

А.О. БОНДАРЄВА, О.Р. МОКРОУСОВА

Київський національний торговельно-економічний університет

О.А. ОХМАТ

Київський національний університет технологій та дизайну

РОЗРОБКА ТА ВИКОРИСТАННЯ ГІБРИДНИХ ПІГМЕНТІВ У ПОКРИВНОМУ ОЗДОБЛЕННІ ШКІР

Стаття присвячена розробці та використанню пігментів на основі монтморилоніту та аніонних барвників у покривному оздобленні шкір. Показано, що послідовна модифікація монтморилоніту лужними пептизаторами, гідроксокомплексами хрому забезпечує ефективну адсорбцію аніонних барвників різних кольорів і, таким чином, дозволяє отримати гібридні пігменти, розширити кольорову гаму і покращити їх властивості. Гібридні пігменти характеризуються насиченим та інтенсивним забарвленням, високою покривною здатністю, стійкістю до розшарування у часі та при різному рН та забезпечують високі показники якості оздоблювального покриття на шкірі.

Ключові слова: монтморилоніт, аніонний барвник, модифікація, адсорбція, пігмент, покриття, оздоблення шкір.

A.O. BONDARYEVA, O.R. MOKROUSOVA

Kyiv National University of Trade And Economics

O.A. OKHMAT

Kyiv National University of Technologies And Design

PREPARATION AND APPLICATION OF HYBRID PIGMENTS FOR FINISHING LEATHER

The aim of the research is the development of a hybrid pigment based on modified montmorillonite and anionic dyes for effective coating of genuine leather. The efficiency of adsorption of anionic dyes on cationic montmorillonite is investigated. Was identified a high level of adsorption of anionic dyes at pH 5-6.5. The role of the dye structure, the level of the critical concentration of micelle formation on the dye adsorption on the surface of montmorillonite is provided. It is proposed to use a stepwise modification of montmorillonite with hydroxochrome complexes, followed by adsorption of anionic dyes on its cationic surface to obtain hybrid pigments. The optimal composition of hybrid pigments, which are characterized by intensity and color stability in a wide range of pH, is proposed. Hybrid pigments are resistant to deposition and delamination over time, have a high coating ability and pH level for effective combination with film formers in the coating composition for leather finishing. The optimal composition of hybrid pigments of black, dark green and blue colors is proposed. The obtained pigments are used for the coating of leather, as a result of which high indicators of coating quality are achieved.

Key words: montmorillonite, anionic dye, modification, absorption, pigment, coating, leather finishing.

Вступ

Покривне оздоблення займає важливе місце в технологічному процесі виготовлення натуральних шкір та забезпечує надання шкірі необхідних естетичних, гігієнічних та фізико-механічних властивостей [1, 2]. В результаті покривного оздоблення шкіра набуває рівномірного забарвлення по всій площі, гарного зовнішнього вигляду, блиску або матовості лицьової поверхні, різноманітного фантазійного сполучення декількох відтінків кольорів. Завдяки досягненню адгезії покриття до шкіри, стійкості покривної плівки до сухого і мокрого тертя, до розтягування, до багаторазових вигинів, до дії води, світла, високих і низьких температур, забезпечуються фізико-механічні властивості шкір. Також важливими є збереження гігієнічних властивостей шкіри, а саме, паропроникності, повітропроникності, які після нанесення оздоблювального полімерного покриття можуть набути зниження рівнів.

Значна увага до ролі покривного оздоблення шкір обумовлена також асортиментом шкір, що випускають світові та вітчизняні підприємства. Значна доля у загальному випуску шкір близько 90 % належить лицьовим та шліфованим шкірам, і тільки 5–10 % випуску – це ворсові шкіри [3]. Низька якість лицьової поверхні шкір, наявність значної кількості дефектів, спонукає виробництво шляхом оздоблювальних процесів підвищувати якість шкір через зішліфовування (часткового або повного) лицьової поверхні, впровадження методів механічного тиснення або нарізання мереживки, імітації структури різних матеріалів (деревини, каменя, штучних поверхонь тощо). В даному випадку важливу роль відіграють полімерні покривні композиції, які можуть забезпечити як тонкошарове безбарвне захисне покриття, так і створити значну товщину штучної лицьової поверхні шкіри.

Традиційне оздоблення шкір передбачає нанесення покривного шару для захисту її лицьової поверхні від зовнішніх атмосферних та механічних впливів [4]. Покриття, яке наносять для оздоблення лицьової поверхні шкіри у вигляді покривної композиції, містить такі складові: полімерний плівкоутворювач, який формує покривну плівку; пігмент, який забарвлює у необхідний колір покривну плівку; воскову емульсію, яка надає покриттю блиск та гідрофобність; пластифікатор для зниження жорсткості покривної плівки або підвищення морозостійкості; диспергатор або емульгатор для стабілізації покривної композиції. Найбільша масова частка в покривній композиції належить плівкоутворювачу та пігментному концентрату, що обумовлює їх вирішальне значення для формування якісного та забарвленого покривного оздоблення шкіри.

Серед плівкоутворювачів найбільш поширені у використанні поліакрилати та поліуретани [5, 6]. Поліуретанові плівкоутворювачі здатні забезпечувати високу стійкість до фізико-механічних навантажень, мають достатньо гнучкі ланцюги та легко піддаються модифікуванню. Враховуючи, що поліуретани є полярними матеріалами, вони проявляють стійкість до неполярних органічних розчинників, жиромістких матеріалів. Поліуретани характеризуються високою хімічною стійкістю. Поліакрилати здатні забезпечувати у покритті твердість, гнучкість, стійкість до органічних розчинників, блиск тощо. Вони надають хорошу водостійкість покриттю, але не забезпечують високої хімічної та стійкості до фізичних навантажень.

