

УДК 675.026.2

**АДСОРБЦІЯ ЛІГНОСУЛЬФОНАТІВ НА МОНТМОРИЛОНІТІ,
МОДИФІКОВАНОМУ ГІДРОКСОХРОМОВИМИ КОМПЛЕКСАМИ**

О.Р. МОКРОУСОВА, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

Досліджено адсорбцію лігносульфонату натрію на гідроксохромовому монтморилоніті та його вплив на електроповерхневі та структурні властивості мінералу. Показано, що взаємодія супроводжується перезарядкою поверхні гідроксохромового монтморилоніту, диспергуванням та стабілізацією негативно зарядженої мінеральної дисперсії. Встановлений механізм адсорбції лігносульфонатів на модифікованому монтморилоніті дає можливість обґрунтувати процес отримання композицій для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату

Шаруваті силікати, особливо монтморилоніти (ММТ), модифіковані основними солями Cr (III), представляють новий клас вискодисперсних матеріалів, які досить перспективні в шкіряному виробництві з метою розробки на їх мінеральній основі композицій з поліфункціональними властивостями для додублювання-наповнювання, фарбування-наповнювання та жирування-наповнювання напівфабрикату [1, 2]. Завдяки ефекту перезарядки поверхні, обумовленому незворотною адсорбцією позитивно заряджених гідроксохромових (ГОХ) комплексів [3], відбувається різке підвищення адсорбційної ємності глинистих мінералів щодо органічних речовин, які дисоціюють за аніонним характером (рослинні та синтетичні дубителі, барвники, ПАР тощо). Крім того, в результаті міжшарової адсорбції поліядерних ГОХ–комплексів мінерали набувають високорозвинену мікро- та мезопористу турбостратну структуру [4]. Це дозволяє шляхом адсорбційного щеплення різних аніонних речовин, наприклад, аніонних рослинних дубителів, на поверхні позитивно-зарядженого модифікованого монтморилоніту синтезувати органо-мінеральні склади (ОМС) як додублювально-наповнювальні матеріали для шкіряної промисловості [1]. Для ефективного застосування зазначених матеріалів необхідно забезпечувати високий заряд поверхні та агрегативну стійкість отриманих композицій. Однак на сьогоднішній день залишається невизначеним механізм адсорбції та взаємодії аніонних сполук з поверхнею позитивно-зарядженого ГОХ–ММТ, що важливо для наукового обґрунтування основ створення композицій з поліфункціональними властивостями для рідинного оздоблення шкір.

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктом є дослідження процесу адсорбції лігносульфонату натрію (ЛСН) на позитивно зарядженому монтморилоніті, модифікованому гідроксохромовими комплексами.

Предмет дослідження – механізм адсорбції ЛСН на монтморилоніті, модифікованому гідроксохромовими комплексами.

Для досліджень був використаний монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) після ретельного очищення, відмивання. Враховуючи відомий факт [5], що іони Na^+ легше всього витісняються з обмінних позицій іншими катіонами, була вибрана методика «гідроксохромовання» монтморилоніту, яка передбачала попереднє переведення природного $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -мінералу в Na^+ -форму з наступним іонообмінним заміщенням Na^+ -іонів на гідроксокатіони Cr (III) шляхом обробки Na-MMT 0,1 М розчином $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ з основністю $\text{OH}/\text{Cr} = 1,0$.

Методика синтезу гідроксохромового монтморилоніту полягала в наступному.

Попередньо готують полімерний гідроксохромовий розчин, для чого 100 мл 0,1 М

свіжоприготовленого розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ обробляють відповідним об'ємом 0,1 М розчину NaOH , з наступним розведенням дистильованою водою до 300 мл. Таку обробку мінералу проводять при постійному перемішуванні для запобігання локального перевищення концентрації NaOH і утворення осаду гідроксиду хрому. Для досягнення рівноваги розведений розчин ретельно перемішують і витримують 10 днів при кімнатній температурі. Далі 5 г зразка Na-MMT у перерахунку на тверду фазу у вигляді 5 % суспензії змішують з еквівалентним об'ємом полімерного хромового розчину. Одержану суспензію періодично перемішують і витримують протягом 24 годин. рН суспензії 4,5 – 5,5. Далі шляхом центрифугування відокремлюють рідину над осадом і до останнього додають наступну еквіваленту порцію свіжого хромового розчину. Для досягнення повноти реакції обміну після струшування, 24-годинного контакту і декантації системи роблять третю обробку свіжим полімерним розчином хрому. Осад відокремлюють, промивають (1–2 рази) дистильованою водою і зберігають отриману суспензію для наступної адсорбції лігносульфонатів.

