

## ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЇ ЕПОКСИДОВАНОГО ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ ТА ЕПОКСИДОВАНОЇ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ НА ЧАСТИНКАХ МІНЕРАЛЬНИХ ДИСПЕРСІЙ У ПРИСУТНОСТІ СТАБІЛІЗАТОРІВ

© Олійник Л.П., Подоба Ю.Б., 2008

**Досліджено адсорбцію стабілізаторів на частинках дисперсій мінеральних частинок. Вивчено адсорбцію полімерів на частинках мінеральних суспензій та адсорбцію епоксидованого етилалілетилакрилату та епоксидованої ріпакової олії на частинках оксидів, стабілізованих у воді.**

**Investigation adsorbtion stabilizators on particular dispersions mineral particular. Study: adsorbtion polymers on particular mineral syspenzions ethulacrilate and epoxydation ripac oil on particular oxydes stabilization on water. Demonstration dependense count quantity from concentration compounds.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Гідрофобізація і наповнення волокнистих матеріалів дає змогу покращити їхні експлуатаційні властивості, а в деяких випадках є передумовою їхнього можливого застосування. Використання у такому разі полімерів є достатньо ефективним, оскільки вони надають матеріалу основних властивостей і утворюють декоративні плівки. Недоліком є незначне проникнення полімеру у волокна матеріалу та недостатня адгезія до матеріалу основи, що погіршує експлуатаційні властивості композиції.

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 надається більша жорсткість і міцність, що необхідно для використання таких матеріалів, як захисних оболонок. Тому одержання нових наповнювачів з активною поверхнею є завданням сучасних досліджень.

Першою стадією гідрофобізації і наповнення волокнистих матеріалів є одержання стабільних дисперсій наповнювача і гідрофобізатора, яке зумовлено природою стабілізатора [1] та адсорбцією стабілізатора на поверхні частинок або крапель гетерофазної рідини [2].

Оскільки адсорбція органічних речовин на мінеральних частинках відіграє визначну роль у хімічному прищепленні епоксидів як до мінеральної частинки, так і до закріплення мінеральних частинок у порах між волокнами шкіри, тому була поставлена проблема щодо вивчення адсорбції епоксидованого етилалілетилакрилату та епоксидованої ріпакової олії на частинках мінеральних дисперсій у присутності стабілізаторів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Як стабілізатори дисперсій можна використовувати полімери, оскільки їхня десорбція обмежена великою кількістю зв'язків між полімером та поверхнею мінералу чи краплею гідрофобної речовини [3–5]. Стабілізація мінеральних частинок водорозчинних полімерів 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, тому у такому разі не може відбуватися взаємодії між функціональними групами гідрофобної рідини з групами на поверхні мінеральних частинок.

Для надання шкірі гідрофобних властивостей використовують ряд речовин, наприклад, прийнятнішим є використання фтороорганічних реагентів [6], які надають шкірі протизаб-

рудновальних властивостей поряд з її гідрофобністю. Проте ці речовини є доволі дефіцитними і дорогими, тому їхнє застосування обмежене.

Отже, при синтезі нових наповнювачів та гідрофобізаторів необхідно особливу увагу приділити вивченню адсорбції стабілізаторів на поверхні мінеральних частинок та крапель гідрофобізатора, можливості руйнування дисперсії після проникнення реагентів у пори шкіри та хімічного зв'язування реагентів з поверхнею волокон шкіри.

**Мета роботи:** вивчення адсорбції епоксидованого етилалілетилакрилату та епоксидованої ріпакової олії на частинках мінеральних дисперсій у присутності стабілізаторів.

**Експериментальна частина.** Для вивчення адсорбції епоксидованого етилаліл-етилакрилату і епоксидованої ріпакової олії готували 5 % дисперсії оксиду титану та оксиду цинку у воді інтенсивним перемішуванням промислових дисперсій цих мінералів. Стабільність таких дисперсій виявилась достатньо низькою. Вони практично повністю осідали за 5 – 15 хвилин після припинення перемішування. Додавання епоксидованих речовин до таких дисперсій практично не змінювало їхню стабільність. Спостерігалось розділення суміші на три фази: олеїнову фазу епоксидованих органічних речовин, водну фазу та осад мінеральних частинок. Тому на першому етапі вивчали адсорбцію стабілізаторів на частинках дисперсій мінеральних частинок вивченням надлишку стабілізатора у розчині методом відриву кільця. Для стабілізації дисперсій використовували вищенаведені речовини. На рис. 1 наведені характерні криві залежності поверхневого натягу від концентрації поверхнево-активної речовини.

