

УДК 678:66.08-09

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

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ НАПОВНЕННЯ І ГІДРОФОБІЗАЦІЇ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ СТАБІЛІЗОВАНИМИ ДИСПЕРСІЯМИ ЧАСТИНОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

© Олійник Л.П., Максимів Н.Л., Коваль І.З., 2013

Досліджено процес наповнення і гідрофобізації волокнистих матеріалів стабілізованими дисперсіями частинок оксидів металів з оболонкою з епоксидованих органічних речовин і стабілізаторів з використанням сульфату алюмінію для підвищення ефективності процесу.

Ключові слова: гідрофобізація, волокнисті матеріали, оксиди металів, стабілізатори.

Investigation of filling and hydrophobization of fibrous materials by stabilized dispersions of particles of metal oxides with a shell of epoxidized organic compounds and stabilizers using aluminum sulfate to increase the efficiency of the process.

Key words: hydrophobization, fibrous materials, metal oxides, stabilizers.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Гідрофобізація і наповнення волокнистих матеріалів дає змогу покращити їх експлуатаційні властивості, а в деяких випадках є передумовою їх можливого застосування. Використання з метою гідрофобізації полімерів є доволі значним, оскільки поряд з наданням матеріалу основних властивостей, вони утворюють декоративні плівки. До недоліків цього способу необхідно зарахувати незначне проникнення полімеру у волокна матеріалу, а в деяких випадках недостатню адгезію до матеріалу основи, що дуже погіршує експлуатаційні властивості композиції. Гідрофобізація ефірами жирних

кислот використовується лише як тимчасова, оскільки такі сполуки доволі легко вимиваються з матеріалу, завдяки чому властивості композиції дуже змінюються у часі. Використання ефірів ненасичених жирних кислот дає змогу створювати гідрофобні композиції з доволі стійкими до вимивання гідрофобізаторами завдяки утворенню зшитих продуктів, але у цьому випадку матеріал стає з часом доволі твердим, що у деяких випадках знижує його якість. Саме тому дослідження в області 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, а з іншого, – за великих ступенів наповнення волокнистим матеріалом надається більша жорсткість і міцність, що необхідно для використання таких матеріалів, як захисні оболонки. Для наповнення волокнистих матеріалів використовуються 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 у процесі експлуатації. Отже, одержання нових наповнювачів з активною поверхнею є завданням сучасних досліджень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процес гідрофобізації і наповнення волокнистих матеріалів включає багато стадій, які перебігають послідовно і від швидкості 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 доволі складним завданням, оскільки агрегація частинок призводить до збільшення розмірів та істотного зменшення їх проникності у пори між волокнами матеріалу, що значно погіршує експлуатаційні властивості продукту. Стабільність дисперсій насамперед зумовлена природою [1–3] та адсорбцією стабілізатора на поверхні частинок або крапель гетерофазної рідини [5–7].

Дослідження синтетичних матеріалів різної природи для оброблення волокнистих матеріалів, зокрема шкіри, показало [8, 9], що на якість шкіри впливає як технологія її обробки, так і природа реагентів. Для надання шкірі гідрофобних властивостей використовують карбоксилвмісні силосани [10], гібридний силікований желатин [11]. До недоліків цих реагентів варто зарахувати нестабільність покриття внаслідок гідролізу силосанів. Прийнятнішим є використання фторорганічних реагентів [12], які надають поверхні шкіри протизабруднювальних властивостей поряд з її гідрофобізацією. Однак ці речовини є доволі дефіцитними і дорогими, тому їх широке застосування доволі обмежене.

Отже, за синтезу нових наповнювачів та гідрофобізаторів варто особливу увагу приділити вивченню процесу наповнення і гідрофобізації волокнистих матеріалів стабілізованими дисперсіями частинок оксидів металів з оболонкою з епоксидованих органічних речовин.

Обробка вологої шкіри ефірами вищих олефінів без додатків призводить до фактично повного поглинання ефірів верхніми шарами шкіри, а за великої концентрації ефірів вищих олефінів – до зажирювання верхніх шарів шкіри. Додавання до ефірів мінеральних наповнювачів сприяє агрегації частинок мінералу в агрегати великих розмірів і коагуляції таких агрегатів на поверхні шкіри. Отже, для якісної обробки шкіри необхідне додавання стабілізаторів мінеральних частинок та емульсії ефірів вищих олефінів.

Мета роботи – дослідити процес наповнення і гідрофобізації волокнистих матеріалів стабілізованими дисперсіями частинок оксидів металів з оболонкою з епоксидованих органічних речовин.

