

УДК 675.026.2

**ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ
ШКІР. ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ МОНТМОРИЛОНІТУ
СПОЛУКАМИ Cr (III) НА ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ТА
СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЙ**

О. Р. МОКРОУСОВА

Київський національний університет технологій та дизайну

В.Н. МОРАРУ

Інститут Біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренко

Досліджено вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на структурні та електроповерхневі властивості його дисперсій. Встановлено механізм адсорбції гідроксохромових катіонів на монтморилоніті в залежності від ступеня основності сполук хрому. Виявлено, що в результаті модифікування монтморилоніт набуває позитивного заряду та високорозвиненої мікро та мезопористої турбостратної структури

Модифікування монтморилоніту основними солями Cr (III) відкриває широкі перспективи для розробки ряду цінних матеріалів (адсорбентів, наповнювачів, пігментних концентратів, дубителів шкір тощо) та створення нанотехнологій на їх основі [1–5]. Відповідно до шкіряної технології, стає можливим створення композиційних матеріалів з поліфункціональними властивостями для рідинного оздоблення шкір та підвищення ефективності виробництва. Це представляє безсумнівний науковий і практичний інтерес. Завдяки ефекту перезарядки поверхні, яка може бути викликана адсорбцією позитивно заряджених гідроксохромових (ГОХ) комплексів [6, 7], очікується різке підвищення адсорбційної ємності глинистих мінералів до органічних речовин, що дисоціюють за аніонним типом (барвників, синтанів, ПАР тощо). Це підтверджено частково на прикладі глинистих мінералів, модифікованих основними солями алюмінію, на основі яких отримані ефективні сорбенти для очищення стічних вод від аніонних барвників та ПАР [8, 9].

Як відомо [10, 11], глинисті мінерали є катіонообмінниками. Тобто їх частинки заряджені негативно та їх адсорбція по відношенню до аніонних речовин є низькою. Для підвищення спорідненості до аніонних речовин, наприклад, рослинних, синтетичних дубителів або барвників, які застосовуються в традиційних способах рідинного оздоблення шкір, необхідно змінити знак заряду поверхні мінеральної частинки на позитивний та підвищити його щільність. Це можна досягти шляхом надеквівалентної адсорбції гідроксокомплексів багатозарядних металів (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} тощо) [7, 12]. Сполуки Cr (III) широко використовуються як дубителі шкір через високу здатність до комплексоутворення. Механізми їх дубильної дії відомі давно [13], а їх вплив на структурні зміни монтморилоніту, як перспективного базового матеріалу для поліфункціональних композицій, умови перезарядки мінеральної частинки, стійкість отриманих дисперсій залишаються не визначеними [1–5].

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктом даної роботи є дослідження впливу модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на структурні та електроповерхневі властивості його дисперсій як мінеральної складової поліфункціональних композицій для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату. Предметом досліджень є встановлення механізму модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III).

Для досліджень використовували бентоніт Черкаського родовища (Україна) з основним

мінералом – монтморилонітом (ММТ) – після ретельного очищення, промивання та переведення в Na^+ -форму (Na -ММТ). Середній розмір частинок вихідного Na -ММТ за даними лазерної кореляційної спектроскопії складає 50–100 нм. Ємність катіонного обміну мінералу $E=0,72$ мг-екв/г, а його питома поверхня за адсорбцією метиленового блакитного – 520 $\text{м}^2/\text{г}$. Величина електрокінетичного потенціалу такого монтморилоніту в 0,005 М розчині NaCl при рН 9,5 складає – 30 мВ.

Модифікування виконували за методикою [1], з використанням 0,1 М розчинів нітрату хрому різної основності ($\text{OH}/\text{Cr}=0\div 2,0$) при співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:60. Необхідну величину основності розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ досягали шляхом поступового введення 0,1 М розчину NaOH до відповідного мольного співвідношення OH/Cr . Також для модифікування монтморилоніту використовували хромовий дубитель $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$ (ТУ 2214–001–239325568–04, Россія) з основністю $\text{OH}/\text{Cr}=1,5$.