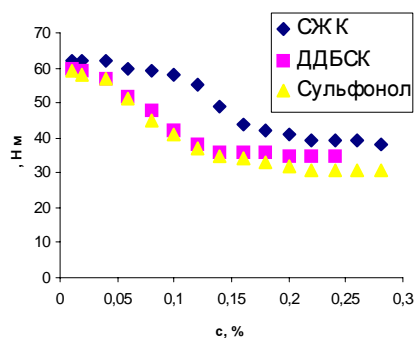


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу дисперсії оксиду титану, стабілізованої синтетичними жирними кислотами, додецилбензолсульфокислотою та сульфонолом від концентрації стабілізатора

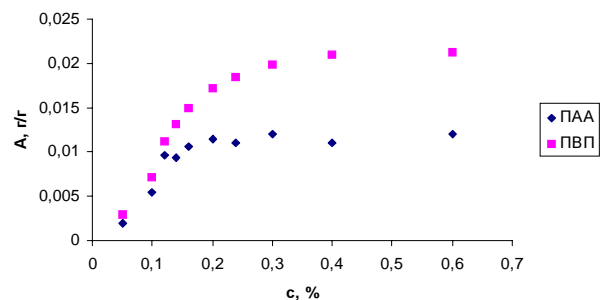


Рис. 2. Залежність кількості адсорбованої речовини на частинках оксиду титану від початкової концентрації синтетичних жирних кислот, додецилбензолсульфокислоти та сульфонолу

З рис. 1 видно, що натрієві солі сульфопохідних олефінів адсорбуються на поверхні мінеральних частинок за нижчих початкових концентрацій стабілізатора, ніж натрієві солі карбоксилвмісних похідних.

Адсорбцію поверхнево-активних речовин на частинках дисперсій визначали за рівнянням [7]:

$$A = c/RT \, d\sigma/dc, \quad (1)$$

де  $c$  – об'ємна концентрація стабілізатора,  $R$  – газова стала,  $T$  – температура,  $d\sigma/dc$  – зміна поверхневого натягу при зміні концентрації стабілізатора.

Залежність кількості адсорбованого стабілізатора від його початкової концентрації у водному розчині наведено на рис. 2 та 3. Як видно з рис. 2, маса адсорбованого стабілізатора на одиниці маси оксиду титану зростає із зростанням початкової концентрації стабілізатора, досягаючи максимуму. Такі криві є характерними для ізотерм адсорбції поверхнево-активних речовин на мінеральних частинках. Адсорбція натрієвих солей сульфонових кислот значно менша, ніж натрієвих солей синтетичних жирних кислот у всьому інтервалі концентрацій стабілізатора.

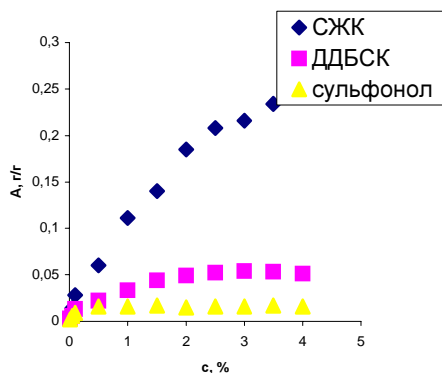


Рис. 3. Залежність кількості адсорбованої речовини на частинках оксиду цинку від початкової концентрації синтетичних жирних кислот, додецилбензол-сульфокислоти та сульфенолу

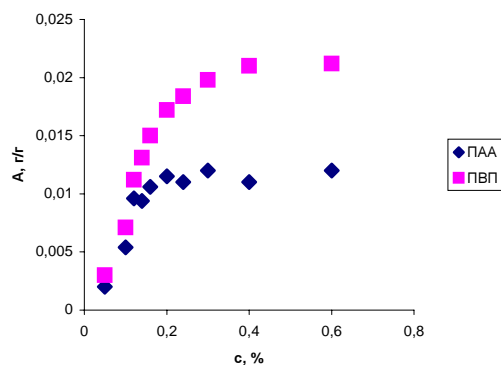


Рис. 4. Залежність маси адсорбованого полімеру на одиниці маси оксиду титану від початкової концентрації полімеру в розчині. ПАА – поліакриламід, ПВП – полівінілпіролідон

Порівняння рис. 2 та 3 показує, що при адсорбції натрієвих солей синтетичних жирних кислот на частинках оксиду титану досягається максимум у дослідженому концентраційному діапазоні стабілізаторів. Водночас при їхній адсорбції на частинках оксиду цинку остання практично лінійно зростає із зростанням концентрації стабілізатора. Це може бути пов'язано з хімічною взаємодією натрієвих солей з поверхнею оксиду цинку з утворенням нерозчинних солей цинку. Величина адсорбції натрієвих солей сульфокислот на поверхні частинок оксиду цинку мало відрізняється від адсорбції цих речовин на частинках оксиду титану.

