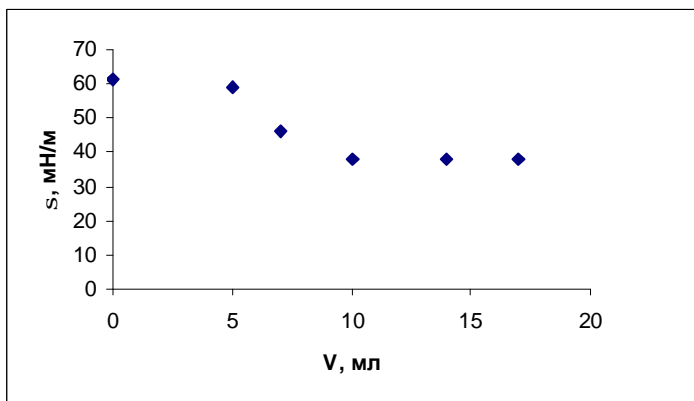


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу води після процесу гідрофобізації та наповнення шкіри від об'єму 10 % дисперсії епоксидів вищих жирних кислот та каоліну

Результати визначення вільних жирних кислот чи епоксидів вищих жирних кислот і мінеральних речовин в обробленій шкірі наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Залежність кількості вільних жирних кислот чи епоксидів вищих жирних кислот і мінеральних речовин в обробленій шкірі 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 шкірі, %
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 в шкірі збільшується практично пропорційно до збільшення об'єму введеної дисперсії гідрофобізатора-наповнювача. Очевидно, каолін практично повністю входить до структури шкіри. Дійсно, спалювання залишку після висушування води, одержаної в результаті гідрофобізації шкіри, не показало наявності значних кількостей 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 шкіри. 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.

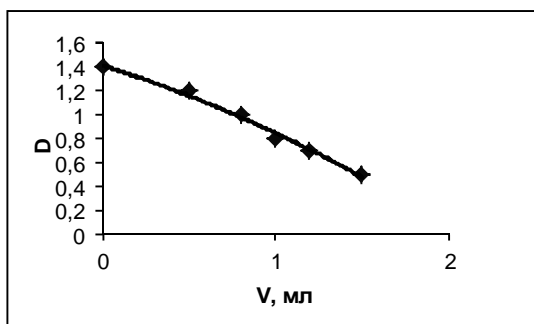


Рис. 3. Залежність оптичної густини води після процесу гідрофобізації від кількості введеного епіхлоргідрину

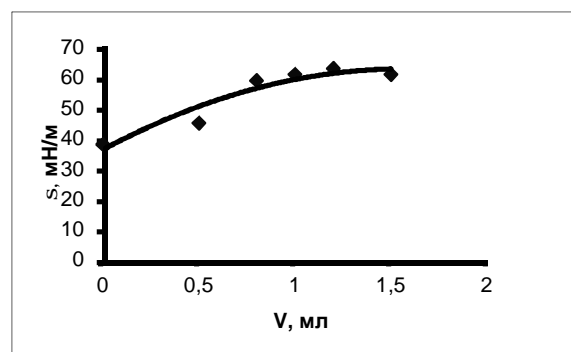
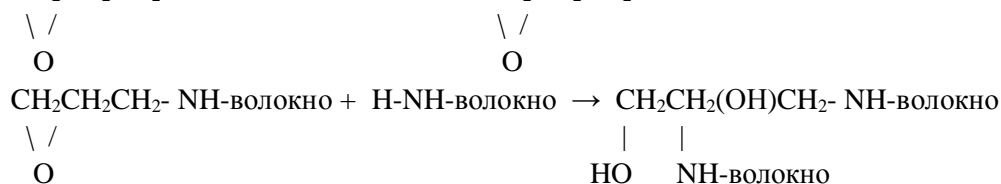
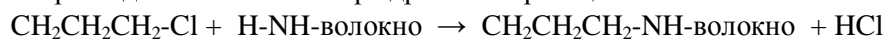


Рис. 4. Залежність поверхневого натягу води після процесу гідрофобізації від кількості введеного епіхлоргідрину

Як видно з рис. 3, оптична густина води після гідрофобізації шкіри зменшується за додавання додаткової кількості епіхлоргідрину, досягаючи величини, меншої від оптичної густини води після її обробки водою без гідрофобізатора. Це, очевидно, пов'язано із додатковим зшиванням волокон шкіри надлишковим епіхлоргідрином за реакціями:



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

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

Таблиця 2

**Залежність вимитих толуолом жирів з шкіри від кількості додатково доданого епіхлоргідрину**

№ з/п	Обсяг 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 шкірі 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 у шкірі при різних кількостях доданого епіхлоргідрину свідчить про повне зв'язування каоліну.

