

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

МАТКІВСЬКИЙ Микола Петрович

ПОКРИВНІ ПІГМЕНТНІ КОНЦЕНТРАТИ ДЛЯ
ШКІРИ НА ОСНОВІ ДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛІВ

05.17.01 - технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ - 1995

24.5
1:546

ДВ 33.920

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі

ЛНБ України ім.В.Стефаніка

університету "Львівська політехніка"



00761632 (P)

но- Франківськ.

Науковий керівник:

Доктор хімічних наук, професор Успенська Інна Гордіївна

Науковий консультант:

Доктор хімічних наук, професор Ятчишин Йосип Йосипович

Офіційні опоненти:

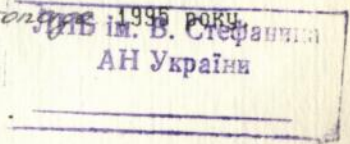
1. Доктор хімічних наук, доцент Яремко Зеновій Михайлович
2. Кандидат технічних наук, доцент Пона Мирон Григорович

Провідна установа: Український науково-дослідний інститут шкіряно-взувальної промисловості, м. Київ.

Захист відбудеться "18" грудня 1995 року о 14 год. на засіданні спеціалізованої Вченої Ради К 04.06.12 при Державному університеті "Львівська політехніка" (290646, Львів-13, пл.Святого Юра 9, ауд. 114).

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" (вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано "16" листопада 1995 року



Вчений секретар спеціалізованої Вченої Ради К 04.06.12, канд. техн. наук, доцент

Вахула Я.І.

Вахула Я.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Ріст виробництва високоякісної шкіри вимагає нових технологій для одержання хімічних композиційних матеріалів з метою її оброблення. Ця проблема є особливо актуальною для покривних пігментних концентратів, які виготовляють на основі дефіцитної сировини: неорганічних пігментів та харчового білка - казеїну і мають ряд недоліків - низьку агрегативну стійкість при зберіганні, невисоку кришчу здатність, загнивають без антисептика, характеризуються вузькою гаммою кольорів.

В цьому плані безсумнівно зацікавлення викликають покривні концентрати на основі природних дисперсних мінералів: монтморилоніту, каолініту і барвників. Економічна доцільність використання мінералів зумовлена наявністю значних промислових родовищ в Україні (Черкаське, Горбське, Глухівське) і технічною простотою їх видобування; наукова - унікальними властивостями цих мінералів: адсорбційними, каталітичними, іонообмінними; практична - можливість розробити водні тиксотропні покривні концентрати з повною заміною зв'язуючого - харчового білка - казеїну на органомінерал. Використання барвників дає можливість синтезувати органомінеральні пігменти широкої кольорової гами, що є перспективним для створення пігментних покривних концентратів з новими колористичними характеристиками.

Актуальність роботи підтверджується включенням її в план на 1991-1993 рр. Державного Комітету з науки і техніки: позиція 4.1.1.20, тема - "Розробка технології комплексної переробки природних дисперсних мінералів України на гостродефіцитні фарби".

МЕТА РОБОТИ. Створення нових покривних пігментних концентратів на основі дисперсних мінералів; розробка наукових і практичних основ способу отримання органомінеральних пігментів; до-

слідження механізму їх утворення і можливостей використання для обробки шкіри.

НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ полягає в :

-розробці способу отримання реакційноздатних органомінералів шляхом хімічного модифікування монтморилоніту та каолініту гідролізатом колагену із відходів шкіряного виробництва, що дає змогу цілеспрямовано синтезувати органомінеральні пігменти з певним комплексом властивостей;

-синтезі нового чорного барвника для шкіри на основі одержаної за новою технологією діазоскладової - 4,4'-діамінодифенілсульфаміду шляхом її діазотування, сполучення отриманої діазосполуки з динатрієвою сіллю Аш-кислоти, діазонітробензолом та метафенілендіаміном; вивченні його колористичних та хімічних властивостей;

-встановленні механізму модифікування монтморилоніту та каолініту гідролізатом колагену, доведенні структури модифікуючих шарів, визначенні параметрів елементарної комірки органомонтморилоніту;

- розробленні способу одержання нових кольорових пігментів шляхом осадження на органомінералах аніонних барвників, вивченні їх будови, топохімічних та колоїдно-хімічних властивостей;

-розробленні водних тиксотропних паст нових покривних пігментних концентратів без білкового зв'язуючого - казеїну; визначенні їх фізико-хімічних властивостей і встановленні складів агрегативно стійких композицій (апретур) для обробки шкіри;

- розробці технологічного режиму і технологічної схеми одержання покривних пігментних концентратів.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ полягає в тому, що отримані в ній експериментальні залежності і розвинуті на їх основі уявлення про вплив хімічного модифікування гідролізатом колагену на

реакційну здатність мінералу як наповнювача дали змогу розробити технологію одержання кольорових пігментів і на їх основі - покривних пігментних концентратів для обробки шкіри.