Якісну оцінку поверхневого заряду, набутого монтморилонітом в результаті модифікування, виконували за величинами адсорбції хрому з розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ різної основності. Адсорбцію полімерного хрому на монтморилоніті визначали шляхом порівняння інтенсивності оптичних спектрів поглинання вихідних та рівноважних розчинів в області довжин хвиль 570 – 585 нм з використанням спектрофотометру *Specord–UV–vis* (Німеччина).

Інформацію про структурні зміни мінералу в результаті модифікації сполуками Cr (III) отримували за допомогою рентгенографічного методу (дифрактометр ДРОН-3 з фільтрованим $\text{CoK}\alpha$ – випромінюванням). Структурні перетворення оцінювали також за величинами питомої поверхні отриманого після модифікування гідроксохромового монтморилоніту (GOX -ММТ) застосовуючи метод низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ).

В електрокінетичних дослідженнях використовували двічі перекристалізований $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та хромовий дубитель $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$. Для порівняння застосовували також хлориди однозарядних (NaCl) та двозарядних (CaCl_2) металів. Зміну рН в системах (в межах 2–12) досягали введенням 0,02 М розчинів HCl та NaOH . Для забезпечення сталої іонної сили використовували 0,02 М розчин NaCl . Досліди виконували при постійному співвідношенні твердої та рідкої фаз 1 : 1000.

Агрегативну стійкість та положення зон коагуляції оцінювали за зміною оптичної густини суспензій, що вимірювали фотоколориметром-нефелометром ЛМФ–69 при довжині хвилі 450 нм в кюветах товщиною 3 мм, а також за седиментаційним об'ємом осадів.

Електрокінетичний потенціал визначали методом мікроелектрофорезу [14] шляхом застосування закритої прямокутної комірки з відношенням ширини до висоти (a/H) = 20. Для виключення небажаних ефектів, які можуть бути пов'язані з електролізом води та утворенням газуватих бульбашок, електродні камери були відокремлені від вимірювального капіляру тонкими напівпроникними мембранами з целофану.

Рух частинок спостерігали в світловому полі зору мікроскопу *Amplival* (К.–Z. Iena), що оснащений об'єктивом $\times 16$, конденсором $\times 1,5$ та окуляром $\times 20$ зі сітчастою шкалою.

Вимірювання швидкості електрофорезу виконували на стаціонарних рівнях, швидкість електроосматичного потоку рідини $v_{eo}=0$.

Величина χa ($1/\chi$ – дебаєвський радіус екранування, a – ефективний радіус частинки) в діапазоні досліджуваних концентрацій електроліту складала не менше 100, а безрозмірний параметр поляризації

$R_{el} \approx \exp(\psi_D/2-1)/\chi a \ll 1$. За таких умов, як описано в роботі [14], впливом поляризаційного подвійного шару на швидкість електрофорезу частинок можна знехтувати і ζ - потенціал розраховується за рівнянням Смолуховського:

$$\zeta = 4\pi \eta_0 v_{ef} / \varepsilon E$$

де v_{ef} – електрофоретична швидкість частинок, η_0 та ε – в'язкість та діелектрична проникність середовища, E – напруга електричного поля, яку визначали як:

$$E = i / KS$$

де i – величина току; K – питома електропровідність суспензії; S – площа поперечного січення вимірювальної камери).

Електропровідність суспензії визначали в циліндричній скляній комірці з платиновими електродами, застосовуючи міст змінного току Р-5021, на частоті 1000 Гц за 20°C. Силу току фіксували амперметром типу М-194.

Реологічні вимірювання дисперсій виконували на ротаційному коаксіальному віскозиметрі Rheotest-2 (Німеччина) в інтервалі швидкостей зсуву $\dot{\gamma} = 0 - 1312 \text{ c}^{-1}$. Про ступінь структуроутворення та розрідження мінеральних дисперсій судили за змінами динамічної (η) та пластичної (η^*) в'язкості, отриманих з кривих течії $\dot{\gamma} = f(\tau_r)$, де $\dot{\gamma}$ – швидкість деформації, а τ_r – напруга зсуву.

Величину рН дисперсій визначали за допомогою іономеру «ЭВ – 74».