Покривне оздоблення залежно від вмісту пігменту поділяють на три види [1, 2, 7]: анілінове – прозоре покриття без використання пігментів; напіванілінове – характеризується незначним вмістом пігментів для надання, переважно, відтінку; та пігментоване – зі значним вмістом пігментів для повної укривності лицьової поверхні шкіри забарвленим покривним шаром.

Пігменти забезпечують колір і криючу здатність покриттю [8]. В практиці оздоблення шкір використовують пігментні концентрати, які містять пігмент, зв'язуючу речовину або загущувач, диспергатор, пластифікатор, антисептик та розчинник. В покривному оздобленні шкір використовують органічні або неорганічні пігменти. Органічні пігменти характеризуються достатньо значною площею поверхні, але під час технологічного процесу оздоблення можуть ускладнювати механічні операції [4, 8]. Для формування покривної композиції є необхідність дозування більшої кількості зв'язуючих речовин, а покриття характеризується низькою світлостійкістю та термостійкістю. При цьому покривні композиції з органічними пігментами відрізняються блиском, яскравістю кольорів. Неорганічні пігменти створюють високоякісне покриття з хорошою світлостійкістю до води, але характеризуються високою схильністю до седиментації та обмежені за кольором і яскравістю [4, 8].

Для забезпечення зазначених ефектів зазвичай використовують суміші пігментів, що також дозволяє створити широку кольорову гаму покриттів [4]. Пігменти повинні бути нерозчинними у воді, органічних розчинниках, пластифікаторах та воскових емульсіях, щоб уникнути міграції з наступною зміною кольору та світлостійкості. Здатність покриття до утворення рівномірної стійкої у часі покривної композиції з подальшим формуванням необхідної товщини шару залежить від властивостей пігменту, природи їх поверхні та розміру частинок.

Сучасний пігментний концентрат представляє собою багатокомпонентну композицію, кожний елемент якої спрямований на надання стабільності концентрату, кольору, хорошої здатності до поєднання з плівкоутворювачами [4, 7].

В даному аспекті перспективним є напрям створення гібридних пігментів або нанокомпозитів для покривного оздоблення шкір на мінеральній основі, а саме, монтморилоніту [7, 9, 10].

Екологічність та економічність використання мінералу відкриває можливості отримання гібридних пігментних концентратів різного кольору, насиченого забарвлення та полімер-мінеральних нанокомпозитів з покращеними технологічними властивостями (термостійкість, еластичність, хороша криюча здатність) [11–16]. Висока дисперсність монтморилоніту, здатність до тиксотропії сприяє отриманню гібридних пігментів і стабільних у часі полімерних покривних композицій на їх основі.

Відомо, що органічно-неорганічний пігмент на мінеральній основі гідрокальциту та азобарвників рекомендується для створення полімерних композитів в якості наповнювача або для надання глибокого інтенсивного кольору. Такий пігмент характеризується високою термостабільністю, що обумовлює підвищення стійкості до горючості здатність покриттів. Також поєднання пігменту з плівкоутворювачами сприяє підвищенню фізико-механічних характеристик покриття [11].

Підвищення яскравості та інтенсивності кольору, стійкості до атмосферних явищ, висока агрегативна стійкість характерна для зафарбованих нанопігментів на основі глини [12]. Автори відмічають характерне явище інтеркаляції нанопігменту в полімерному покритті та рівномірне розподілення частинок наноглини в полімерному середовищі [12].

Використання нанокомпозитів на основі монтморилоніту змінює реологічну поведінку полімерних систем. Характерним стає домінуюча еластична поведінка та висока фізична стійкість системи «полімер-нанокомпозит». Також виявлено гідрофобний ефект, який забезпечує нанокомпозит на основі монтморилоніту в складі полімерного покриття [13].

Отримані нанокомпозитні полімерні емульсії проявляють хорошу здатність до плівкоутворення та підвищують еластичність покриття під час оздоблення лицьової поверхні натуральних шкір для одягу [14].

Автори відмічають, що шляхом використання монтморилоніту вирішується проблема отримання стійких нанокомпозитних полімер/ОММТ латексів. Отриманий нанокомпозитний латекс є агрегативно стабільним і сприяє формуванню тонкого покриття через нанорозмірні характеристики частинок мінералу [15]. Нанокомпозитні латекси є електростатично стійкі та надають підвищену температурну стійкість покриттю [16].

В цілому, згідно з аналізом наукових розробок [11–16] щодо ефективності застосування монтморилоніту у покривному оздобленні шкір виявлено, що шляхом модифікації монтморилоніту різнофункціональними речовинами можна отримати гібридні пігментні концентрати, які характеризуються нанорозмірністю частинок, яскравістю та насиченістю кольору, широкою кольоровою гамою. В складі полімерного покриття монтморилоніт забезпечує агрегативну та електростатичну стійкість полімерної системи, здатен покращувати фізико-механічні властивості отриманого покриття, підвищувати його

термостійкість. Все зазначене свідчить про перспективність застосування монтморилоніту для створення гібридних пігментів для оздоблення шкір.

В даній роботі синтез широкої кольорової гама гібридних пігментів для шкіряної промисловості є можливим шляхом адсорбційного щеплення різних аніонних барвників на поверхні позитивно-зарядженого монтморилоніту після його модифікації.

Мета роботи – розробка пігментів на основі монтморилоніту та аніонних барвників для ефективного застосування в покривному оздобленні шкір.

Методи і матеріали дослідження. Для отримання гібридних пігментів використано бентонітову глину – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 28177 89, Дашуківське родовище, Черкаська область, Україна). Основний мінерал бентонітової глини – монтморилоніт, вміст – 85 ± 3 %. Величина обмінної ємності – 72 мг-екв/100 г глини. При заміні іон-обмінного комплексу на іон натрію дає стабільні у часі суспензії. Вологість – 27 ± 3 %.