Налагоджено за новим способом промисловий випуск покривних пігментних концентратів чорного, червоного, жовтого, бордового, темно-коричневого кольорів та барвника аніонного чорного для шкіри на Івано-Франківській фірмі " Барва ". Проведено їх промислове випробування для фарбування шкіри на Львівському шкір-об'єднанні "Світанок".

Розроблені технологічні регламенти і технічні умови ТУ 6-36-0205603-21-91 "Орбенти.Концентрати покривних фарб" та ТУ 6-36-0205601-18-92 "Барвник органічний аніонний чорний для шкіри".

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати роботи доповідались на Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні" (Харків, 1995), XIII Українській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992), конференції "Сучасний стан і перспективи розвитку барвників та текстильно-допоміжних речовин" (Барнаул,1991), науково-технічних конференціях Львівського політехнічного інституту (1991-1994 рр.).

ПУБЛІКАЦІІ. За матеріалами дисертації опубліковано 2 статті, 3 тези доповідей, отримано 1 авторське свідоцтво на винахід, 1 патент України на винахід, 1 позитивне рішення на видачу авторського свідоцтва на винахід.

ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК дисертанта полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, впровадженні результатів роботи у виробництво, формулюванні основних положень та висновків.

ОБ'ЄМ РОБОТИ. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Робота викладена на 112 сторінках машинописного тексту, містить 19 таблиць, 26 ри-

сунків. Список літератури складає 105 джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ ДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛІВ ГІДРОЛІЗАТОМ КОЛАГЕНУ.

Як адсорбенти використовували мінерали двох основних типів шаруватих силікатів: з рухомих скелетом алюмокремніюкисневої решітки (монтморилоніти асканський і черкаський) і жорстким - каолінит глуховецький з обмінною ємністю $98 \cdot 10^{-5}$, $71 \cdot 10^{-5}$ та $1,5 \cdot 10^{-5}$ кмоль(екв)/кг, відповідно.

Як модифікатори-адсорбати були обрані гідролізат колагену ГК (Mг-320, вміст азоту 13,7 % мас.) та амінований гідролізат колагену - АГК (Mг-320, вміст азоту 13,0 % мас.). ГК і АГК - продукти гідролізу колагенвмістимої шкіряної сировини відповідно у сульфатній кислоті і сульфаті амонію з формальдегідом.

Процес адсорбції здійснювали на натрій-формах монтморилоніту і каолініту з водних розчинів гідролізатів колагену в умовах встановлених пошуковими дослідженнями: рН 5-6, температурі - 293 К, концентрації твердої фази 1 кг/м^3 , тривалості дослідів 47 год.

Катіони гідролізатів колагену адсорбуються на мінералах в кількостях, що перевищують їх іонообмінну здатність: для монтморилоніту в 4,6 - 4,9 разів, каолініту - в 10-13 разів (табл. 1, рис 1.)

Величина граничної адсорбції залежить від обмінної здатності мінералу та будови амінофрагменту гідролізату колагену. Так, значення граничної адсорбції для катіонів АГК на махарадзевському Na-монтморилоніті на 17% більше від a_{∞} на черкаському Na-монтморилоніті, які в 38-46 разів вищі від показника для каолініту.

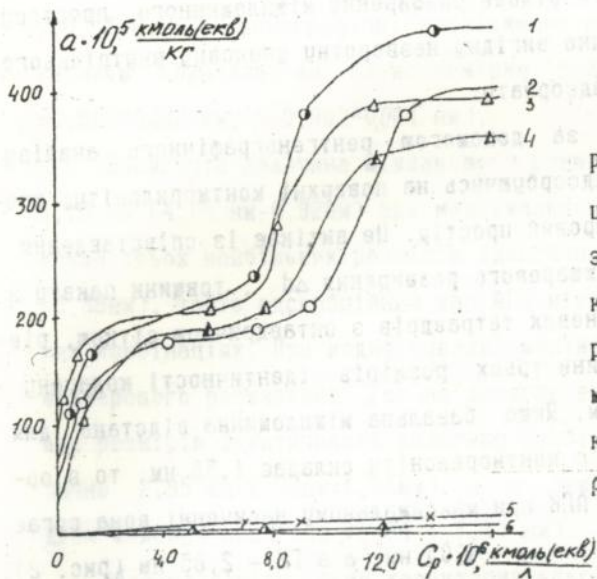


Рис.1.Ізотерми адсорбції катіонів гідроліза­тів колагену на чер­каському (2,4) і ма­харадзевському (1,3) На­монтморилонітах, На­као­лінітах (5-6); АГК (1,2,5), ГК(3,4,6).

Таблиця 1.

Результати адсорбції /а/ і десорбції /а'/ катіонів гідроліза­тів колагену на мінералах.