Як адсорбат використовують аніонне ПАР – лігносульфонати технічні порошкоподібні (ТУ 2455–031–46289715–2000), що мають високу стабілізуючу здатність до мінеральних дисперсій [6]. Вибір ЛСН обумовлений ефективним та широким використанням в шкіряній промисловості. Основні фізико-хімічні характеристики ГОХ–ММТ [3] наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Основні колоїдно-хімічні характеристики ГОХ–ММТ

Показник	Модифікатор $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Основність, OH/Cr	1,0
Адсорбція хромових комплексів, мг-екв/г	2,94
Поверхневий заряд, $\text{Кул}/\text{м}^2$	0,412
d_{001} , Å	14,7
$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	190
рН	4,7
ζ , мВ	+20,5

Адсорбцію ЛСН з водних розчинів на ГОХ–ММТ вивчали за допомогою фотоколориметра–нефелометра ФЕК-56М. До однакових наважок (0,1 г) ГОХ–ММТ у вигляді 20 % пасти, додавали по 100 мл розчинів ЛСН з концентрацією від 1 до 18 г/л, композицію періодично струшували протягом 24 год. Тверду фазу відокремлювали від рідкої за допомогою центрифуги ОПН-8 при швидкості 8000 об/хв. Далі визначали рівноважну концентрацію ЛСН в розчині, використовуючи попередньо одержану калібрувальну криву. Величину адсорбції (А) обчислювали по формулі:

$$A = (C_0 - C_p) \cdot V / m ,$$

де C_0 і C_p – вихідна і рівноважна концентрації ЛСН, г/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбенту, г.

Для визначення механізму взаємодії ЛСН з поверхнею ГОХ–ММТ додатково досліджували залежності питомої електропровідності та ζ -потенціалу дисперсій від рівноважної концентрації та рН розчинів ЛСН. Електрокінетичний потенціал визначали методом мікроелектрофорезу [3, 7].

Контроль чистоти (мономінеральності) зразка, а також визначення міжплощинних відстаней d_{001} вздовж осі c , проводили рентгенодифрактометричним методом на приладі дифрактометр ДРОН-3 з фільтрованим $\text{Co K}\alpha$ -випромінюванням з кроком спектрування $0,05^\circ 2\theta$, тривалість виміру в кожній точці – 3 сек. Додублювальну та наповнювальну здатність отриманих композицій на основі лігносульфонатів натрію та ГОХ–ММТ оцінювали по формуванню об'єму дерми з похибкою визначення, що не перевищувала 5 %.

Постановка завдання

Метою даної роботи є вивчення механізму адсорбції аніонної дубильної речовини ЛСН на поверхні гідроксохромового монтморилоніту та впливу на електрокінетичний потенціал і стабільність мінеральних дисперсій.

Результати та їх обговорення

Завдяки наявності в складі макромолекул ЛСН значної кількості гідрофобних конденсованих бензольних кілець, сульфогруп та інших полярних гідрофільних груп, їх колоїдно-хімічні властивості суттєво залежать від рН середовища. Дійсно, як показали адсорбційні дослідження, наведені на рис. 1, адсорбція ЛСН характеризується вищим рівнем при зниженому рН середовища.