Для отримання максимально диспергованих дисперсій монтморилоніту, бентонітову глину після ретельного очищення та відмивання переводили в Na-форму шляхом введення в водну дисперсію монтморилоніту концентрацією 100 г/л карбонату натрію з витратою 6 % від маси мінералу.

Для забезпечення ефективної катіонної форми монтморилоніту для модифікації дисперсії використано гідроксохромові комплекси, а саме, основний хромовий дубитель – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$, (ТУ 645РК5604173ОАО-001-2001, Казахстан, Актюбінський завод хромових сполук), порошок зеленого кольору, добре розчинний у воді, вміст оксиду хрому (III) 25,6 %, сухий залишок 89,49 %, основність 33 %. Для модифікації монтморилоніту до його дисперсії Na-форми вводили розчин основного сульфату хрому в кількості 10,0-12,0 % від маси мінералу в перерахунку на Cr_2O_3 . Перемішування тривало 120 хв до отримання однорідної маси сіро-голубого кольору. РН модифікованої дисперсії монтморилоніту катіонної форми складало 4,3-4,5.

Для адсорбції на катіонній поверхні монтморилоніту використовували найбільш типові для виробництва шкіри аніонні барвники: аніонний темно-зелений; аніонний чорний; аніонний жовтий; аніонний синій; барвалан синьо-чорний; барвалан яскраво-червоний. Фізико-хімічні характеристики аніонних барвників представлені в табл. 1.

Пігментні концентрати готували шляхом поступового змішування модифікованої катіонної форми монтморилоніту з барвником. Перемішування проводили з використанням механічної мішалки протягом 30–40 хв за температури 40–45 °С до отримання стійких у часі дисперсій у вигляді концентратів насиченого глибокого кольору. РН отриманих пігментних концентратів – 5,8-6,0.

Максимальну кількість барвника, адсорбованого на монтморилоніті, визначали методом паперової хроматографії за появою на фільтрувальному папері слабо зафарбованого дифузного кільця навколо краплі мінеральної композиції. Для цього до наважки глини (1 г) у вигляді дисперсії 20 г/л при постійному перемішуванні додавали розчин барвника концентрацією 20 г/л. При цьому були приготовлені зафарбовані дисперсії монтморилоніту з витратою аніонних барвників в кількості 25 %, 50 %, 75 % та 100 % барвника від маси сухого мінералу. Далі краплю отриманої композиції наносили на фільтрувальних папір. Коли дифузне кільце зафарбовувалось у колір барвника, розраховували максимальну кількість адсорбованого барвника на модифікованому монтморилоніті і якість адсорбції [17].

Адсорбцію барвників з водних розчинів на катіонній формі монтморилоніту визначали шляхом додавання до однакових наважок (0,1 г) монтморилоніту у вигляді 20 % дисперсії по 100 мл розчинів барвника з різною концентрацією ($2,5 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-3}$ моль/л), суміш періодично струшували протягом 24 годин. Вимірювання виконували з використанням спектрофотометра ULAB102uv при довжині хвилі 500 ± 10 нм. Аналіз проводили шляхом вимірювання показника світлопропускання розчинів барвників різної концентрації. За показниками досліджень будували градуіровочні криві залежностей оптичної густини (D_0) від концентрації барвника (C_0) для вихідних розчинів. Після взаємодії барвника з монтморилонітом визначали оптичну густину розчину барвника (D_p), а за градуіровочною кривою – рівноважну концентрацію барвника у розчині – C_p . За отриманими даними розраховували адсорбцію барвника на катіонній формі монтморилоніту (ммоль/г) за формулою:

$$A = (C_0 - C_p) / H \times V_0 \times 1000,$$

де C_0 – початкова концентрація барвника у розчині;

C_p – концентрація барвника у розчині після взаємодії з монтморилонітом;

H – наважка монтморилоніту в перерахунку на суху речовину, г;

V_0 – об'єм розчину барвника, л [17].

Покривні фарби для оздоблення шкір готували шляхом змішування гібридних пігментів з плівкоутворювачем. В якості плівкоутворювача була використана акрилова емульсія Меліо Резин 820.

Покривні композиції готували шляхом послідовного введення в ємність пігменту, воскової емульсії, води та після ретельного перемішування додавали акрилову емульсію полімеру 20-відсоткової концентрації та решту води до робочої густини покривної композиції $1,050$ – $1,060$ г/см³.

Ефективність використання гібридних пігментів оцінювали за показниками якості покриття на шкірі згідно традиційних методів [18].

Фізико-хімічні характеристики барвників

Аніонний темно-зелений, Mr 863	
Аніонний чорний, Mr 859	
Аніонний жовтий, Mr 710	Аніонний синій Mr 637
Барвалан синьо-чорний, Mr 836	Барвалан яскраво-червоний, Mr 794

Результати дослідження та їх обговорення. В основі ідеї отримання гібридних пігментів шляхом адсорбції аніонних барвників на поверхні частинок модифікованого монтморилоніту лежить їх енергетична ненасиченість, яка після катіонування зумовлює інтенсивне притягування молекул дисперсійного середовища та утворення мономолекулярного шару за допомогою водневих зв'язків. Якщо дисперсне середовище представлено розчином барвника, то можна передбачити високу адсорбцію і взаємодію барвника з частинками модифікованого монтморилоніту.