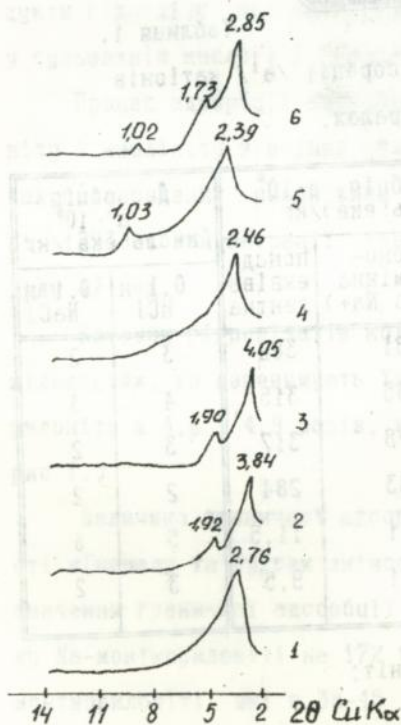
N пп	Адсорбат	Адсорбент	Адсорбція, $a \cdot 10^5$ кмоль(екв)/кг			Десорбція $a' \cdot 10^5$ (кмоль(екв)/кг)	
			гра­нич­на	іоно­обмінна (по Na+)	понад­еквіва­лентна	0,1 н HCl	0,1 н NaCl
1.	АГК	монтморилоніт	463	81	382	3	2
2.	АГК	-//-	380	65	315	4	3
3.	ГК	-//-	395	78	317	3	2
4.	ГК	-//-	347	63	284	2	2
5.	АГК	као­лініт	12,5	1	11,5	5	3
6.	ГК	-//-	10,5	1	9,5	3	2

*

1,3 - махарадзевський монтморилоніт;
2,4 - черкаський монтморилоніт.

Збільшення адсорбції, що спостерігається для АГК в порівнянні з ГК, зумовлене тим, що катіони амінованого гідролізату колагену забезпечують більше розширення міжплщинного простору мінералу і енергетично вигідну незворотну упаковку внутрішнього міжплщинного шару адсорбату.

Як встановлено за допомогою рентгенографічного аналізу, органічні катіони, адсорбуючись на поверхні монтморилоніту, проникають в його міжшаровий простір. Це витікає із співставлення значень величини міжшарового розширення Δd , товщини пакету з двох сіток кремнекисневих тетраедрів з октаедричною сіткою, рівною 0,92 нм та величини трьох розмірів ідентичності колагену - 0,84; 1,13 та 0,46 нм. Якщо базальна міжплщинна відстань для вихідного черкаського монтморилоніту складає 1,56 нм, то в органічнотмонтморилоніті з АГК при максимальному насиченні вона сягає 4,05 нм, а з ГК - 2,85 нм (рис. 2).



Збільшення ступеня модифікування монтморилоніту органічними катіонами призводить не лише до зростання величини базальної міжплщинної відстані, але і до збільшення серії рефлексів 001, що пов'язано з різною орієнтацією катіонів в міжшаровому просторі.

Рис.2. Дифрактограми черкаського Na-монтморилоніту, модифікованого АГК (1-3) і ГК(4-6).

Ступінь модифікування (обм. емн.): 2,0(1.4); 4,0(2,5); 8,0 (3.6).

Змінюючи міжшарову відстань монтморилоніту, катіони гідролізітів колагену залишають незмінною кристалічну структуру шарів. Так, електроннографічні дослідження мінералів та органічних мінералів показали, що базис комірки залишається незмінним ($a = 0,520 \pm 0,002$ нм; $b = 0,902 \pm 0,004$ нм).

Досягнута величина міжшарового розширення монтморилоніту в 3,13 нм ($4,05$ нм $- 0,92$ нм) при максимальному насиченні АГК - дещо менша трьох найбільших розмірів ідентичності колагену ($1,13$ нм $\cdot 3 = 3,39$ нм), тобто адсорбційний шар АГК містить три молекули в різних комбінаціях. При модифікуванні монтморилоніту АГК величина міжшарового розширення Δd не досягає величини двох максимальних розмірів ідентичності колагену (тобто $1,13$ нм $\cdot 2 = 2,26$ нм, фактично $2,85$ нм $- 0,92$ нм $= 1,93$ нм), а є лише різними комбінаціями двох молекул колагену ($0,84$ і $1,13$ нм).

Для каолініту, який характеризується жорстким скелетом алюмокремнійкисневої решітки, адсорбція катіонів гідролізату проходить лише на зовнішній поверхні. Так, значення d_{001} для каолініту і його модифікованого аналога - майже однакові ($0,71$ і $0,73$ нм)

Відповідно, ізотерми адсорбції для монтморилоніту (рис. 1) в області низького ступеня модифікування (1-2 обм. ємн.), коли величина міжплощинного розширення практично не змінюється, містять прямолінійні ділянки. В області високого ступеня модифікування (4-8 обм. ємн.), коли формуються другий і наступні модифікуючі шари, величина d_{001} змінюється стрибкоподібно і ізотерми мають ступінчастоподібну область. У випадку каолініту, коли в процесі адсорбції бере участь лише зовнішня поверхня, ізотерми адсорбції в обох випадках модифікування (низького та високого) мають однаковий характер.