Постановка завдання

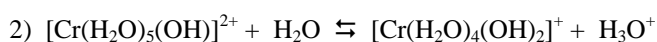
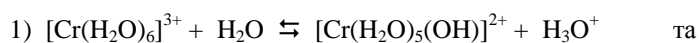
Мета роботи – встановити механізм впливу сполук Cr (III) на структурні та електроповерхневі властивості дисперсій монтморилоніту як мінеральної складової поліфункціональних композицій для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

Результати та їх обговорення

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

На рис.1 наведені концентраційні залежності ζ -потенціалу черкаського Na-ММТ в розчинах однозарядного електроліту NaCl, двохзарядного – CaCl₂ та трьохзарядного – (Cr(NO₃)₃)₃ (при рН 4,2 та 5,5). Порівняльний аналіз цих залежностей вказує на закономірне зменшення негативної величини ζ -потенціалу з підвищенням концентрації електролітів та заряду протиіону, що підтверджує відоме правило Шульце-Гарді [15]. Як видно, на відміну від NaCl та CaCl₂, при концентрації Cr(NO₃)₃ на рівні $2,4 \times 10^{-3}$ моль/л та рН ~ 4,2 негативний $|\zeta|$ -потенціал зменшується до нуля, переходить через ізоелектричну точку (і.е.т.) та змінює свій знак на позитивний. При більш високому рН ~ 5,5 залежність ζ -потенціалу від концентрації Cr(NO₃)₃ (рис. 1, крива 4) набуває більш різкого характеру, а ефект перезарядки частинок монтморилоніту різко посилюється. При цьому ζ -потенціал досягає більш високих позитивних значень, далі поступово зменшується по мірі зростання концентрації Cr(NO₃)₃.

Як відомо [16–18], солі Cr (III) у водних розчинах схильні до гідролізу з утворенням гідроксокомплексних сполук. Наприклад, гідроліз нітрату хрому $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{NO}_3^-$ у водному розчині відбувається у дві стадії:



Враховуючи той факт, що рН початку осадження Cr(OH)₃ ~ 4,0–4,9 для 0,1–1,0 М розчинів [19], можна стверджувати, що дисперсії Na-ММТ з нітратом хрому (рис.1, криві 3 та 4) в розчині містить

достатню кількість гідроксокомплексних іонів хрому типу $[Cr_n(OH)_m(H_2O)_x]^{(3n-m)+}$. Тому, можна передбачити, що перезарядка поверхні Na–ММТ обумовлена не Cr^{3+} -іонами, а гідроксокомплексними іонами, які володіють високою поляризованістю та адсорбційною здатністю [1, 2, 16–18].

З метою встановлення механізму перезарядки Na–ММТ в розчинах $Cr(NO_3)_3$ та хромового дубителя були вивчені залежності стійкості та ζ -потенціалу дисперсій ГОХ–ММТ від рН середовища за умов сталості іонної сили (0,01) фонового електроліту (рис. 2). Для порівняння представлена залежність $\zeta=f(pH)$ для тієї ж дисперсії в розчині електроліту (NaCl).

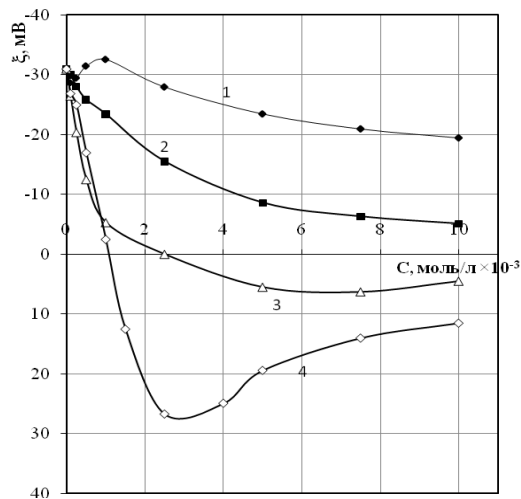


Рис. 1. Залежність ζ -потенціалу дисперсій Na–ММТ від концентрацій розчинів NaCl (1), $CaCl_2$ (2), $Cr(NO_3)_3$ при рН 4,2 (3) та $Cr(NO_3)_3$ при рН 5,5 (4)