Експериментальна частина та обговорення одержаних результатів. У цій роботі для вищезазначеного дослідження як волокнистий матеріал використовували шкіру. Для дослідження гідрофобізації шкіри епоксидами вищих олефінів клаптики шкіри з розмірами 3x4 см зважували і завантажували в реактор з мішалкою, доливали воду до співвідношення шкіра: вода = 1:1. Реактор

нагрівали до температури 40–45 °С під час перемішування, після чого завантажували дисперсію гідрофобізатора. Суміш перемішували протягом 1–2 год або до повного використання гідрофобізатора, після чого шкіру зважували повторно. За різницею ваги шкіри після гідрофобізації і наповнення та до проведення процесу визначали ступінь наповнення шкіри. Ступінь використання гідрофобізатора і наповнювача визначали за мутністю відпрацьованого розчину, порівнюючи його із стандартними емульсіями з наперед визначеною концентрацією ріпакової олії, стабілізованої сульфоналом. Гідрофобність шкіри вимірювали після її висушування за 60–70 °С за допомогою вимірювання часу проникнення краплі води з поверхні шкіри в її внутрішні шари.

Дослідження процесу гідрофобізації шкіри її обробкою епоксидованою ріпаковою олією показало, що ступінь використання епоксидованої ріпакової олії досягає 99 %, однак шкіра за жирюється внаслідок поглинання ріпакової олії лише поверхневими шарами шкіри. Проникнення ріпакової олії у внутрішні шари шкіри обмежене достатньо високою гідрофільністю волокон шкіри і високою в'язкістю епоксидованої ріпакової олії.

За додавання стабілізаторів до епоксидованої ріпакової олії стабілізує її емульсію і сприяє проникненню у внутрішні шари шкіри, при цьому зникає за жирювання, але ступінь використання гідрофобізатора зменшується (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив концентрації і природи стабілізатора на ступінь використання гідрофобізатора і гідрофобність шкіри

Стабілізатор	Концентрація, %	Ступінь використання гідрофобізатора, %	Гідрофобність шкіри, хвилин
	0	99	5
Сульфонол	0.5	86	4
Сульфонол	1	78	1
Сульфонол	1.5	64	0.5
Сульфонол	2	58	0.5
Додецилбензолсульфоокислота	0.5	98	7
Додецилбензолсульфоокислота	1	87	6
Додецилбензолсульфоокислота	2	83	6
Солі синтетичних жирних кислот	0.5	98	11
Солі синтетичних жирних кислот	1	94	12
Солі синтетичних жирних кислот	1.5	86	6
Солі синтетичних жирних кислот	2	82	5

Як бачимо з табличних даних, введення сульфону в емульсію епоксидованої ріпакової олії приводить до зменшення використання гідрофобізатора за рахунок значного збільшення стабільності емульсії та зменшення гідрофобності шкіри за рахунок підвищеного змочування волокон шкіри під дією стабілізатора. Збільшення концентрації сульфону призводить до погіршення якості як процесу, так і шкіри. У той самий час введення гідрофобнішої додецилбензолсульфоокислоти дає змогу досягти вищого значення використання гідрофобізатора. Однак значного підвищення гідрофобності шкіри досягти не вдається. Використання як стабілізатора солей жирних кислот приводить до підвищення ступеня використання гідрофобізатора порівняно з сульфоновими кислотами і підвищення гідрофобності шкіри. Однак істотного покращення цих показників досягнути не вдається.

Збільшити ступінь поглинання гідрофобізатора шкірою можна додаванням солей багатовалентних металів у суміш. Однак одночасне додавання гідрофобізатора і солей металів призводить до коагуляції емульсії і її нерівномірного осадження на поверхні шкіри. Тому процес проводили, по чергово додаючи малі порції розчину солі багатовалентного металу та соди до суміші так, щоб рН суміші було близьким до 7. Одержані результати наведено у табл. 2.

Як бачимо з цієї таблиці, додавання сульфату алюмінію до суміші епоксидів вищих олефінів з сульфокислотами приводить до збільшення використання гідрофобізатора і лише до незначного

збільшення гідрофобності шкіри. Це, очевидно, пов'язано з достатньо високою розчинністю солей сульфокислот з багатовалентними металами. У той самий час епоксиди вищих олефінів, стабілізовані солями синтетичних жирних кислот, доволі добре проникають у шкіру і надають їй високої гідрофобності за рахунок утворення погано розчинних солей жирних кислот з іонами багатовалентних металів.