Адсорбція катіонів гідролізітів колагену на мінералах проходить за іонообмінним механізмом, що витікає з результатів ви-

значення переміщення іонів натрію (табл. 1). На відміну від діамінів, коли іонний механізм, як відомо, майже еквівалентний, у випадку, більш високомолекулярних ГК і АГК, він затруднюється і кількість переміщених іонів натрію не досягає 10-12% обмінної ємності монтморилоніту. Катіони гідролізатів колагену фіксуються на поверхні мінералу міцно і не десорбують під дією катіонів водню і натрію. Для всіх зразків отриманих органіномінералів величина десорбції не перевищувала 1-3%, тобто знаходилась, практично, в межах похибки експерименту.

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ АНІОННИХ БАРВНИКІВ ОРГАНОМІНЕРАЛАМИ.

Аніонні моно-, діс- і трисазобарвники були вибрані з промислового асортименту Івано-Франківської фірми "Барва": кислотний жовтий метаніловий (M_r=375; λ=445/420нм); соланіл бордо R (M_r=593,5; λ=530нм); аніонний червоний 8С (M_r=938,8; λ=510нм); аніонний коричневий 673 (M_r=798,6; λ=450нм); аніонний коричневий 46 (M_r=782,7; λ=403нм); аніонний чорний "3" для шкіри, (M_r=927,9; λ=585/480 нм); аніонний чорний для шкіри, (M_r=905,3; λ=470/480 нм). Аніонні барвники застосовували у формі напівпродуктів готових форм барвників, тобто без домішок: наповнювачів і знепилювачів.

Для розширення асортименту чорних покривних пігментних концентратів в якості адсорбату використали новий барвник - аніонний чорний для шкіри, який синтезували з нової діазоскладової - 4,4'-діамінодифенілсульфаміду. Основний компонент для отримання цього напівпродукту - п-сульфохлоридацетанілід - проміжний продукт у виробництві сірчанокислого ефіру 4-В - оксіетилсульфоніланіліну цеху активних барвників.

Процес адсорбції барвників проводили з їх водних розчинів

на монтморилоніті і каолініті, попередньо модифікованих ГК і АГК. Умови ведення процесу: концентрація твердої фази 10 кг/м³, температура 293 К; концентрація барвника в розчині - 1 мас. %.

Таблиця 2.

Фізико-хімічні властивості органомонтморилонітових пігментів, отриманих осадженням аніонних барвників на органомонтморилоніті з ∞ гідролізатів колагену.

№ п/п	Модифікатор- барвник	Вихід піг- менту %	Кількість осаджено- го барвника, г/100 г органомі- нералу	Розчинність пігменту в г/100 г		Світ- ло- стій- кість, бал
				0,1н. NaOH	C ₂ H ₅ OH	
1.	ГК-червоний 8С	98,3	105,0	2,1	3,3	7
2.	ГК-коричневий 46	97,3	98,5	4,1	5,2	6
3.	ГК-чорний для шкіри	98,8	104,0	5,7	4,8	6
4.	АГК-жовтий метанілов.	94,5	101,2	10,0	11,1	6
5.	АГК-бордо R	95,3	102,3	7,0	7,3	7
6.	АГК-червоний 8С	98,7	125,2	2,0	3,1	7
7.	АГК-коричневий 673	98,8	120,1	3,7	4,8	6
8.	АГК-чорний для шкіри	99,0	123,0	3,1	4,0	6
9.	АГК- чорний "3"	98,9	123,3	2,0	2,3	6
10.	АГК-червоний 8С	97,6	104,0	2,2	3,0	7
11.	АГК-бордо R	94,3	93,0	7,0	7,3	7
12.	АГК-чорний для шкіри	98,7	101,0	3,2	3,7	6
13.	АГК-червоний 8С	96,0	10,1	2,1	2,7	6
14.	АГК-бордо R	95,6	10,3	2,3	2,8	6

* - NN 1-9 - на махарадзевському монтморилоніті;

NN 10-12 - на черкаському монтморилоніті;

NN 13-14 - на глуховецькому каолініті.

Дослідженнями встановлено, що адсорбційне насичення орга-

номінералів досягається при малих рівноважних концентраціях і залежить від будови модифікатора і барвника. Монтморилоніт, модифікований амінованим гідролізатом, відрізняється більшою добірністю по відношенню до барвників, ніж його неамінований аналог. Найкращою спорідненістю до органомонтморилонітів володіє барвник аніонний червоний 8С ($a_{\infty}=125\%$ від маси адсорбенту), що пояснюється його субстантивними властивостями.