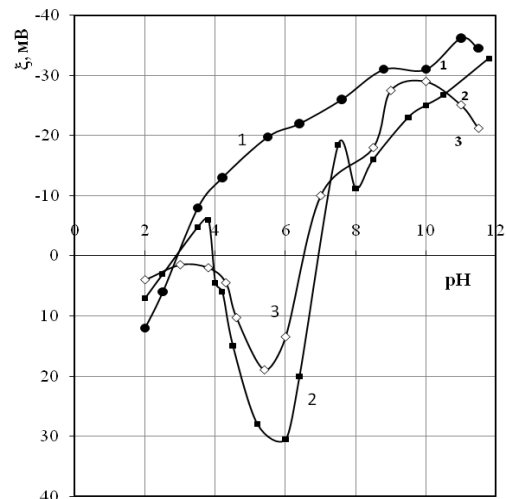


Рис. 2. Залежність ζ -потенціалу дисперсій Na–ММТ від рН середовища в розчинах NaCl (1), $Cr(NO_3)_3$ (2) та хромового дубителя (3) при сталій іонній силі фонового електроліту 1×10^{-2}

Аналіз рис. 2 вказує, що за відсутності $Cr(NO_3)_3$ (крива 1) залежність $\zeta=f(pH)$ характеризується і.е.т. при рН $\sim 3,0$, вище якого частинки Na–ММТ заряджені негативно. Після введення $Cr(NO_3)_3$ (рис. 2, крива 2) або хромового дубителя (рис. 2, крива 3) в дисперсію Na–ММТ рН-залежності набувають ускладненого характеру. Зі збільшенням рН (в інтервалі значень рН 2,0–12,0) спостерігаються три зони стійкості (а, б, с), які чергуються з трьома зонами коагуляції (а', б', с'). В межах цих зон ζ -потенціал тричі змінює свій знак. В кислій області (рН 2,0–3,0) частинки Na–ММТ заряджені позитивно через слабку дисоціацію його поверхневих груп основного типу ($AlOH$ – груп). При цьому $|\zeta|$ -потенціал невисокий і коіони Al^{3+} , зазнаючи електростатичне відштовхування поверхні, розподілені переважно в дифузійній частині подвійного електричного шару (ПЕШ).

В межах рН 3,0–3,8 через дисоціацію кислих $SiOH$ – груп, $|\zeta|$ -потенціал ММТ, не дивлячись на присутність в розчині протиіонів Cr^{3+} , набуває негативного значення. Це свідчить про те, що іони Cr^{3+} не можуть викликати перезарядку ММТ і вони розподілені переважно в дифузійній частині ПЕШ. Таким чином, до рН $\sim 3,8$ потенціал визначальними є іони H^+ та OH^- , а обмін $Cr^{3+} \rightleftharpoons H^+$ та $Cr^{3+} \rightleftharpoons Na^+$ викликає тільки стиснення ПЕШ, зменшення ζ -потенціалу та дестабілізацію систем. Отже, обернення знаку заряду обумовлено іншими причинами.

Цікаво відмітити, що як тільки рН наближається до 4,0, $|\zeta|$ -потенціал ММТ різко зменшується за абсолютним значенням та стає знову позитивним. Цьому відповідає чергування зони коагуляції в і.е.т.

з зоною стійкості позитивно зарядженої дисперсії (рис. 3).

Зона рН 4,0–6,0 характеризується швидким, ступінчастим ростом позитивного ζ -потенціалу та стійкості дисперсії. Слід відмітити, що і.е.т. співпадає з рН початку осадження гідроксиду хрому, а зона стійкості позитивно зарядженої дисперсії розширюється до рН повного осадження $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (рН 6,8). Очевидно, це співпадіння не випадкове, враховуючи те, що при рН 4,0–6,0 в результаті протікання гідролізу та комплексоутворення різко змінюється стан іонів хрому в розчині.

