

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ВИВЧЕННЯ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК ВОДНИХ ЕМУЛЬСІЙ ЕПОКСИДОВАНОЇ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ТА ЕПОКСИДОВАНОГО ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ

© Олійник Л.П., Подоба Ю.Б., 2008

**Досліджено стабільність дисперсій наповнювача і стабілізатора. Визначено розмір частинок водних емульсій епоксидованої ріпакової олії та епоксидованого етилалілетилакрилату. Визначено оптимальні концентрації стабілізатора та епоксиду, які можуть адсорбуватися на наповнювачі і волокнах шкіри.**

**Investigation stability dispersions fills and stabilizers. Define size particulars aqueous emulsions epoxidation ripak oil and epoxidationed ethulalilethulacrilate. Define optimal concentrations stabilizator and epoxides, what will can be adcorbtion on fills and fibres skin.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Використання з метою гідрофобізації полімерів є достатньо широким, оскільки поряд з наданням матеріалу основних властивостей вони утворюють декоративні плівки. Серед недоліків цього способу можна назвати незначне проникнення полімеру у волокна матеріалу, а у деяких випадках недостатню адгезію 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. Саме тому дослідження в області гідрофобізації волокнистих матеріалів інтенсивно продовжуються з метою розширення асортименту гідрофобізувальних композицій. Основним недоліком багатьох наповнювачів є слабкі зв'язки між наповнювачем і волокнистим матеріалом, що спричиняє зміну властивостей композиції під час експлуатації. Отже, одержання нових наповнювачів з активною поверхнею є завданням сучасних досліджень.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Гідрофобізація і наповнення волокнистих матеріалів поділяються на стадії, які проходять 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 достатньо складною задачею, оскільки агрегація частинок приводить до збільшення розмірів та істотного зменшення їхньої проникності у пори між волокнами матеріалу, що значно погіршує експлуатаційні властивості продукту. Стабільність дисперсій зумовлена передовсім природою стабілізатора [1] та адсорбцією стабілізатора на поверхні частинок або крапель гетерофазної рідини [2].

Дослідження природи стабілізаторів на агрегативну стабільність частинок мінеральних дисперсій та крапель гідрофобної речовини у воді показали [1], що найпоширенішими речовинами є солі лужних металів з жирними кислотами з алкільним ланцюгом різної довжини. Зазначимо, що природа поверхні частинок мінеральної дисперсії значною мірою впливає на її стабільність. Зменшення розміру частинок, з одного боку, приводить до збільшення стабільності за рахунок зменшення гравітаційної складової, а з іншого – активізує поверхню частинки і збільшує адсорбцію стабілізатора на її поверхні. Тому у кожному конкретному випадку необхідно підбирати природу стабілізатора. Використання як стабілізаторів сульфонових кислот дає змогу значно збільшити стабільність дисперсій мінералів. Але у цьому разі зростає швидкість десорбції стабілізатора у водне середовище і зменшення концентрації у системі може призвести до руйнування дисперсії.

Використання полімерів як стабілізаторів дисперсій має ті переваги, що їхня десорбція обмежена великою кількістю зв'язків між полімером та поверхнею мінералу чи краплі гідрофобної речовини [3]. Це дає змогу одержувати стабільні водні дисперсії мінеральних частинок як за рахунок електростатичних взаємодій, так і за рахунок структурування рідини. Водночас полімерні оболонки частинок значно збільшують діаметр мінеральних частинок, що підтверджується реологічними дослідженнями, і тому їхня дифузія у пори матеріалу може бути значно утруднена.

Дослідження синтетичних матеріалів різної природи для оброблення шкіри показало [4], що на якість шкіри впливає як технологія її оброблення так і природа реагентів. Для надання шкірі гідрофобних властивостей використовують карбоксилвмісні силоскани [5], гібридний силікований желатин [6]. Серед недоліків цих реагентів можна назвати нестабільність покриття внаслідок гідролізу силосканів. Прийнятнішим є використання фторорганічних реагентів [7], які дають змогу надати поверхні шкіри протизабруднювальні властивості поряд з її гідрофобізацією. Однак ці речовини доволі дефіцитні і коштовні, тому їхнє широке застосування обмежене.

**Мета роботи.** Вивчення стабільності емульсій епоксидів вищих олефінів у воді та розміру частинок емульсії жирів і глибини проникнення жирів в шкіру.

**Експериментальна частина.** Першим етапом досліджень було вивчення стабільності емульсій епоксидів вищих олефінів у воді, оскільки швидкість проникнення активної речовини в пори волокнистого матеріалу залежить від цього параметра та розміру частинок емульсії.