Дані проведеної ІЧ-спектроскопії барвників у водному розчині до адсорбції та після адсорбції (із фільтрату) свідчать, що в першу чергу на поверхні аміноорганомінералу адсорбується сам барвник, а низькомолекулярні домішки залишаються у фільтраті. Так, у випадку з барвником кислотним жовтим метаніловим (із фільтрату) відсутні валентні коливання в області 1230,1190 та 1040 см^{-1} , що характерні для $(\text{ArSO}_3^-) \text{M}^+$. Наявність низькомолекулярних домішок у фільтраті підтверджується і результатами визначення молекулярної маси продукту у фільтраті методом криоскопії.

Висока стійкість забарвлення одержаних пігментів до дії лугів та спиртів зумовлена проникненням аніону барвника в міжшаровий простір органомінералу. При цьому збільшується міжплощинна відстань d_{001} (рис. 3), що свідчить про добудову барвником модифікуючого адсорбційного шару. Отримане значення величини d_{001} органомонтморилонітових пігментів може бути ідентифіковане як розширення за рахунок фенільних ядер барвника.

Розміщення адсорбційного шару з гідролізату колагену і барвника в міжшаровому просторі мінералу спричиняє високу термічну стійкість пігментів, що вказує на їх придатність для процесів обробки шкіри. Так, термогравіметричними дослідженнями встановлено, що основна втрата маси (до 40-60 %) у досліджуваних зразках: пігментах, органомінералах і барвниках, спостерігається до температури 873-973 К.

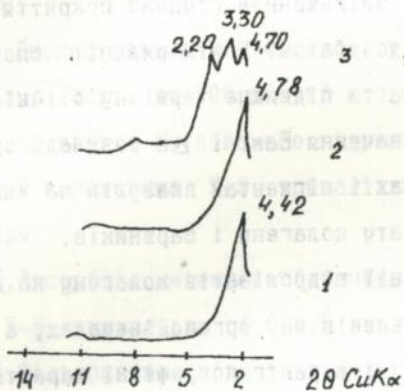


Рис. 3. Дифрактограми органічних монтморилонітових пігментів на основі барвників:
 1. аніонний чорний для шкіри;
 2. аніонний коричневий 673;
 3. аніонний червоний 8С.

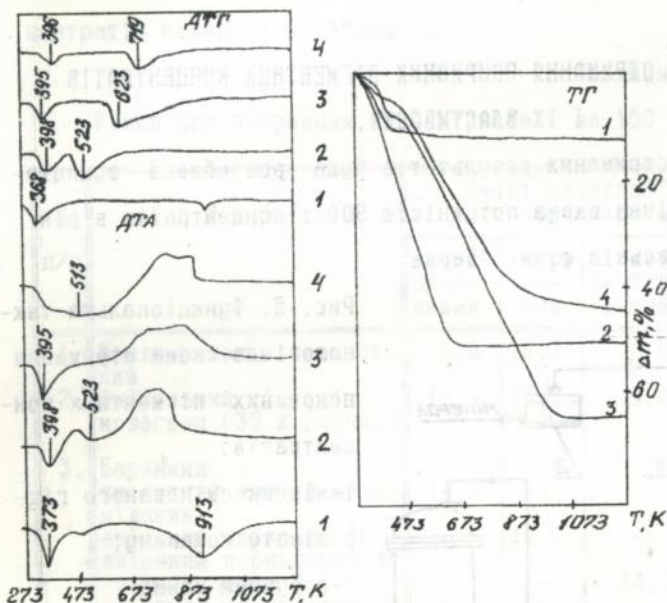


Рис. 4. Дериватограми процесу термоокислювального розкладу Na-монтморилоніту (1): АГК (2), барвника аніонного чорного для шкіри (3) та чорного пігменту (4).

На першому етапі нагрівання пігментів в температурному інтервалі 293–423 К проходить дегідратація зразків. Починаючи з температури 473 К для органічних монтморилонітів і 573 К–673 К для пігментів настає розклад адсорбованих органічних речовин. Криві ДТА

відзначаються ендо- і екзоэффектами, які йдуть послідовно і інтенсивність яких зростає зі збільшенням ступеня покриття алюмо-кремнійкисневої поверхні адсорбатом. Монтморилоніт сповільнює розклад органічного барвника та підвищує термічну стійкість отриманого пігменту. Високі значення Еакт і ΔH розкладу органічних речовин в органімінералах і пігментах вказують на хемосорбційну силу зв'язку гідролізату колагену і барвників.

Отримані дані по адсорбції гідролізатів колагену на монтморилоніті і каолініті та барвників на органімінералах, а також їх найважливіші фізико-хімічні і рентгенографічні характеристики використані при виконанні матеріальних і технологічних розрахунків процесу отримання покривних пігментних концентратів.

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОКРИВНИХ ПІГМЕНТНИХ КОНЦЕНТРАТІВ І ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.