Для досягнення високого рівня адсорбції барвників на поверхні мінералу важливо досягти максимального значення позитивного заряду, тобто забезпечити катіонування поверхні частинок або їх «перезарядку». Як зазначено в роботі [19] максимальний ефект перезарядки поверхні частинок мінералу можна досягти шляхом надеквівалентної адсорбції гідроксокомплексів багатозарядних металів (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} тощо) [20, 21]. Сполуки Cr (III) широко використовуються як дубителі шкір через високу здатність до комплексоутворення. Вони мають максимально розвинену схильність до гідролізу та комплексоутворення з виникненням реакційно-здатних поліядерних позитивно заряджених гідроксокомплексів, тому здатні забезпечити в певному інтервалі рН 3,9-6,9 отримання стійких катіонних форм монтморилоніту. В результаті модифікації монтморилоніту комплексними сполуками Cr (III) через неоднорідне розклинювання структури гідроксохромовими катіонами різного розміру відбувається скошування силікатних шарів, переважно, в крайових ділянках алюмосилікатних пакетів, та забезпечує формування розвиненої мікро- та мезопористої турбостратної структури. Про це свідчать встановлене різке збільшення питомої поверхні модифікованого гідроксокомплексними хрому монтморилоніту з 95 до 260 м²/г [19].

Дослідження електроповерхневих характеристик модифікованого гідроксокомплексними хрому монтморилоніту виявили, що в інтервалі рН 4,3-6,2 поверхня частинок мінералу набуває максимального позитивного заряду, що є результатом надеквівалентної специфічної адсорбції полімеризованих іонних форм хрому з розчину (табл. 2).

Така специфічна адсорбція модифікує поверхню монтморилоніту, забезпечує формування високорозвиненої питомої поверхні катіонної форми, суттєво збільшує ємність обміну мінералу, що є позитивним для подальшої ефективної адсорбції аніонного барвника на його поверхні. Підвищення рівня рН

обумовлює повернення аніонного заряду поверхні частинок мінералу, що може бути пов'язано з руйнуванням гідросокомплексу хрому і утворення гідроксиду хрому [22].

Таблиця 2

Вплив рН на рівень ζ -потенціалу модифікованого гідросокомплексами хрому монтморилоніту

рН	ζ , мВ	рН	ζ , мВ
2,0	+4,0	6,2	+13,5
3,0	+1,5	7,0	-10,0
3,8	+2,0	8,5	-18,0
4,3	+4,5	9,0	-27,5
4,6	+10,3	10,0	-29,0
5,4	+19,0	11,0	-25,1

Для отримання гібридних пігментів як базову основу було використано катіонну форму монтморилоніту, модифікованого гідросокомплексами хрому (III) з витратою останніх 10–12 % від маси мінералу та рівнем рН отриманої дисперсії 4,5–5,4 для досягнення максимального рівня подальшої адсорбції аніонного барвника.

В результаті обробки катіонної форми монтморилоніту розчинами аніонних барвників різного хімічного складу визначено ефективність адсорбції аніонних барвників на частинках мінералу (табл. 3).

Таблиця 3

Ефективність адсорбції аніонних барвників на монтморилоніті

Вид барвника	Молекул ярна маса	Витрати барвника, % від маси абсолютно сухого мінералу			
		25	50	75	100
Аніонний темно-зелений	863	-	-	-	+
Аніонний чорний	859	-	-	-	+
Аніонний синій	637	-	-	+	+
Аніонний жовтий	710	+	+	+	+
Барвалан синьо-чорний	794	+	+	+	+
Барвалан яскраво-червоний	836	+	+	+	+

+ – поява забарвленого кільця навколо проби модифікованого монтморилоніту

-- відсутність забарвлення паперу навколо проби модифікованого монтморилоніту

Візуально було встановлено низький рівень адсорбції таких барвників: барвалан яскраво-червоний, барвалан синьо-чорний та аніонний жовтий. Про це свідчить відсутність забарвлення монтморилоніту в колір барвника після її відокремлення від дисперсійного середовища. Навіть при дозуванні 25 % аніонних барвників від маси мінералу не відбувалось забарвлення твердої фази в колір барвника. Однак в результаті використання барвників аніонного темно-зеленого та аніонного чорного відбувалось повне забарвлення дисперсної фази в колір барвника, що свідчить про здатність адсорбуватись на поверхні монтморилоніту часток барвника та взаємодіяти між собою в більшій мірі. Тільки при дозуванні 100 % барвника від маси мінералу відбувалось незначне зафарбовування дифузійного кільця під час проведення паперової хроматографії, що свідчить про максимальний рівень адсорбції барвника. Дослідженнями не виявлено впливу молекулярної маси барвника на інтенсивність адсорбції. Ймовірно, що вирішальне значення обумовлено присутністю різноманітних реакційно здатних груп барвника (-OH, -COOH, -NH₂, -SO₃H), через які може відбуватися взаємодія з частинками монтморилоніту.

За результатами паперової хроматографії встановлено, що барвники аніонний темно-зелений, аніонний чорний та аніонний синій здатні осаджуватись і адсорбуватись на поверхні монтморилоніту при витратах 100 % від маси абсолютно сухого мінералу, тобто при співвідношенні монтморилоніт : барвник як 1 : 1, що враховано при отриманні гібридних пігментів.

За результатами досліджень встановлено рівень адсорбції барвників аніонного чорного, аніонного синього та аніонного темно-зеленого та отримано ізотерми адсорбції цих барвників на частинках модифікованого монтморилоніту, що представлено на рис. 1. Враховуючи те, що адсорбція є функцією концентрації барвника, рН, концентрації електроліту, концентрації твердої фази та температури, при виконанні досліджень температура, рН, концентрація електроліту та твердої фази були постійними.

Слід відмітити, що характер адсорбції для всіх барвників відповідає кривій Ленгмюра (рис. 1). На початку криві характеризуються стрімким зростанням, відбувається адсорбція молекул барвника на поверхні частинок монтморилоніту за рахунок електростатичної взаємодії катіону хрому з аніоном барвника. Далі досягається пік кривої, відбувається насичення поверхні мінералу молекулами барвника та нейтралізація заряду поверхні монтморилоніту. Завершується взаємодія монтморилонітом полімолекулярною адсорбцією барвника за рахунок Вандер-Ваальсових сил.