Таблиця 2

Вплив концентрації солі сульфату алюмінію на ступінь використання гідрофобізатора та гідрофобність шкіри за концентрації стабілізатора 2 %

Стабілізатор	Концентрація сульфату алюмінію, %	Ступінь використання гідрофобізатора, %	Гідрофобність шкіри, хв
Сульфонол		58	0.5
Сульфонол	0.2	74	6
Сульфонол	0.5	89	8
Сульфонол	1	91	11
Додecilбензолсульфокислота	0	83	6
Додecilбензолсульфокислота	0.5	95	14
Додecilбензолсульфокислота	1	98	19
Солі синтетичних жирних кислот	0	82	5
Солі синтетичних жирних кислот	0.25	96	25
Солі синтетичних жирних кислот	1.5	99	88
Солі синтетичних жирних кислот	2	99	110

Проведені дослідження показали, що зменшення рН-середовища приводить до збільшення ступеня використання гідрофобізатора, але гідрофобність шкіри при цьому змінюється неоднозначно. Тому проводили дослідження впливу рН-середовища на гідрофобність шкіри. Наведені дані показано на рис. 1.

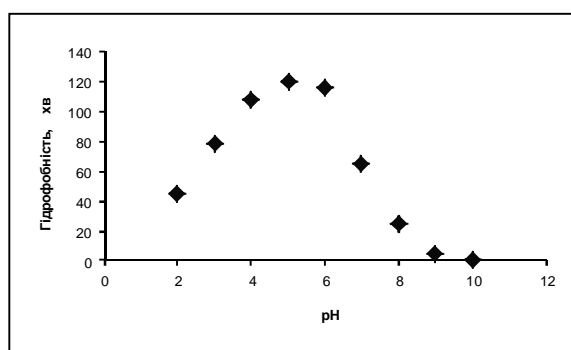


Рис. 1. Залежність гідрофобності шкіри від рН-середовища за концентрації солей вищих жирних кислот 2 % і солей алюмінію 1 %

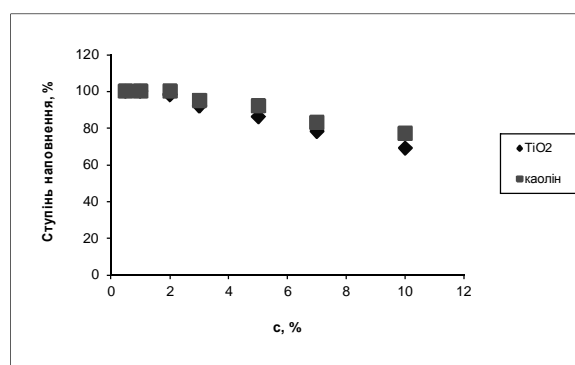


Рис. 2. Залежність ступеня наповнення шкіри від концентрації оксиду титану та каоліну в дисперсії за концентрації стабілізатора 2 %, рН 6

Як бачимо з цього рисунка, максимум гідрофобності шкіри спостерігається за рН, близького до 5. Це, очевидно, пов'язано з утворенням солей жирних кислот з іонами алюмінію. Зменшення рН-середовища веде до іонізації алюмінію і формування вільних жирних кислот, а відтак – до зменшення гідрофобності шкіри. Збільшення рН-середовища вище 6 призводить до утворення натрієвих солей жирних кислот, а отже, до зменшення гідрофобності і ефективності процесу за рахунок емульгування епоксидів вищих олефінів.

Для збільшення щільності пористих ланок шкіри використовували мінеральні наповнювачі (оксид титану, каолін, оксид цинку). Такі наповнювачі дають змогу висвітлювати шкіру, що

необхідно під час фарбування шкіри у світлі тони. З метою вивчення ефективності використання наповнювача досліджували вплив концентрації наповнювача у суміші на ступінь наповнення шкіри. Ступінь наповнення шкіри розраховували за різницею маси введеного у суміш наповнювача і маси наповнювача в дисперсії після закінчення процесу. Отримані дані показано на рис. 2, де ступінь наповнення шкіри мінеральними частинками фактично дорівнює 100 % за початкової концентрації наповнювача в системі до 3 %, а за більших концентрацій наповнювача у системі дещо зменшується, однак залишається достатньо високою. Слід зауважити, що наповнювач осідає переважно на поверхні бахтармяного шару шкіри. Його проникнення у середні шари шкіри пов'язане з величиною частинок мінерального наповнювача, який за звичайного диспергування знаходиться у вигляді агрегатів первинних частинок, руйнування яких потребує значних витрат енергії.

Для зменшення величини частинок мінерального наповнювача стабілізовану дисперсію оксиду титану чи каоліну обробляли ультразвуком протягом 0.5 год. Діаметр частинок мінерального наповнювача вимірювали методом світлорозсіювання і розраховували за методикою Шифрина–Слоніма. Отримані результати показано на рис. 3.