На основі отриманих результатів була розроблена функціональна технологічна схема потужністю 900 т концентратів в рік на Івано-Франківській фірмі "Барва".

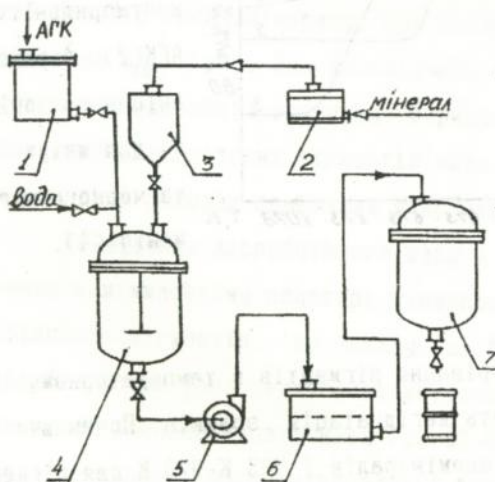


Рис. 5. Функціональна технологічна схема отримання покривних пігментних концентратів:

- 1-мірник амінованого гідролізату колагену;
- 2-струйний млин;
- 3-бункер сипучих продуктів;
- 4-реактор;
- 5-насос;
- 6-фільтр;
- 7-ємність концентрату.

Встановлений наступний технологічний режим основних стадій процесу:

1. Диспергування монтморилоніту - тривалість 0,5 год./100кг мінералу, тиск - до 300 кПа (3 ат), температура доквілля.

2. Адсорбція амінованого гідролізату колагену монтморилонітом - рН середовища 5-6, тривалість 2,0-2,5 год., температура доквілля.

3. Адсорбція аніонного барвника органомінералом - рН середовища 5-6, тривалість 1,0-1,5 год., температура доквілля.

4. Фільтрування водної дисперсії пігментного концентрату - під вакуумом з перепадом тиску 20-50 кПа (0,2-0,5 ат).

Матеріальні витрати сировини для отримання пігментних концентратів наведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Рецептури покривних концентратів (на 100 кг концентрату)

N п/п	С К Л А Д О В А	Вміст складової в покривних концентратах: мас. %				
		жовто-оранжевий	черво-ний	фіолето-во-бордовий	коричневий	чорний
1.	Монтморилоніт черкаський	9,0	10,0	9,0	10,0	9,0
2.	Амінований гідролізат колагену (35 % розчин)	19,0	15,5	19,0	15,5	15,0
3.	Барвники:					
	кислотний жовтий метаніловий	14,0	-	-	-	-
	аніонний червоний 8С	-	10,0	-	-	-
	аніонний коричневий 46	-	-	-	11,0	-
	соланіл бордо R	-	-	14,0	-	-
	аніонний чорний для шкіри	-	-	-	-	11,5
*4.	Алізарінова олія	1,6	1,4	1,6	1,4	1,2
*5.	Савенол	0,15	0,1	0,15	0,1	0,1
6.	Гідроксид амонію (10%)	0,9	0,9	0,9	0,5	0,9
7.	Вода	55,35	62,1	55,35	61,5	62,3

* -пластифікуючі добавки.

Отримані концентрати відзначаються доброю криючою здатністю, не бронзять в акрилових покриттях, витримують максимально допустимий нагрів, мають тиксотропну структуру і виняткову агрегативну стабільність (не розшаровуються протягом двох років спостережень) (табл. 4).

Таблиця 4.

Властивості пігментних концентратів.

№ п/п	Колір пігментного концентрату *	В'язкість ВЗ-4, с	Сухий залишок, % мас.	Криюча здатність, г/м ²	Світлостійкість, бали	pH	Стійкість до розшарування
1.	Жовто-оранжевий	33	30,0	25,0	4	7,6	протя-
2.	Червоний	37	26,1	11,1	5	7,2	гом
3.	Фіолетово-бордовий	35	30,6	13,0	5	7,1	2-х
4.	Коричневий	31	27,1	10,7	5	7,5	років
5.	Чорний	31	24,3	3,9	5	8,5	відс.

* - згідно рецептури табл. 3

Змішуванням концентрату з плівкоутворювачами (акриловими емульсіями М-1, МБМ-3) та спеціальними добавками (восковою емульсією, етиловим спиртом) отримували робочі композиції (апретури) для обробки шкіри. Дослідженнями агрегативної стійкості апретур і фізико-хімічних властивостей плівок з них були вибрані оптимальні варіанти для подальшого їх використання в процесах покривного фарбування шкіри.

Покривне фарбування шкіри (опойок та бичок) в промислових умовах проводили на Львівській шкіряній фірмі "Світанок" за єдиною методикою обробки шкіри для верху взуття. Встановлено, що забарвлена шкіра відрізняється доброю криючою здатністю, гладким покриттям, насиченістю та яскравістю покриття, більш високою сортністю. Фізико-механічні показники (табл. 5), характерис-

тики міцності покрить на шкірі відповідають нормам ТУ Ч, термостійкість - 403 К.