Для вивчення стабільності емульсій епоксидів вищих олефінів готували водні розчини стабілізаторів різної концентрації і при інтенсивному перемішуванні готували емульсію за співвідношення водної і олеїнової фаз від 2 до 1. Одержану емульсію виливали в 100 мл циліндр до мітки 100 мл і фіксували час за допомогою секундоміра. Час напіврозшарування емульсії визначали після досягнення поверхні розділу водної і олеїнової фаз мітки 86 мл на циліндрі. Як стабілізатори використовували промислові продукти, які найпоширеніші у промисловості: синтетичні жирні кислоти, сульфовані олефіни та ненасичені вищі олефіни, алкілбензолсульфофосфати та неіоногенні полімери: поліакриламід, полівінілпіролідон. Водні розчини синтетичних жирних кислот та алкілбензолсульфофосфат перед випробуваннями доводили до рН 7.5 – 8 10 % водним розчином гідроксиду натрію.

На рис. 1 та 2 подано залежності часу напіврозшарування емульсій епоксидованої ріпакової олії та епоксидованого етилалілетилакрилату у водних розчинах різних стабілізаторів. Як видно з рис. 1, час напіврозшарування емульсії епоксидованої ріпакової олії у водних розчинах стабілізаторів збільшується із збільшення концентрації стабілізатора в розчині, досягаючи максимуму за певної концентрації стабілізатора.

Час напіврозшарування емульсії дещо більший для натрієвих солей додецилбензолсульфофосфату, ніж для солей карбонових кислот. Водночас у розчинах полімерів час напіврозшарування емульсій різко зростає зі збільшенням концентрації полімеру в розчині. Це, очевидно, пов'язано із зростанням в'язкості водного розчину (табл. 1).

Справді, як видно з даних табл. 1, в'язкість водного розчину полімерів зростає приблизно за експоненціальною залежністю від концентрації полімеру. Така сама залежність спостерігається і для залежності часу напіврозшарування емульсії епоксидованої ріпакової олії у водних розчинах полімерів. Крім цього, в'язкість розчину поліакриламід значно вища, ніж в'язкість водного розчину полівінілпіролідону. Ця сама залежність характерна для стабільності емульсій епоксидованої ріпакової олії та епоксидованого етилалілетилакрилату у водних розчинах полімерів. Це дає змогу говорити про структурну стабілізацію емульсій у водних розчинах полімерів.

Порівняння рис. 1 та 2 показує, що стабільність емульсії епоксидованого етилалілетилакрилату дещо більша, ніж епоксидованої ріпакової олії при всіх концентраціях стабілізатора у водному розчині. Це, очевидно, пов'язано з вищою в'язкістю епоксидованої ріпакової олії. Додавання толуолу (до 20 %), який є розчинником для епоксидованої ріпакової олії, до останньої дещо збільшує стабільність емульсії, що підтверджує наші припущення.

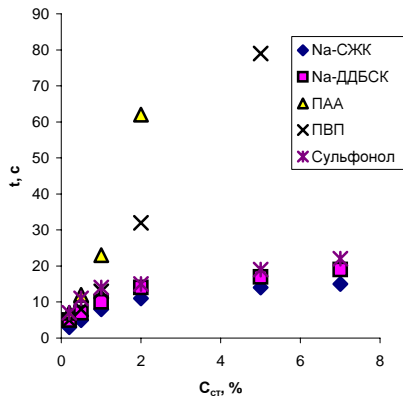


Рис. 1. Залежність часу напіврозшарування емульсії епоксидованої ріпакової олії у воді від концентрації стабілізатора. Na-CЖК – натрієві солі синтетичних жирних кислот, Na-ДДБСК – натрієва сіль додецилдибутилсульфокислоти, ПАА – поліакриламід, ПВП – полівінілпіролідон

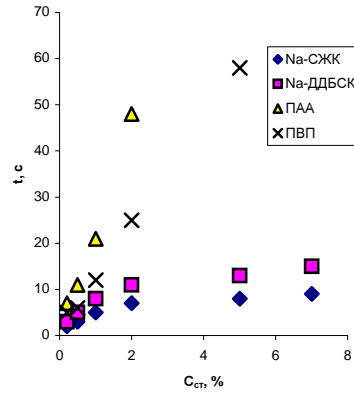


Рис. 2. Залежність часу напіврозшарування емульсії епоксидованого етилалілетил-акрилату у воді від концентрації стабілізатора: Na-CЖК – натрієві солі синтетичних жирних кислот, Na-ДДБСК – натрієва сіль додецилдибутилсульфокислоти, ПАА – поліакриламід, ПВП – полівінілпіролідон

Таблиця 1

**Залежність відносної в'язкості водного розчину поліакриламід та полівінілпіролідону від концентрації полімеру у розчині**

Полімер	Відносна в'язкість при концентрації полімеру, %			
	0.2	0.5	1	2
Поліакриламід	1.6	2.8	7.4	43
Полівінілпіролідон	1.2	1.7	4.2	19