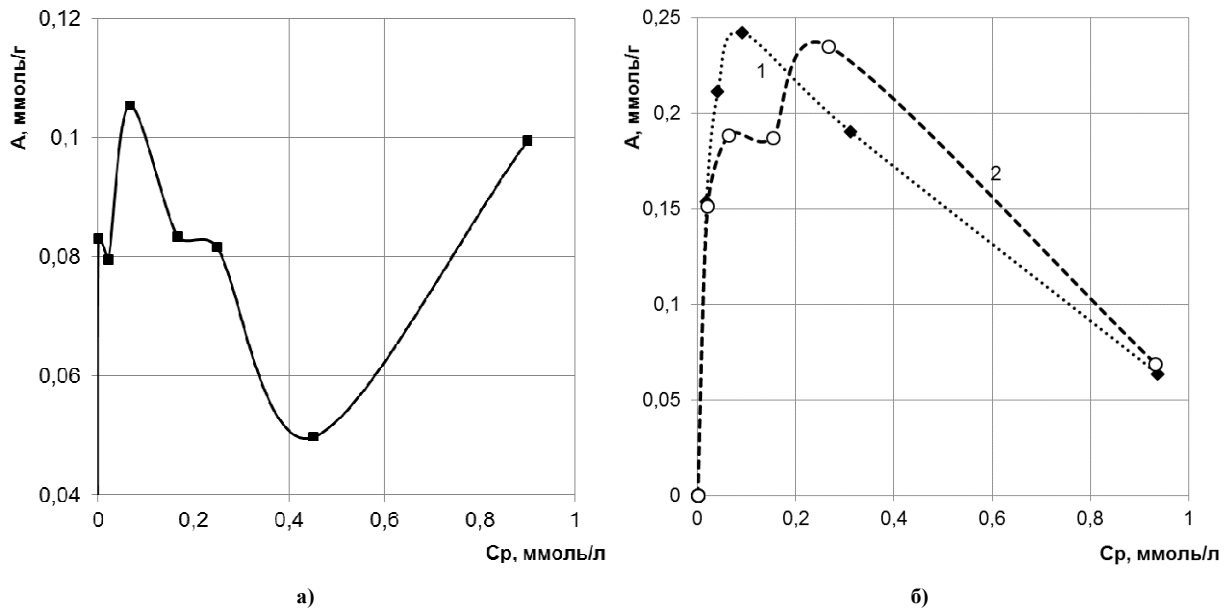


Рис. 1. Ізотерма адсорбції на монтморилоніті барвників аніонного чорного (а), аніонного темно-зеленого (б, крива 1) та аніонного синього (б, крива 2)

Порівняння ізотерм адсорбції різних барвників (рис. 1) вказує на максимальну адсорбцію у випадку застосування аніонного темно-зеленого (крива 1, рис. 1б). Незважаючи на те, що адсорбція всіх барвників зростає, найменший максимум адсорбції спостерігається для аніонного чорного барвника (рис. 1а). Це явище можна пояснити більш раннім міцелоутворенням в розчинах аніонного чорного. Прояв стеричного фактору при адсорбції його асоціатів у щільних мікропорах катіонної форми монтморилоніту настільки суттєвий, що величина його адсорбції мінімальна. Саме стеричними ускладненнями пояснюється факт більш низького рівня адсорбції барвників з міцелярних розчинів, ніж з молекулярних.

Але підвищення концентрації аніонного чорного вище 0,4 ммоль/г викликає дуже стрімку полімолекулярну адсорбцію (незворотну), що є позитивним при отриманні пігменту.

Зростання концентрації барвників аніонного синього та аніонного темно-зеленого викликає в подальшому зниження рівня адсорбції барвника, що може бути обумовлено переважаючим міцелоутворенням.

Слід зазначити, що для всіх обраних аніонних барвників візуально було встановлено отримання пігменту насиченого, інтенсивного кольору, особливо в разі використання барвника аніонного чорного.

Для виявлення оптимальних умов отримання гібридних пігментів було досліджено вплив рН середовища на ефективність сорбції поверхнею модифікованого монтморилоніту аніонних барвників. Представлені дані (рис. 2) свідчать, що максимальна адсорбція відбувається в межах рН 5-6,5, що підтверджується даними ζ -потенціалу табл. 1.

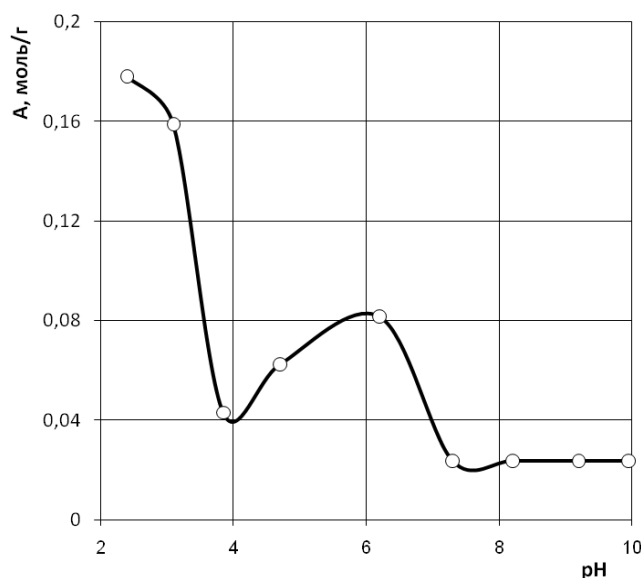


Рис. 2. Вплив рН середовища на рівень адсорбції на монтморилоніті барвника аніонного чорного

Явний ріст адсорбції аніонного чорного при подальшому зменшенні рН до 2,0 пояснюється пригніченням дисоціації його кислотних функціональних SO_3H груп, різким зменшенням розчинності та осадженням барвника. Зменшення адсорбції та вихід її на плато при зсуві $\text{pH} \geq 7$ у більш лужну зону пов'язано з перетворенням складу гідроксохромових комплексів та повторною перезарядкою поверхні монтморилоніту з катіонної форми на аніонну, що вказує на зміну знаку заряду поверхні з позитивного на негативний.