Таблиця 3

**Вплив кількості стабілізатора і додаткової кількості епіхлоргідрину на ступінь використання гідрофобізатора і гідрофобність шкіри**

Обсяг гідрофобізатора, мл	Обсяг епіхлоргідрину, мл	Ступінь використання гідрофобізатора, %	Гідрофобність шкіри, хвилин
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 обсягу гідрофобізатора, введеного в реакційну масу, однак гідрофобність шкіри при цьому значно зростає досягаючи 19–21 хвилини. Введенням додаткової кількості епіхлоргідрину можна збільшити частку використання гідрофобізатора в процесі обробки шкіри і значно збільшити гідрофобність шкіри внаслідок зменшення кількості солей вищих жирних кислот у волокнах шкіри, незначного зростання кількості зв'язаних епоксидів і, очевидно, дубіння шкіри в процесі гідрофобізації.

**Висновки.** Досліджено процес гідрофобізації шкіри дисперсією епоксидів вищих жирних кислот з каоліном і показано, що для повного використання гідрофобізатора в процесі обробки шкіри і збільшення її гідрофобності необхідно додавати додаткову кількість епіхлоргідрину. Виявлено, що каолін як наповнювач шкіри практично не впливає на процес одержання епоксидів вищих жирних кислот.

1. Guyot A. *Advances in reactive surfactants// Advances in Colloid and Interface Sci.* – 2004. – 108–109. – 3–22. 2. Pomogailo A/T/ *Hybride polymer-inorganic nanocomposites// Russian Chemical*

Reviews.-2000.-69.-53-80. 3. Bronshtein L. M. *Interfacial behavior of organometallic polymers and block-copolymers*. In *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. New-York.: Marcel Dekker, 1999. P. 2707-2716. 4. Nommensen P. A., Ende D., Duits M. H.G., Mellema J. *Rheological behavior of polymerically stabilized suspensions. Two different polymer layers compared*// *Langmuir*.-2001.-17.-5757-5767. 5. Fujimoto T., Terauchi S., Umehara H., Kojima J., Hendersen W. *Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts*// *Chem. Matter*.-2001.-13.-1057-1060. 6. Privman V., Goice D. V., Park J., Matijevic E. *Mechanism of formation of monodisperse colloids by aggregation of nanosize precursors*// *J. Colloid and Interface Sci.*- 1999.-213.-36-45. 7. Sennerforse T/ *Interfacial behavior of polymer – nanoparticle complexes. Fundamental and applications*. In *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. New-York.: Marcel Dekker, 1999. P. 2733-2745. 8. Horwath O., Hegyi J. *Light-scattering reduction of heavy metal ions on titanium dioxide dispersion*// *Progress in Colloid and Polymer Science*.- 2004.- 117.-211-216. 9. Raltenpoth G., Himmelhause M., Slansky L., Garuso F., Grunze M. *Conductive core-shell particles: an approach to self-assembled mesoscopic wires*// *Advanced Materials*.-2003.-15.-1113-1118. 10. Van-der-Linden C. C., van-Lent B., Leermakes F. M.A., Fler G. J. *Adsorption of polymers on heterogenous surfaces*// *Macromolecules*.-1994.-27.-1915-1921. 11. Everts O. A., Scheutiens J. M.H.M., Fler G. J. *Statistical thermodynamics of block-copolymers adsorption. Effect of chain composition on adsorbed amount and layer thickness*// *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*-1990.-86.-1333-1340. 12. Filipova N. A. *Adsorption and desorption kinetics of polyelectrolyte on planar surfaces*// *Langmuir*.-1998.-14.-1162-1176. 13. Johner A., Joanny J. F. *Block copolymer adsorption in a selective solvent: a kinetic study* // *Macromolecules*.-1990.-29.-5299. 14. Fler G.j., Scheutiens J. M.H. M. *Modeling polymer adsorption. Steric stabilization and flocculation*. In *Coagulation and flocculation*. New-York. Marcel Dekker. 1993. – P.209–263. 15. Varogui R., Johner A., Elaissan A. *Conformation of weakly charged polyelectrolyte at a solid*// *J. Chem. Phys.*- 1991.-94.-6871-6878. 16. Nieuwenhuizen L. *Synthetic materials for skin, leather and furs*// *J. American Institute for conservation*.-1998.-37.-135-145. 17. US Pat. 5931970. *Process for treating leather with surfactants to improve water repellency*.