На покривні пігментні концентрати (кольорові і чорні) розроблені технологічні регламенти та технічні умови ТУ 6-36-0205603-21-91 "Орбенти. Концентрати покривних фарб" і ТУ 6-36-0205601-18-92 "Барвник органічний аніонний чорний для шкіри". Налагоджено промисловий випуск барвника аніонного чорного для шкіри та пігментних концентратів широкої гами кольорів.

Таблиця 5.

Фізико-механічні властивості покрить на шкірі.

N п/п	Апретура, що містить концентрати	Вид шкіртовару	Показники				
			Мокре тегтя (ИПК-II), оберти	Багато-кратний згин (ИПК-2) бали	Адгезія (мокра), н/м	Товщина плівки, мг/дм ²	Сортність, % першосортних од.
1.	Шовтий	опойок	100	3	100	230	84,5
2.	Червоний	опойок	210	3	158	180	84,8
3.	Червоний	бичок	200	4	140	230	82,4
4.	Червоний *	бичок	200	4	138	228	82,0
5.	Фіолет.-борд.	бичок	100	3	85	310	81,4
6.	Коричневий	бичок	100	3	130	280	81,8
7.	Коричневий *	бичок	110	4	133	270	81,3
8.	Чорний	опойок	100	3	110	210	86,1
9.	Чорний *	опойок	100	3	110	230	85,1
10.	Чорний	бичок	100	4	105	220	83,0
11.	Чорний *	бичок	100	4	105	220	81,8

* - контрольні.

З метою розробки безвідходної технології ~~встановлені~~ залежності взаємодії органомонтморилоніту з аніонними барвниками були використані для розробки процесу очистки стічних вод цеху

аніонних барвників фірми "Барва". Очистку води проводили шляхом сумісного осадження барвників мінералом (черкаським монтморилонітом) та гідролізатом колагену, припускаючи утворення органомінералу безпосередньо в процесі очистки.

Доведено, що сумарна кількість добутого барвника сягає майже 150 % від маси мінералу, а кількість гідролізату колагену необхідна для освітлення води, не перевищує 25 % від маси барвника. Осад, отриманий з вказаних проб після їх очищення, додавали до цементу М-400 виробництва Івано-Франківського цементно-шиферного комбінату в кількості (1-4%) сухої речовини від маси цементу. Аналіз отриманих результатів показав, що введення забарвлених органомінералів в цемент в кількості 1% мас. сприяє збільшенню міцності всіх досліджуваних зразків.

В И С Н О В К И .

1. Розроблений метод отримання реакційноздатних органомінералів, які містять понадеквівалентнозв'язаний амін, шляхом адсорбційного модифікування мінералів з еластичним та жорстким скелетом алюмокремнійкисневої решітки (монтморилоніт, каолініт) гідролізатом колагену. Доведена незворотність процесу адсорбції гідролізату колагену на мінералах під дією розчинів кислот, лугів та органічних розчинників. Встановлено, що взаємодія гідролізату колагену з монтморилонітом протікає за іонообмінним механізмом.

2. Досліджена будова органомінералів з еластичним та жорстким скелетом решітки. Визначені параметри елементарних комірок органомінералів. Встановлено, що молекула гідролізату колагену змінює параметр C (з 1,56 до 4,05 нм), проникаючи в міжшаровий простір монтморилоніту. В той же час, кристалічна структура шарів (базис комірки) залишається незмінним ($a=0,520\pm 0,002$ нм; $b=0,902\pm 0,004$ нм). Запропонована структура модифікуючого шару в

міжшаровому просторі.

3. Синтезований чорний трисазобарвник з метою використання в якості адсорбату на органомінералах на основі розробленої технології отримання діазоскладової - 4,4' - діамінодифенілсульфаміду шляхом сполучення YI з динатрієвою сіллю As -кислоти, діазонітробензолом та метафенілендіаміном.

4. Розроблений метод одержання нових кольорових пігментів шляхом осадження аніонних барвників на поверхні органомінералів. Встановлено, що молекули барвників збільшують параметр C органомінералу, доповнюючи модифікуючий шар адсорбату. Вивчені колоїдно-хімічні та колористичні властивості пігментів. Встановлено, що барвники не десорбують з поверхні наповнювача (органомінералу) під дією кислот, лугів та органічних розчинників.

5. Визначені параметри кінетичних констант процесів дегідратації і термічного розкладу органічних катіонів та барвників, які містяться в пігментах. Показано, що мінерали знижують температуру процесу дегідратації пігментів, підвищують термічну стійкість гідролізату колагену і сповільнюють розклад органічної компоненти. Встановлені інтервали термічної стабільності пігментів (до 573 K).