Однак слід зазначити, що отриманий в результаті адсорбції аніонного чорного на поверхні катіонної форми монтморилоніту пігмент чорного кольору є стійкими в межах рН 3-10, при цьому не було виявлено десорбції барвника. З хімічної точки зору, це можна пояснити тим, що наявність на поверхні модифікованого монтморилоніту олігокатіонів хрому з сильною комплексоутворювальною здатністю допускає утворення комплексних сполук між ними та функціональними групами аніонних барвників (наприклад, $-\text{SO}_3\text{H}^+$), що виступають у ролі лігандів. З іншого боку, внаслідок електростатичних та координаційних взаємодій можливе утворення нерозчинних милоподібних комплексних сполук барвників з поверхневими олігокатіонами хрому типу: $\text{MMT Cr}^{\text{III}} \dots \text{O}_3\text{S Rn}$. Саме цим, ймовірно, і пояснюється незворотність адсорбції барвників та висока стабільність зафарбовування отриманих пігментів, які не знебарвлюються при зміні рН.

Виявлені закономірності підтверджують ефективність отримання гібридних пігментів, які характеризуються інтенсивністю та стійкістю забарвлення в широкому спектрі рН, що є позитивним у прогнозуванні показників якості покривних фарб для оздоблення шкір в разі використання плівкоутворювачів з вузьким рН-інтервалом стійкості, переважно, в межах рН 7,5-8,0. Зазначене вказує на високу спорідненість до плівкоутворювачів, що не буде викликати коагуляцію останнього під час приготування покривних композицій.

Відповідно до проведених досліджень запропоновано склад гібридних пігментів, що представлено в табл. 4.

За представленим складом, в результаті адсорбції барвників аніонного чорного, аніонного темно-зеленого та аніонного синього були отримані гібридні пігменти чорного, темно-зеленого та темно-синього кольорів, які характеризувались інтенсивністю відтінку та насиченістю кольору. Властивості отриманих пігментів представлені в табл. 5.

Таблиця 4

Склад гібридних пігментів

Складова пігменту	Вміст, мас. %
Монтморилоніт	10,0
Карбонат натрію	0,6
Основний сульфат хрому, в перерахунку на Cr_2O_3	1,0
Аніонний барвник	10,0
Вода	решта

Таблиця 5

Властивості пігментних концентратів

Показник якості пігменту	Пігмент / колір		
	Чорний	Темно-зелений	Темно-синій
Сухий залишок, %	22,9	21,1	23,7
Осаджуваність, %	Не виявлено		
Покривність, г/м^2	12,0	14,0	16,0
рН	6,0	5,8	5,9
Стійкість до розшарування	250 діб і більше		

Отримані гібридні пігменти були використані для оздоблення лицьових шкір для верху взуття за методикою [23] у вигляді покривних композицій із вмістом пігменту та плівкоутворювача у співвідношенні 1 : 5 відповідно. Приготування покривних композицій здійснювали згідно складу (табл. 6) шляхом змішування пігменту та акрилового плівкоутворювача, додатково в склад покривних композицій вводили воскову емульсію та казеїн.

Таблиця 6

Склад покривних композицій

Складова покривної композиції	Вміст, мас. %
Пігмент	10,0
Плівкоутворювач	50,0
Казеїн (10-відсотковий розчин)	5,0
Воскова емульсія	3,0
Вода	30,0

Після отримання покривних композицій було здійснено оздоблення шкір за стандартною методикою [23] та оцінено якість покриття на шкірі (табл. 7).

Таблиця 7

Показники якості оздоблювального покриття на шкірі

Показники	Пігмент / колір		
	Чорний	Темно-зелений	Темно-синій
Адгезія, Н/м - сухий стан - мокрий стан	490	460	430
	220	240	200
Товщина покривної плівки, г/м ²	25,7	23,5	26,7
Стійкість до багаторазових вигинів, бали	5	5	5
Стійкість до мокрого тертя, об.	560	890	550

Використання отриманих пігментів у складі покривної композиції сприяє отриманню шкір з високими органолептичними характеристиками лицьової поверхні, а саме, об'ємність мереживки, зернистість, приємний гриф.

За показниками якості покриття, шкіри всіх варіантів оздоблення відповідають вимогам стандарту [24].

Покриття на основі отриманих пігментів характеризуються високою адгезією до сухої і мокрої шкіри на рівні 430–490 Н/м, що обумовлено характером взаємодії частинок монтморилоніту з аніонним барвником та рівнем впливу мінеральної складової на структурування та пластифікацію покривної композиції на основі акрилового плівкоутворювача. Слід відмітити, достатньо високу стійкість покриття до мокрого тертя шкір на рівні 550–890 обертів, що перевищує вимоги стандарту.

В цілому, можна зробити висновок, що використання пігментів на основі модифікованого монтморилоніту та аніонних барвників сприяє отриманню високоякісного покриття на шкірі з хорошими експлуатаційними показниками при здешевленні вартості пігментних концентратів та зменшених витратах покривної фарби для оздоблення.

Висновки

Стаття присвячена розробці пігментів на основі монтморилоніту та аніонних барвників для ефективного застосування в покривному оздобленні шкір.