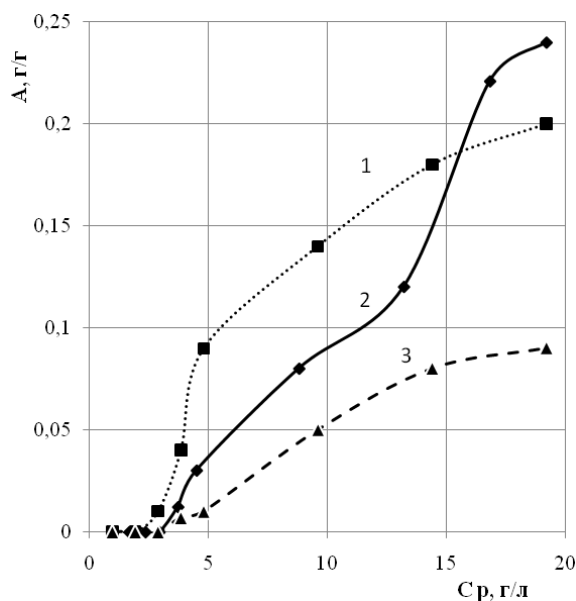
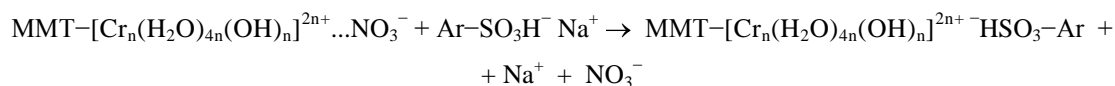


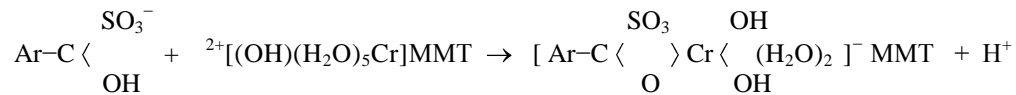
Рис. 1. Ізотерми адсорбції лігносульфонату натрію на ГОХ–ММТ при різних значеннях рН середовища: 2,0 (1), 5,5 (2) і 9,0 (3)

Ймовірно, це пов'язане з тим, що при $\text{pH} < 4,5$ дисоціація сульфогруп молекул ЛСН практично повністю пригнічується і тому в адсорбційному шарі досягається найбільш щільне упакування неіонізованих молекул. З підвищенням рН відбувається зменшення адсорбції ЛСН, що пояснюється збільшенням негативного заряду як молекул ЛСН внаслідок іонізації сульфогруп, так і поверхні ГОХ–ММТ внаслідок перезарядки, тобто зміни знаку заряду поверхні. При $\text{pH} > 6$ відбувається також можливий розпад гідроксохромових полікатіонів та їх трансформація в $\text{Cr}(\text{OH})_3$, після яких поверхня монтморилоніту набуває постійного негативного заряду. Це в подальшому призводить до зменшення адсорбції ЛСН, що показано на рис. 1.

З урахуванням природи функціональних груп та стану лігносульфонатів в розчині можна передбачити наступні механізми їх взаємодії з позитивно зарядженою поверхнею ГОХ–ММТ. Через те, що молекули ЛСН добре дисоційовані в розчині, взаємодія між ними та поверхнею модифікованого ММТ здійснюється переважно за механізмом аніонного обміну:



Результатом такої взаємодії є часткова нейтралізація позитивного заряду ГОХ–ММТ і, як наслідок, дестабілізація дисперсної системи. Однак, через дію додаткових специфічних сил Ван-дер-Ваальса під час адсорбції, остання завжди відбувається надеквівалентно до ємності обміну мінералу, що й викликає перезарядку поверхні та стабілізацію дисперсії з протилежним знаком заряду. Цілком можливо, що додаткова сорбція ЛСН обумовлена також механізмом лігандного обміну:



де Ar – арил-радикали молекул ЛСН, ММТ – монтморилоніт.

Це може бути обумовлено утворенням хелатних комплексів типу 1:1, в яких у взаємодії з іонами металу бере участь тільки одна сульфогрупа [8, 9]. Оскільки молекула ЛСН приєднуючись до координаційно-ненасиченого іону Cr^{3+} на поверхні витісняє з першої координаційної сфери хром-іону молекули води, то може відбутись реакція обміну лігандів [9]. Дія подібного механізму в цьому випадку підтверджується зменшенням рН системи після контакту розчину ЛСН з ГОХ–ММТ. Таким чином, адсорбція ЛСН на ГОХ–ММТ протікає одночасно за описаними реакціями.