6. На основі органомінеральних пігментів розроблені нові покривні пігментні концентрати для обробки шкіри, які не містять зв'язуючого (харчового білка-казеїну), мають високу агрегативну стійкість та крижчу здатність. Встановлені склади агрегативно стійких плівковмістимих композицій для обробки шкіри. Доведена технологічна доцільність обробки шкіри новими покривними концентратами (покращення якості шкіри, гладке покриття, добра крижча здатність, насиченість забарвлення).

7. Розроблений метод очистки органомінералами стічних вод від аніонних барвників (ступінь освітлення води - 99,8 %). Вста-

новлено, що ступінь освітлення залежить від рН середовища стічних вод, температури та типу мінералу. Осад після освітлення стічних вод може бути використаний для наповнення цементного каменю.

8. Налагоджений промисловий випуск покривних пігментних концентратів та барвника аніонного чорного для шкіри на Івано-Франківській фірмі "Барва", розроблені і затверджені технічні умови (ТУ 6-36-0205603-21-91 " Орбенти. Концентрати покривних фарб" та ТУ 6-36-0205601-18-92 "Барвник органічний аніонний чорний для шкіри").

Основний зміст роботи викладений в наступних публікаціях :

1. Успенская И.Г., Матківський Н.П. Дисперсные природные минералы, модифицированные полиаминами. //В книге "Вибротехнология 92".-Одесса.-с.106-108.
2. Матківський М.П. Органобентонітові пігментні концентрати для фарбування шкіри. //Вісник держ.ун-ту "Львів.політехн."- N 270-Львів.-1993.-с.32-34.
3. Матківський М.П., Лучкевич Е.Р., Успенська І.Г. Природні дисперсні мінерали в процесах очистки води. //Тез. доп. на XIII Укр. конф. з неорг. хім., Ужгород.-1992.-с.253.
4. Озаркив Т.Т., Лучкевич Е.Р., Матківський Н.П., Литвин Б.Л. 4,4'-диаминодифенилсульфамид и красители на его основе. // Тез. докл. конф. на тему "Современное состояние и перспективы развития красителей и текстильно-вспомогательных веществ."-Барнаул.-1991.-с.12.
5. Успенська І.Г., Матківський М.П., Пилипенко А.А. Органомінерали - активні наповнювачі і структуроутворювачі фарб // Міжнародна наук.-техн. конф. "Розвиток технічної хімії в Україні".

Харків. - 1995. - с.69-70.

6. Патент України № 2317 "Спосіб одержання пігментного концентрату" /Колесников В.Г., Успенська І.Г., Кисельова А.П., Матківський М.П., Кістечко І.Н. та інші/, МКл С 09 С 1/42, 3/08.

7. А.С.1798354. "Способ получения пигментного концентрата"/Колесников В.Г., Успенская И.Г., Кисельова А.П., Матковский Н.П., Кистечко И.Н. и др./, МКл С 09 С 1/42, 3/08. Бюлл. изобр. 1993, - №8.

8. Положительное решение по заявке № 4906306/05 от 17.12.90г. на выдачу а.с. СССР "Способ крашения кожи" /Горбачев А.А., Оркуша А.Д., Репин Г.С., Матковский Н.П., Кунц Ш.И., Кириченко Е.М. и др./.

Матковский Н.П. Покривні пігментні концентрати для шкіри на основі дисперсних мінералів.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ, Государственный университет "Львівська політехніка", Львов, 1995. Вид диссертации - рукопись.

Разработаны органоментмориллонитовые пигменты путем модифицирования минералов гидролизатом коллагена из отходов кожевенного сырья и осаждения на органоминералах анионных красителей. Получены на их основе новые безказеиновые покрывные пигментные концентраты /орбенты/ для покрывного крашения кожи. Проведены рентгенографические, термические, электроннографические исследования полученных пигментов. Доказана практическая целесообразность использования проведенных исследований.

Matkivsky N. P. Synthesis of covering pigment concentrates for leather based on dispersant minerals.

Bachelor of technical sciences thesis with speciality 05.12.01 - technology inorganic chemistry. State university "Lvivska politechnica", Lviv, 1995. Thesis form - manuscript.

Development of organomontmorillonite pigments by means of modification of minerals with hydrolysate of collagen from waste of leather raw materials and precipitation on organominerals of anionic dyes. Production on its base of new without casein covering pigment concentrates (orbents) for covering dyeing of leather. Carrying out of roentgenographic, thermal, electronographics analysis of produced pigments. Evidence of practical expediency of executed analysis.

Ключові слова : монтморилоніт, гідролізат колагену, органічні барвники, адсорбція, базальна міжплощинна відстань, ендоефекти, покривні пігментні концентрати, обробка шкіри.



Підп. до друку 10. 11. 1995р.
Тираж 70 прим.
МП "Екор", м. Івано-Франківськ.
вул. Млинарська 28а/13

440853

AB 33.420