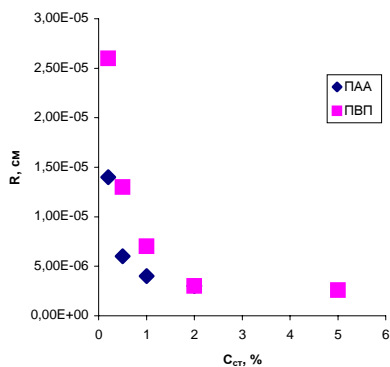


Рис. 3. Залежність розміру частинок емульсії епоксидованої ріпакової олії у воді від концентрації стабілізатора: ПАА – поліакриламід, ПВП – полівінілпіролідон

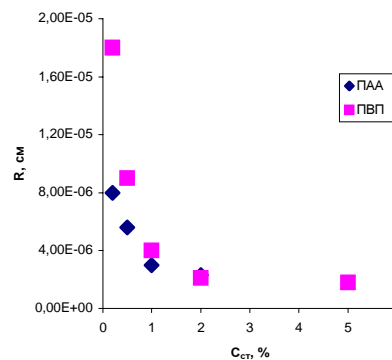


Рис. 4. Залежність розміру частинок емульсії епоксидованого етилалілетилакрилату у воді від концентрації стабілізатора. ПАА – поліакриламід, ПВП – полівінілпіролідон

Розмір частинок емульсії жирів має значний вплив на швидкість і глибину проникнення жирів у шкіру. Для визначення розміру частинок емульсії готували 10 % емульсії епоксидованої ріпакової олії та епоксидованого етилалілетилакрилату у водних розчинах різних стабілізаторів різної концентрації. Одержані емульсії розводили водою у 50–100 разів і вимірювали розміри частинок методом світлорозсіювання при п'яти довжинах хвиль від 365 до 630 нм. Розміри частинок

розраховували за методикою Шифріна–Слоніма [8, 9]. Одержані експериментальні дані наведені на рис. 3 та 4.

Як видно з рис. 3, розмір частинок емульсії епоксидованої ріпакової олії зменшується із збільшенням концентрації стабілізатора у системі, досягаючи мінімальної величини при концентраціях стабілізатора, більших, ніж 2 %. Зазначимо, що за однакової концентрації полімеру розмір частинок дещо менший для розчину поліакриламід, ніж для розчину полівініл-піролідону.

Порівняння рис. 3 та 4 свідчить, про розміри частинок емульсій ріпакової олії при низьких концентраціях стабілізатора у воді. Треба зазначити, що розведення епоксидованої ріпакової олії толуолом (до 20 % від маси олії) призводить до незначного зменшення розміру частинок емульсії. Однак розміри розмірів частинок як у присутності толуолу, так і за його відсутності лежать у межах похибки експерименту, що не дає змогу вивести чітку залежність. Такі залежності, очевидно, пояснюють вищу стабільність емульсій епоксидованого етилалілетилакрилату порівняно з емульсіями епоксидованої ріпакової олії.

**Висновки.** Розмір частинок емульсії епоксидованої ріпакової олії зменшується із збільшенням концентрації стабілізатора в системі, досягаючи мінімальної величини при концентраціях стабілізатора, більших, ніж 2 %. Зазначимо, що розведення епоксидованої ріпакової олії толуолом (до 20 % від маси олії) призводить до незначного зменшення розміру частинок емульсії.

Отже, наведені експериментальні залежності дають змогу стверджувати, що оптимальною концентрацією стабілізатора для одержання емульсій епоксидованого етилалілетилакрилату і епоксидованої ріпакової олії є концентрація стабілізатора у воді 2–3 %. Подальше збільшення цієї величини не призводить до утворення стабільніших емульсій і зменшення розміру частинок емульсії.

1. Guyot A. *Advances in reactive surfactants// Advances in Colloid and Interface Sci.* – 2004. – 108-109. – 3-22. 2.5 Privman V., Goice D.V., Park J., Matijevic E. *Mechanism of formation of mono-disperse colloids by aggregation of nanosize precursors// J. Colloid and Interface Sci.* – 1999. – 213. – 36–45. 3. Filipova N.A. *Adsorption and desorption kinetics of polyelectrolyte on planar surfaces// Langmuir.* –1998. –14. – 1162–1176. 4. Nieuwenhuizen L. *Synthetic materials for skin, leather and furs// J.American Institute for conservation.* – 1998. – 37. – 135–145. 5. US Pat. 4931062. *Hydrophobization of leather, pelts and leather substitute materials with carboxyl containing polysiloxanes.* 6. 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. 7. US Pat. 20060222815. *Use of particles hydrophobized by fluorosilanes for the production of self-cleaning surfaces having lipophobic, oleophobic, lactophobic and hydrophobic properties.* 8. Воюц-кий С.С., Панич Р.М. *Практикум по коллойдной химии и электронной микроскопии.* – М.: Химия, 1974. 9. Нейман Р.Э. *Практикум по коллойдной химии латексов и поверхностно-активных веществ.* – М.: Высшая школа, 1972.