Результати дослідження електроповерхневих властивостей дисперсій ЛСН на модифікованому ММТ (рис. 2) показують подібний хід залежностей питомої електропровідності і ζ -потенціалу починаючи з концентрації 2,5 г/л. При цьому адсорбція ЛСН на полярній поверхні ГОХ–ММТ поступово зростає. Різке зниження $|\zeta|$ – потенціалу дисперсій свідчить про перезарядку поверхні частинок модифікованого ММТ, а електропровідність практично лінійно зростає.

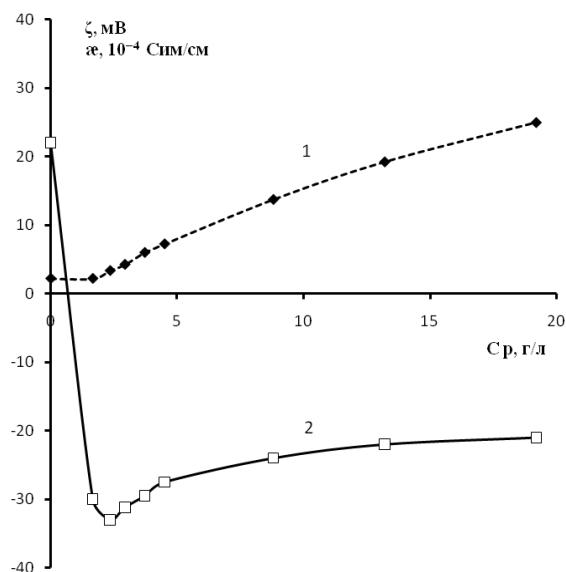


Рис.2. Залежності питомої електропровідності (1) та ζ -потенціалу (2) дисперсій при рН 5,5 від концентрації ЛСН при адсорбції на ГОХ–ММТ

Безумовно, негативний заряд і сильна гідратація функціональних груп ЛСН створюють високий бар'єр на шляху зближення та близької взаємодії з полярною поверхнею адсорбенту. Різкому зростанню адсорбції ЛСН на модифікованому ММТ відповідає помітне зростання електропровідності. Це пояснюється стисненням подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні мінералу та зменшенням ступеня гідратації на фоні росту іонної сили розчину. Сумісно два ці фактори сприяють адсорбції ЛСН.

Враховуючи зміну ζ – потенціалу (рис. 2), початкова іонообмінна адсорбція аніонів ЛСН супроводжується перезарядкою поверхні ГОХ–ММТ з позитивної на негативну. З підвищенням концентрації ЛСН адсорбція аніонів протікає на однойменно зарядженій поверхні. Отримані максимальні величини адсорбції ЛСН 200–250 мг/г свідчать про участь в адсорбції як зовнішньої, так і внутрішньої поверхонь ГОХ–ММТ. Приймаючи до уваги [10], що середній майданчик, який займає 1 мг аналогічних за будовою гумінових та фульвокислот, становить $1,5 \text{ м}^2$, виявлена на ізотермах максимальна кількість адсорбованого ЛСН на поверхні становить 300–375 $\text{м}^2/\text{г}$. За характеристикою ГОХ–ММТ (табл. 1) доступна питома поверхня ГОХ–ММТ рівна $190 \text{ м}^2/\text{г}$. Отже ЛСН проникає і в міжшаровий простір адсорбенту (ГОХ–ММТ) і вносить структурні зміни мінералу. Цей висновок підтверджується рентгенографічними дослідженнями (рис. 3).