В роботі досліджено ефективність адсорбції аніонних барвників на поверхні позитивно-зародженого монтморилоніту, для чого здійснювали його модифікацію гідроксохромовими комплексами шляхом використання основного сульфату хрому. Виявлено високий рівень адсорбції барвників аніонного чорного, аніонного темно-зеленого та аніонного синього, які широко використовуються в шкірній промисловості. Показано роль структури барвника, його функціональних груп та рівня критичної концентрації міцелування на рівень адсорбції барвника на поверхні монтморилоніту, що є проявом стеричного фактору адсорбційної здатності його асоціатів у щільних мікропорах катіонної форми мінералу.

Виявлено вплив рН на рівень адсорбції барвників в межах 5-6,5, що узгоджується з максимальним рівнем ζ -потенціалу монтморилоніту, модифікованого гідроксокомплексами хрому. Запропоновано використовувати постадійну модифікацію монтморилоніту з наступною адсорбцією аніонних барвників на його позитивно-зарядженій поверхні для отримання гібридних пігментів.

Запропоновано оптимальний склад гібридних пігментів чорного, темно-зеленого та синього кольорів, які характеризуються інтенсивністю та стійкістю забарвлення в широку спектрі рН, є стійкими до осадження та розшарування у часі, мають високу криючу здатність та необхідний рівень рН для ефективного суміщення з плівкоутворювачами для отримання покривних фарб у оздобленні шкір. Отримані пігменти використано для покривного оздоблення шкір, в результаті якого досягнуто високих показників якості покриття.

Література

1. Covington T. Tanning chemistry: The science of leather: RSC publishing. 2009. 315 p.
2. Касьян Е. Є. Фізико-хімія полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкіри : навч. посіб. / Касьян Е. Є. – Київ : Освіта України, 2019. – 178 с.
3. Паламар В. А. Ринок натуральних шкір в Україні / В. А. Паламар // Товари і ринки. – 2017. – № 2. Том 2. – С. 117–123.
4. Winter C., Borges Agustini C., Elizabeth M., Schultz R., Gutterres M. Influence of pigment addition on the properties of Polymer films for leather finishing. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 2017. Vol. 101. № 2. P. 78–85.
5. Jianzhong M., Zhijie Z., Lingyun L. et al. Application of acrylic resin coating agent modified by nano SiO₂. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 2006. Vol. 90. № 5. P. 188–192.
6. Peizhi L., Yiding S., Xiaowu Y. et al. Preparation of cationic fluorinated polyurethane microemulsion and its application in leather finishing. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 2010, Vol. 94. № 6. 240–248.

7. Кужель Я.А. Пігментні концентрати для покривного оздоблення натуральних шкір / Я.А. Кужель, А.О. Бондарева, О.Р. Мокроусова // Матер. VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості» (14-15 листопада 2019 р., м. Херсон, ХНТУ). – Херсон, 2019. – С. 10-11.
8. Osgood m. J. Pigments in modern leather finishing. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 1990. Vol. 74. № 1. P. 1–6.
9. Мокроусова О. Р. Технологія отримання мінеральних пігментних концентратів для шкіряної промисловості / О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. – 2011. – № 3. – С. 67–74.
10. Mokrousova O., Pleten O., Kasyan E. Pigment concentrate with montmorillonite for leather coat finishing. Innovations in clothes and footwear ed M. Pawlowa and I. Frydrych. Radom, 2010. P. 391–396.
11. Marzec A., Szadkowski B., Rogowski J., Maniukiewicz W., Rybiński P., Prochoń M. New Organic/Inorganic Pigments Based on Azo Dye and Aluminum-Magnesium Hydroxycarbonates with Various Mg/Al Ratios. Materials. 2019, 12(8), P. 1349–1364.
12. Mahmoodi A., Ebrahimi M., Khosravi A., Mohammadloo Eivaz H. A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings. Dyes and Pigments. 2017. Vol. 147. P. 234–240.
13. Onur Yilmaz, Catalina N.Cheaburu, Gürbüz Gülümser, Cornelia Vasile. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. Progress in Organic Coatings. 2011. Vol. 70, Issue 1. P. 52–58.
14. Onur Yilmaz, Aurica P. Chiriac, Catalina Natalia Cheaburu, Loredana E. Nita, Gürbüz Gülümser, Donatella Duraccio, Sossio Cimmino, Cornelia Vasile. Nanocomposites based on montmorillonite/acrylic copolymer for aqueous coating of soft surfaces. Solid State Phenomena. 2009. Vol. 151. P. 129–134.
15. Onur Yilmaz. A hybrid polyacrylate/OMMT nanocomposite latex: Synthesis, characterization and its application as a coating binder. Progress in Organic Coatings. 2014. Vol. 77, Issue 1. P. 110–117.
16. Yilmaz O., Cheaburu C.N., Durraccio D., Gulumser G., Vasile C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. Applied Clay Science. 2010. Vol. 49, Issue 3. P. 288–297.
17. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа / Ляликов Ю. С. – Издание 5-е, перераб. доп. – М. : Химия, 1973. – 536 с.
18. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра : навч. посібник / Данилкович А. Г. – Київ : Фенікс, 2006. – 338 с.
19. Мокроусова О. Р. Поліфункціональних 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.
20. Морару В. Н. Устойчивость и электрокинетический потенциал водных дисперсий графита в растворах солей поливалентных металлов / В. Н. Морару, Ф. Д. Овчаренко // Коллоид журн. – 1986. – Т. 48, № 1. – С. 90–95.
21. Bottero J. Y., Cases J. Y. Adsorption on new and modified inorganic sorbents. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 319–331.
22. Горонковский И. Справочник по химии / Горонковский И., Назаренко Ю., Некряч Е. – Киев : Наукова думка, 1987. – 829 с.
23. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. / Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. – Київ : Фенікс, 2009. – 580 с.
24. Шкіра для верху взуття. Технічні умови : ДСТУ 2726-94 (ГОСТ 939-94). – [Чинний від 01-01-1996]. – Київ : Держспоживстандарт України, 1996. – 19 с.