Адсорбцію полімерів на частинках мінеральних суспензій вивчали вимірюванням в'язкості вихідного розчину полімеру та розчину полімеру після адсорбції. Для цього вимірювали в'язкість розчинів різних концентрацій і будували криву залежності в'язкості від концентрації полімеру. До 100 мл розчину полімеру заданої концентрації, перемішуючи, додавали наважку мінералу і перемішували протягом 4 годин. Після цього відцентрують частинки мінералу при 8000 обертів на секунду протягом 30 хвилин, рідину над осадом зливали і досліджували її в'язкість. Адсорбцію розраховували за формулою:

$$A = (c_0 - c_3)/c_d, \quad (2)$$

де  $c_0$  – початкова концентрація полімеру в розчині,  $c_3$  – концентрація полімеру в розчині після відцентрування частинок мінералу,  $c_d$  – концентрація мінералу в суміші.

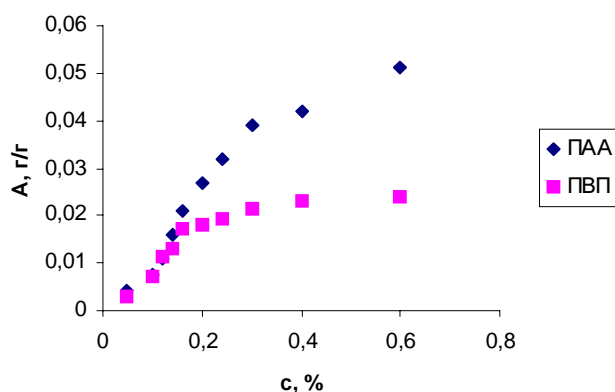


Рис. 5. Залежність маси адсорбованого полімеру на одиниці маси оксиду титану від початкової концентрації полімеру у розчині: ПАА – поліакриламід, ПВП – полівінілпіролідон

Отримані експериментальні дані з адсорбції поліакриламід у та полівінілпіролідону на частинках дисперсії оксиду титану та оксиду цинку наведено на рис. 4 та 5.

Як видно з рис. 4, максимальна величина адсорбції поліакриламід на частинках оксиду титану нижча, ніж полівінілпіролідону і досягається вона за менших концентрацій полімеру у розчині. Це може бути пов'язано з присутністю слабколужних аміних груп в макромолекулі полівінілпіролідону, які взаємодіють з кислотними групами на поверхні оксиду титану.

Величина адсорбції поліакриламід на частинках оксиду цинку значно більша, ніж на частинках оксиду титану, тоді як величини адсорбції полівінілпіролідону на частинках оксиду цинку і титану достатньо близькі. Збільшення величини адсорбції поліакриламід на частинках оксиду цинку можна пояснити двома причинами: По-перше, молекулярна маса поліакриламід значно вища за молекулярну масу полівінілпіролідону, а по-друге, промисловий поліакриламід, як правило, містить карбоксильні групи, які можуть взаємодіяти з іонами цинку на поверхні дисперсних частинок, утворюючи міцний іонний зв'язок і малорозчинні солі цинку з поліакриламідом.

Міцність зв'язку між мінеральними частинками і волокнами матеріалу залежить від величини адсорбції епоксидованої речовини на мінеральних частинках. Саме тому вивчали адсорбцію епоксидованого етилалілетилакрилату та епоксидованої ріпакової олії на частинках оксидів, стабілізованих у воді.

Для визначення адсорбції епоксидів на стабілізованих частинках оксидів металів до 20 мл дисперсії оксиду металу з концентрацією 5 – 10 % додавали певний об'єм епоксидів при інтенсивному перемішуванні і продовжували перемішування протягом 1 години. Отриману суміш центрифугували при 8000 обертів за секунду протягом 30 – 40 хвилин. Розчин над осадом виливали в 10 мл циліндр. Досліджували об'єм олеофазу та мутність водної фази. Адсорбцію епоксиду розраховували за формулою:

$$A = (V_o - V_c) / m_o, \quad (3)$$

де  $V_o$  – об'єм епоксиду, доданий до системи,  $V_c$  – об'єм олеофазу, знайдений після центрифугування дисперсії,  $m_o$  – маса оксиду металу в системі. Як видно з рис. 6, кількість адсорбованої ріпакової олії на оксидах металів дещо вища, ніж епоксидованого етилалілетилакрилату, що, очевидно, пов'язано з вищою молекулярною масою епоксидованої олії. Адсорбція епоксидованих речовин на оксиді цинку відчутно більша, ніж оксиді титану. Враховуючи те, що радіус частинок оксиду титану менший від частинок оксиду цинку, можна вважати результатом щільнішої упаковки іонів в оксиді титану і більшою гідрофобністю поверхні останніх.