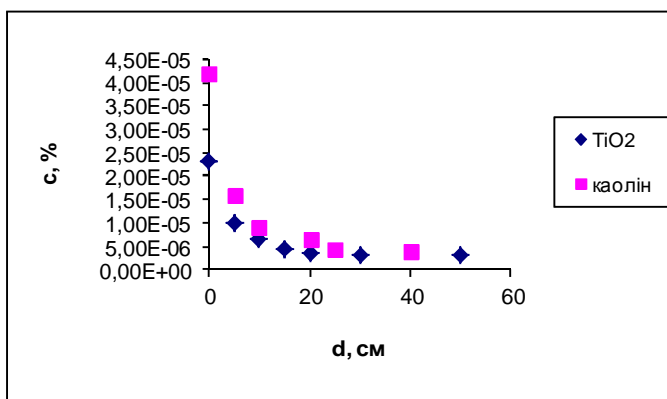


Рис. 3. Зміна діаметра частинок у часі під час оброблення дисперсії оксиду титану та каоліну ультразвуком

Як бачимо з рис. 3, діаметр частинок мінералів зменшується із зростанням часу оброблення дисперсії мінералу ультразвуком, досягаючи мінімуму протягом 20–30 хв. Збільшення терміну оброблення мінералів ультразвуком не призводить до значного зменшення величини діаметра частинок. Отже, збільшення терміну обробки, більше як 30 хв, не має сенсу.

Порівняльні дослідження наповнення шкіри мінеральними частинками, обробленими ультразвуком, і не обробленими ним, були проведені за методикою, наведеною раніше. Отримані дані наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Порівняльні дослідження ступеня наповнення шкіри мінеральним наповнювачем, не обробленим ультразвуком і обробленим

Концентрація наповнювача, %	Оксид титану		Каолін	
	не оброблений ультразвуком	оброблений ультразвуком	не оброблений ультразвуком	оброблений ультразвуком
5	86	99	92	99
7	78	97	83	98
10	69	98	77	99

Як бачимо з табл. 3, оброблення мінерального наповнювача ультразвуком збільшує ступінь наповнення шкіри мінеральним наповнювачем незалежно від його природи. Подальше збільшення концентрації мінерального наповнювача у суміші для гідрофобізації призводить до значного збільшення твердості шкіри, що зменшує її якість.

Дослідження впливу природи епоксидів на ступінь гідрофобізації і наповнення шкіри проводили за оптимального співвідношення реагентів. Для досліджень використовували епоксиди вищих олефінів, синтезовані раніше: епоксидовану ріпакову олію, епоксид етилалілетилакрилату (ЕАЕА) та епоксидоктан. Одержані експериментальні дані наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Використовування гідрофобізатора і наповнювача шкіри за концентрації стабілізатора 2 %, наповнювача – 3 % та сульфату алюмінію – 1 %

Природа гідрофобізатора	Ступінь використання наповнювача, %	Ступінь використання гідрофобізатора, %	Гідрофобність шкіри, хв
Епоксидована ріпакова олія	99	99	82
ЕАЕА	97	93	76
Епоксидоктан	89	98	94

Як бачимо з табл. 4, найбільший ступінь використання наповнювача та гідрофобізатора у процесі обробки шкіри спостерігається для епоксидованої ріпакової олії. У той самий час гідрофобність шкіри є найбільшою у разі використання епоксидоктану, хоча різниця між цими показниками невисока.

Висновки. Враховуючи вищесказане, можна зробити висновки, що найефективнішим процесом гідрофобізації і наповнення шкіри є процес, який включає використання солей синтетичних жирних кислот як стабілізатора дисперсії, епоксидованої ріпакової олії як гідрофобізатора, каоліну як наповнювача та сульфату алюмінію для підвищення ефективності процесу.

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. 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.
4. Fujimoto T., Tarauchi S., Umehora H., Koijima J., Hendersen W. *Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts // Chem. Matter.* – 2001. – 13. – 1057–1060.
5. 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.
6. 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.
7. Raltenpoth G., Himmelhause M., Slansky L., Garuso F., Grunze M. *Conductive core-shell particles: an approach to self-asssembled mesoscopic wires // Advanced Materials.* – 2003. – 15. – 1113–1118.
8. Nieuwenhuizen L. *Synthetic materials for skin, leather and furs // J.American Institute for conservation.* – 1998. – 37. – 135–145.
9. US Pat. 5931970. *Process for treating leather with surfactants to improve water repellency.*
10. US Pat. 4931062. *Hydrophobization of leather, pelts and leather substitute materials with carboxyl containing polysiloxanes.*
11. Smitha S., Shajesh P., Mukundan P., Warriar K. *Antiwetting silicagelatin nanohybrid and transparent nanocoatings synthesized through an aqueous sol-gel process // Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2007. – 42. – 157–163.
12. US Pat. 20060222815. *Use of particles hydrophobized by fluorosilanes for the production of self-cleaning surfaces having lipophobic, oleophobic, lactophobic and hydrophobic properties.*