References

1. Covington T. Tanning chemistry: The science of leather: RSC publishing. 2009. 315 p.
2. Kasian E. Ye. Fyzyko-khimiia polimerykh plivkoutvoriuvachiv dlia ozdoblennia shkiry : navch. posib. / Kasian E. Ye. – Kyiv : Osvita Ukrainy, 2019. – 178 s.
3. Palamar V. A. Rynok naturalnykh shkir v Ukraini / V. A. Palamar // Tovary i rynky. – 2017. – № 2. Tom 2. – S. 117–123.
4. Winter C., Borges Agustini C., Elizabeth M., Schultz R., Gutterres M. Influence of pigment addition on the properties of Polymer films for leather finishing. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 2017. Vol. 101. № 2. P. 78–85.
5. Jianzhong M., Zhijie Z., Lingyun L. et al. Application of acrylic resin coating agent modified by nano SiO₂. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 2006. Vol. 90. № 5. P. 188–192.
6. Peizhi L., Yiding S., Xiaowu Y. et al. Preparation of cationic fluorinated polyurethane microemulsion and its application in leather finishing. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 2010, Vol. 94. № 6. 240–248.
7. Kuzhel Ya.A. Pihmentni kontsentraty dlia pokryvnoho ozdoblennia naturalnykh shkir / Ya.A. Kuzhel, A.O. Bondarieva, O.R. Mokrousova // Mater. VI Vseukrainskoi naukovopraktychnoi konferentsii molodykh uchenykh i studentiv «Naukovopraktychni rozrobky molodykh uchenykh v khimichnii, kharchovii ta parfumerno-kosmetichnii haluziakh promyslovosti» (14-15 lystopada 2019 r., m. Kherson, KhNTU). – Kherson, 2019. – S. 10-11.
8. Osgood m. J. Pigments in modern leather finishing. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 1990. Vol. 74. № 1. P. 1–6.
9. Mokrousova O. R. Tekhnolohiia otrymannia mineralnykh pihmentnykh kontsentrativ dlia shkirianoï promyslovosti / O. R. Mokrousova // Visnyk KNUVD. – 2011. – № 3. – S. 67–74.
10. Mokrousova O., Pleten O., Kasyan E. Pigment concentrate with montmorillonite for leather coat finishing. Innovations in clothes and footwear ed M. Pawlowa and I. Frydrych. Radom, 2010. P. 391–396.

11. Marzec A., Szadkowski B., Rogowski J., Maniukiewicz W., Rybiński P., Prochoń M. New Organic/Inorganic Pigments Based on Azo Dye and Aluminum-Magnesium Hydroxycarbonates with Various Mg/Al Ratios. *Materials*. 2019, 12(8), R. 1349–1364.
12. Mahmoodi A., Ebrahimi M., Khosravi A., Mohammadloo Eivaz H. A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings. *Dyes and Pigments*. 2017. Vol. 147. P. 234–240.
13. Onur Yılmaz, Catalina N.Cheaburu, Gürbüz Gülümser, Cornelia Vasile. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 70, Issue 1. P. 52–58.
14. Onur Yılmaz, Aurica P. Chiriac, Catalina Natalia Cheaburu, Loredana E. Nita, Gürbüz Gülümser, Donatella Duraccio, Sossio Cimmino, Cornelia Vasile. Nanocomposites based on montmorillonite/acrylic copolymer for aqueous coating of soft surfaces. *Solid State Phenomena*. 2009. Vol. 151. P. 129–134.
15. Onur Yılmaz. A hybrid polyacrylate/OMMT nanocomposite latex: Synthesis, characterization and its application as a coating binder. *Progress in Organic Coatings*. 2014. Vol. 77, Issue 1. P. 110–117.
16. Yılmaz O., Cheaburu C.N., Durraccio D., Gulümser G., Vasile C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 49, Issue 3. P. 288–297.
17. Lyalikov Yu. S. Fiziko-himicheskie metody analiza / Lyalikov Yu. S. – Izdanie 5-e, pererab. dop. – M. : Himiya, 1973. – 536 s.
18. Danylkovych A. H. *Praktykum z khimii ta tekhnolohii shkiry ta khutrya : navch. posibnyk / Danylkovych A. H. – Kyiv : Feniks, 2006. – 338 s.*
19. Mokrousova O. R. Polifunksionalnykh materialy dlia ridynnoho ozdoblennia shkir. Vplyv modyfikuvannia montmorylonitu spolukamy Cr (III) na elektropoverkhnevi ta strukturi vlastyvyosti dyspersii / O. R. Mokrousova, V.N. Moraru // *Visnyk KNUVD*. – 2011. – № 1. – S. 84–93.
20. Moraru V. N. Ustojchivost i elektrokineticheskij potencial vodnyh dispersij grafita v rastvorah solej polivalentnyh metallov / V. N. Moraru, F. D. Ovcharenko // *Kolloid zhurn.* – 1986. – T. 48, № 1. – C. 90–95.
21. Bottero J. Y., Cases J. Y. Adsorption on new and modified inorganic sorbents. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 319–331.
22. Goronovskij I. *Spravochnik po khimii / Goronovskij I., Nazarenko Yu., Nekryach E. – Kiev : Naukova dumka, 1987. – 829 s.*
23. Danylkovych A. H. *Tekhnolohiia i materialy vyrobnytstva shkiry : navch. posib. / Danylkovych A. H., Mokrousova O. R., Okhmat O. A. – Kyiv : Feniks, 2009. – 580 s.*
24. *Shkira dlia verkhu vzuttia. Tekhnichni umovy : DSTU 2726-94 (HOST 939-94). – [Chynnyi vid 01-01-1996]. – Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 1996. 19 s.*

Рецензія/Peer review : 25.4.2020 р.

Надрукована/Printed : 16.6.2020 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Андреева О.А.