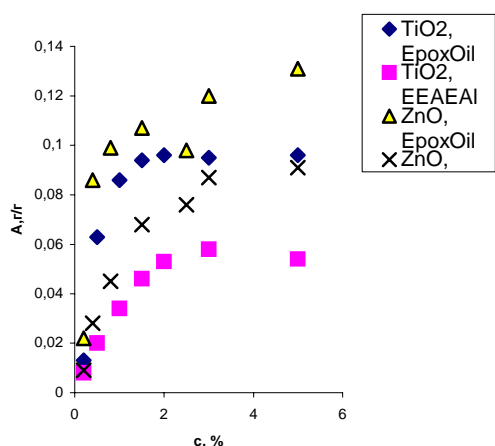


Рис. 6. Залежність маси адсорбованого епоксиду вищого олефіну на частинках оксиду титану і оксиду цинку від його концентрації в суміші

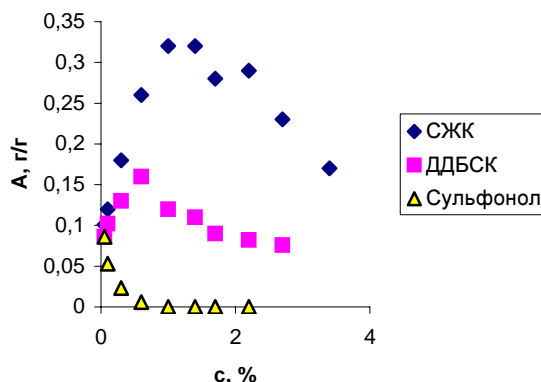


Рис. 7. Залежність маси адсорбованої епоксидованої ріпакової олії на частинках оксиду цинку від концентрації стабілізатора в системі

Вплив природи емульгатора на адсорбцію епоксидів вищих олефінів показано на рис.7 . Як видно з рис. 7, маса адсорбованого епоксиду вищого олефіну на одиниці маси частинок оксиду цинку проходить через максимум при стабілізації частинок оксиду цинку синтетичними жирними кислотами та додецилбензолсульфокислотою і значно зменшується при стабілізації частинок сульфоналом. Збільшення адсорбції епоксидованої ріпакової олії на частинках оксиду металу, очевидно, пов'язано з розчиненням останньої в адсорбованому шарі стабілізатора, а зменшення адсорбції – з емульгуванням епоксидованої олії у надлишку стабілізатора. Оскільки адсорбція епоксиду вищого олефіну на частинках дисперсії значно нижча, а його стабілізуюча роль на емульсію епоксидованої олії значно вища, то збільшення концентрації сульфазолу у системі приводить до зменшення адсорбції епоксидованої олії на частинках дисперсії оксиду цинку. Отже, для збільшення кількості адсорбованого епоксидованого вищого олефіну на частинках оксиду титану або цинку найдоцільніше використовувати синтетичні жирні кислоти, які дають змогу досягти найбільшої величини адсорбції епоксидованих речовин. Водночас стабільність дисперсій частинок оксидів металів з оболонкою з епоксидованого вищого олефіну і стабілізатора найбільша при використанні полімерних емульгаторів.

**Висновки.** Досліджено адсорбцію стабілізаторів на частинках дисперсій мінеральних частинок. Вивчено адсорбцію полімерів на частинках мінеральних суспензій; адсорбцію епоксидованого етилалілетилакрилату та епоксидованої ріпакової олії на частинках оксидів, стабілізованих у воді. Показано, що адсорбція епоксидованих речовин на оксиді цинку більша, ніж на оксиді титану, а також, що для збільшення кількості адсорбції епоксидованого вищого олефіну на частинках оксиду титану або оксиду цинку доцільно використовувати синтетичні жирні кислоти.

1. Pomogailo A/T/ *Hybride polymer-inorganic nanocomposites// Russian Chemical Reviews.* – 2000. – 69. – С.53–80. 2. 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. 3. Johner A., Joanny J.F. *Block copolymer adsorption in a selective solvent: a kinetic study// Macromolecules.* – 1990. – 29. – 5299. 4. Fleer G.j., Sheutiens J.M.H.M. *Modeling polymer adsorption. Steric stabilization and flocculation. In Coagulation and flocculation.* – New-York. Marcel Dekker. – 1993. P.209–263. 5. Varogui R., Johner A., Elaissan A. *Conformation of weakly charged polyelectrolyte at a solid// J. Chem. Phys.* – 1991. – 94. – 6871–6878. 6. US Pat. 20060222815. *Use of particles hydrophobized by fluorosilanes for the production of self-cleaning surfaces having lipophobic, oleophobic, lactophobic and hydrophobic properties.* 7. *Химическая энциклопедия.* – М.; *Советская энциклопедия, 1965.* – Т.4 – С.96.