



УДК 675.024

## ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСІЙ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ ДУБЛЕННЯ ШКІР

Асп. М.О. Марухленко

Науковий керівник проф. О.Р. Мокроусова

Київський національний університет технологій та дизайну

**Мета і завдання.** Мета роботи направлена на дослідження електроповерхневих характеристик та кількісної інформації щодо поверхневого заряду та  $\zeta$ -потенціалу модифікованих дисперсій монтморилоніту в різних межах рН для обґрунтування можливості їх застосування у дубленні шкір.

**Завдання** дослідження аналіз електроповерхневих характеристик модифікованих дисперсій монтморилоніту.

**Об'єкт та предмет дослідження.** Об'єктом дослідження є електроповерхневі характеристики дисперсій на основі монтморилоніту, модифікованого сполуками натрію та комплексними сполуками хрому. Предметом досліджень є закономірності змін електроповерхневих характеристик модифікованих дисперсій монтморилоніту.

### **Результати дослідження.**

Монтморилоніт, як і інші високодисперсні мінерали, є катіонообмінником, його частинки заряджені негативно. Для ефективного застосування в процесі дублення шкір, необхідно змінити знак заряду поверхні мінеральної частинки на позитивний та підвищити його щільність. Це можна досягти шляхом надеквівалентної адсорбції гідросокомплексів багатозарядних металів ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  тощо) [1]. Сполуки Cr (III) широко використовуються як дубителі шкір через високу здатність до комплексоутворення [2].

Модифікування монтморилоніту основними солями Cr (III) відкриває широкі перспективи для розробки ряду цінних матеріалів в тому числі, як дубителів шкір, та створення нанотехнологій на їх основі [3].

Вибір сполук Cr(III) для модифікування та перезарядки поверхні монтморилоніту обумовлений найбільш характерними властивостями солей багатозарядних металів. Відповідно до явища перезарядки поверхні, дія неорганічних сполук проявляється двома факторами:

- здатністю іону металу утворювати комплекси, які включають два або більше центральних атомів, та стабільні комплекси з аніонами органічних кислот, в тому числі, з функціональними групами колагену;
- величиною рН, при якій відбувається осадження гідроксиду металу.

Враховуючи відому інформацію стосовно механізмів дубильної дії сполук хрому [3], доцільним є виявлення умов перезарядки мінеральної частинки та стійкості отриманих дисперсій як перспективного матеріалу для дублення шкір.

Для досліджень електроповерхневих властивостей монтморилоніту в результаті модифікації хромовими сполуками було використано основний сульфат хрому (хромовий дубитель).

Встановлено, що взаємодія високодисперсних мінералів зі сполуками Cr(III) супроводжується зарядовими ефектами. Це впливає на електрокінетичні властивості, агрегативну стійкість дисперсій та дозволяє проаналізувати механізм модифікації та перезарядки поверхні мінералів.

В результаті проведених досліджень виявлено закономірне зменшення негативної величини  $\zeta$ -потенціалу з підвищенням концентрації основного сульфату хрому та заряду протиіону. При концентрації солі хрому на рівні  $2,4 \times 10^{-3}$  моль/л та рН  $\sim 4,2$  негативний  $\zeta$ -потенціал зменшується до нуля, переходить через ізоелектричну точку (ІЕТ) та змінює свій



знак на позитивний. При більш високому рН  $\sim 5,5$  залежність  $\zeta$ -потенціалу від концентрації солі хрому набуває більш різкого характеру, а ефект перезарядки частинок монтморилоніту різко посилюється. При цьому  $\zeta$ -потенціал досягає більш високих позитивних значень, далі поступово зменшується по мірі зростання концентрації солі хрому.