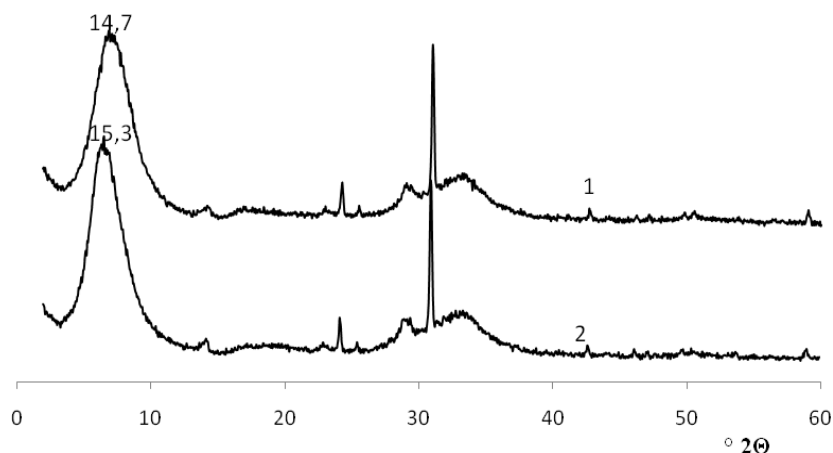


Рис.3. Дифрактограми вихідного ГОХ–ММТ (1) і продукту його взаємодії з 5 % розчином ЛСН (2)

Дійсно адсорбція ЛСН супроводжується розширенням кристалічної решітки мінералу вздовж осі c , при цьому базальна міжшарова відстань d_{001} змінюється в межах 14,7–15,3 Å. Таким чином, енергія адсорбції молекул ЛСН достатня для подолання сил взаємодії між структурними шарами ГОХ–ММТ, в результаті чого міжшаровий простір мінералу стає доступним для молекул лігносульфонатів.

Оскільки ЛСН є сильним диспергатором і стабілізатором, його міжшарова сорбція відіграє велику роль в отриманні стійких, максимально диспергованих органо-мінеральних сполук (ОМС) для додублювально-наповнювальних композицій рідинного оздоблення шкір. Такі колоїдно-хімічні властивості модифікованих мінеральних дисперсій та композицій на їх основі створюють позитивний вплив на формування структури дерми, відповідно до даних [2], під час обробки шкіряного напівфабрикату (табл. 2).

Таблиця 2. Показники формування структури шкір

Показник	Варіант обробки	
	Композицією ОМС	Традиційне оздоблення
Вихід шкір, % від контрольного варіанту:		
– за товщиною	102,5	100,0
– за площею	106,5	100,0
Об'ємний вихід, $\text{см}^3/100 \text{ г ГР}$	260,0	246,0
Уявна питома вага, $\text{г}/\text{см}^3$	0,61	0,65
Жорсткість на ПЖУ 12М, 10^{-2} Н	22,0	23,0

Одержані дані свідчать, що дослідні зразки відрізняються від контрольних більшим виходом за площею, товщиною та об'ємним виходом, меншою величиною уявної питомої ваги та жорсткістю.

Результати роботи свідчать про позитивну можливість застосування ОМС для подублювання–наповнювання шкіряного напівфабрикату, що обумовлює можливість заміни рослинних дубителів у виробництві та отриманні якісної шкіри з ефективним формуванням структури.

Висновки

Досліджена адсорбція аніонного ПАР лігносульфонату натрію на позитивно зарядженому монтморилоніті, модифікованому гідроксохромовими комплексами. Встановлено механізм адсорбції ЛСН на модифікованому монтморилоніті, за яким аніонний обмін з гідроксохромовою поверхнею монтморилоніту характеризується іонною взаємодією, силами Ван-дер-Ваальса, електростатичного притягання, а також взаємодією функціональних груп лігносульфонату натрію (SO_3H тощо) з координаційно-ненасиченими полікатионами хрому на поверхні монтморилоніту. Рентгенографічним методом встановлено, що адсорбція ЛСН протікає не тільки на зовнішній поверхні, але й в міжшаровому просторі модифікованого монтморилоніту і супроводжується розширенням його міжшарових проміжків структури та відповідним диспергуванням пакетних елементів мінералу.