Згідно досліджень залежність  $\zeta = f(\text{pH})$  характеризується ІЕТ при рН  $\sim 3,0$ , вище якого частинки натрій-модифікованого монтморилоніту (Na-ММТ) заряджені негативно. Після введення хромового дубителя в дисперсію Na-ММТ рН-залежності набувають ускладненого характеру. В кислій області (рН 2,0–3,0) частинки Na-ММТ заряджені позитивно через слабку дисоціацію його поверхневих груп основного типу (Al-OH – груп). При цьому позитивний  $\zeta$ -потенціал невисокий і коіони  $\text{Al}^{3+}$  розподілені переважно в дифузній частині подвійного електричного шару. В межах рН 3,0–3,8  $\zeta$ -потенціал монтморилоніту набуває негативного значення. Це свідчить про те, що іони  $\text{Cr}^{3+}$  розподілені переважно в дифузній частині подвійного електричного шару. Зона рН 4,0–6,0 характеризується швидким, ступінчастим ростом позитивного  $\zeta$ -потенціалу та стійкості дисперсії. Слід відмітити, що ІЕТ співпадає з рН початку осадження гідроксиду хрому, а зона стійкості позитивно зарядженої дисперсії розширюється до рН повного осадження основного сульфату хрому (рН 6,8). При рН 4,0–6,0 в результаті протікання гідролізу та комплексоутворення різко змінюється стан іонів хрому в розчині. Дійсно, як показано в ряді робіт [4], окрім гідролізу, в розчинах солей Cr (III) відбуваються явища комплексоутворення, які призводять до утворення багатоядерних хромових сполук. Ці процеси супроводжуються не тільки зміною заряду гідроксокомплексних іонів, але і збільшенням їх молекулярної маси.

Як відмічено [4], заміщення молекул води у внутрішній координаційній сфері гідратованого металу на гідроксильний іон різко підвищує здатність до адсорбції цього іону на поверхнях різного хімічного складу, що пов'язано з ростом поляризованості комплексних іонів та зниженням їх гідратації. В роботах Матієвича [4] показано, що іонообмінна адсорбція хромових полімерних комплексних іонів, яка доповнена специфічною адсорбцією, може перевищити в декілька разів ємність обміну мінералу.

Отже найбільш вірогідною причиною зміни знаку заряду монтморилоніту та виникнення зони стійкості позитивно зарядженого золя є надеквівалентна специфічна адсорбція полімеризованих іонних форм хрому з розчину. При цьому, ступінчасте зростання позитивного  $\zeta$ -потенціалу частинок монтморилоніту з підвищенням рН можна пояснити поступовою адсорбцією різних форм гідроксокомплексних іонів хрому відповідно до зростання їх основності. Зроблений висновок повністю підтверджується роботами [5].

Таким чином, той факт, що в одному й тому ж діапазоні рН 4,0–6,0 поряд з гідролізом сполук Cr (III) має місце перезарядка поверхні ММТ та поява нової зони стійкості позитивно заряджених дисперсій, вказує на тісний зв'язок цих явищ з комплексоутворенням іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в розчинах. Саме такі стійкі позитивно заряджені дисперсії можуть бути використані для дублення шкір.

**Ключові слова:** мінеральні дисперсії, монтморилоніт, основний сульфат хрому, дублення.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия : [учебное пособие для вузов] Л. : Химия, 1985. 704 с.
2. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления / А. Н. Михайлов. М. : Гизлегпром. 1955. 794 с.
3. Mokrousova O. R. The effect of montmorillonite modification by Cr(III)-compounds on the electrokinetic properties of its aqueous dispersions / O. R. Mokrousova, V. N. Moraru // Scientific proceedings of Riga Technical University. Series 1: Material science and applied chemistry. 2010. Vol. 21. P. 62–66.
4. Matijevic E. J. Properties of aluminated silica sols / E. J. Matijevic // Colloid Polymere Sci. 1983. vol. 261, № 3. 255 p.
5. Laswick J. A. Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions / J. A. Laswick, R. A. Plane // J. Amer. Chem. Soc. 1959. vol. 81. P. 3564–3567.