Показано, що в процесі адсорбції ЛСН на модифікованому монтморилоніті відбувається перезарядка його поверхні, що активує диспергування та стабілізацію негативно заряджених частинок мінеральної дисперсії. Встановлений механізм дає можливість науково-обґрунтовано формувати ефективні й стабільні дисперсії монтморилоніту для подублювання–наповнювання шкіряного напівфабрикату.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мокроусова, О.Р. Використання поліфункціональних сполук на основі природних мінералів для вдосконалення експлуатаційних властивостей шкіри / О.Р. Мокроусова, А.Г. Данилкович, О.В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. –2008, – № 5. – с. 212–217.
2. Мокроусова, О.Р. Органо-мінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів для подублювання–наповнювання шкіряного напівфабрикату / О.Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. –2008, – № 6. – с. 67–73.
3. 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.
4. Мокроусова, О.Р. Рентгенографічні дослідження іонообмінного модифікування монтморилоніту сполуками Cr(III) / О.Р. Мокроусова, В.Н. Морару // Наукові вісті КПІ. –2010, – № 3. – с. 119–123.
5. Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. К. : Наук. Думка, –1975. –352 с.
6. Лютин, Л.В. Стабілізація мінеральних суспензій / Л.В. Лютин – М–Л. : Госгеоліздат, –1947. – 148 с.
7. Духин, С. С. Электрофорез / С. С. Духин, Б. В. Дерягин – М. : Наука, –1976. –167 с.

8. Варшал, Г.М. Вивчення органічних речовин поверхневих вод і їх взаємодії з іонами металів / Г.М. Варшал, І.Я. Кошечева, І.С. Сироткина та ін. // Геохімія. – 1979, – № 4. – с. 598 –607.
9. Greenland, D.J. Interaction between humic and fulvic acids and clays / D.J. Greenland // Soil. Sci. – 1971. – v. 111, № 1. – p. 34 – 41.
10. Cameron, R.S. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts / R.S. Cameron, B.K. Thornton, R.S. Swift, A.M. Posner // J. Soil. Sci. – 1972. – v. 23, №3. – p. 398 – 408.

Надійшла 24.01.2011

УДК 677.027

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ПОЛІМЕРНОЇ ПРИРОДИ ГУАНІДИНОВИХ АНТИСЕПТИКІВ НА АНТИМІКРОБНУ АКТИВНІСТЬ ВОВНОВІСНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

В.В. НЕДІЛЬКО, О.П. СУМСЬКА

Херсонський національний технічний університет

В статті висвітлені питання, що стосуються можливості використання похідних гуанідину з метою надання антимікробних властивостей вовновісним текстильним матеріалам та виробам. Наведені основні властивості найпоширеніших представників даного класу – хлоргексидинбіглюконату та полігексаметиленгуанідин гідрохлориду, здійснено порівняний аналіз даних речовин за їх антимікробними властивостями та параметрами токсичності. Встановлено, що завдяки своїй полімерній природі полігуанідин володіє вищою бактерицидною активністю та значно нижчою токсичністю, ніж його низькомолекулярний аналог – хлоргексидин.

Антимікробна обробка текстильних матеріалів колоній мікроорганізмів (бактерій, грибів, вірусів) дозволяє їм виконувати функцію «захисного бар'єру» для шкіри людини від потрапляння на неї патогенних мікроорганізмів ззовні.

В наш час існує величезна кількість антисептичних речовин, однак вибір препаратів для антимікробної обробки текстильних матеріалів обмежений рядом жорстких вимог. Найголовніша з них – нешкідливість для людини бактерицидного агенту, який використовується для виготовлення антимікробного матеріалу, в концентрації, що достатня для придушення життєдіяльності мікробів. Крім того препарат має володіти високою активністю, широким спектром антимікробної дії та його застосування повинно бути економічно доцільним.

Серед широкого спектру біоцидних речовин, що застосовуються для надання антимікробних властивостей текстильним матеріалам виділяється група сполук, що містять в своєму складі гуанідинову групу. Ці речовини легкодоступні, високоефективні (ефективніші четвертинних амонієвих сполук та хлорактивних препаратів), не утворюють токсичних продуктів у воді, не інактивуються білками, не мають неприємного запаху, що характерний для багатьох відомих антисептиків, мають стабільні та інертні водні розчини.

О'єкти та методи дослідження

Антимікробні препарати, похідні гуанідину знаходять все більше застосування в різних галузях