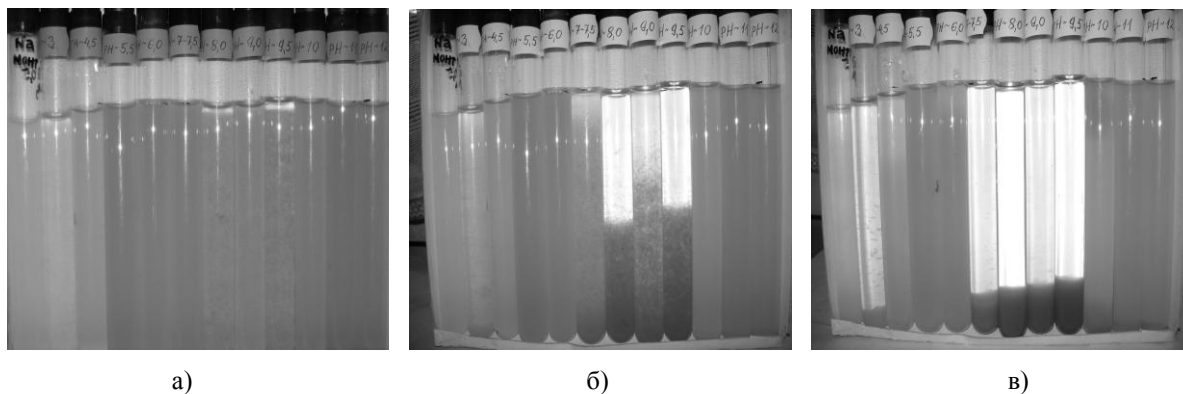
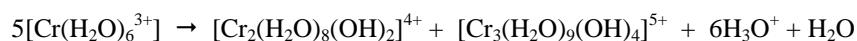


Рис. 3. Зони коагуляції та стабілізації при взаємодії дисперсій Na–ММТ з розчинами $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ при різних рН середовища (рН вказані на пробірках) (а), після 3 (б) та 4 (в) годин відстоювання

Дійсно, як показано в ряді робіт [16–18, 20], окрім гідролізу, в розчинах солей Cr (III) відбуваються явища комплексоутворення, а також процеси конденсації та полімеризації (оліфікації та старіння), які призводять до утворення багатоядерних хромових сполук. Ці процеси супроводжуються не тільки зміною заряду гідроксокомплексних іонів і зафарбовуванням розчину, але і збільшенням їх молекулярної маси. Згідно [16] процес димеризації гідроксипентаквахромових іонів протікає за наступною схемою:

$2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ з константою гідролізу $K_2=10^4$ моль/л. Подальша полімеризація та гідроліз також можливі, але протікають дуже повільно за кімнатної температури, наприклад:



Як відмічено [20], 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 [20] показано, що іонообмінна адсорбція таких полімерних комплексних іонів, наприклад, хромових, [1, 5], яка доповнена специфічною адсорбцією, може перевищити в декілька разів ємність обміну мінералу.

Отже найбільш вірогідною причиною зміни знаку заряду ММТ та виникнення зони стійкості позитивно зарядженого золя є надеквівалентна специфічна адсорбція полімеризованих іонних форм хрому з розчину. При цьому, ступінчасте зростання позитивного ζ -потенціалу частинок ММТ з підвищенням рН (рис. 2) можна пояснити поступовою адсорбцією мономерних та димерних форм гідроксокомплексних іонів хрому відповідно до зростання їх основності. Зроблений висновок повністю підтверджується роботами [13].

Подальший хід залежностей ζ -рН дисперсій в хромових розчинах, ймовірно, визначається характером дисоціації поверхневих груп ММТ та перетвореннями адсорбованих полімеризованих

продуктів гідролізу [16–18]. Так, подальше додавання луку та збільшення рН викликають вже зменшення позитивного ζ -потенціалу до нуля та наступну третю перезарядку поверхні ММТ при рН 6,8–7,0. Це супроводжується новою зоною коагуляції (б') та зоною стійкості дисперсії (с) з негативним знаком заряду, незважаючи на те, що розчинення гідроксиду хрому відповідно довідковим даним [19], починається за рН $\sim 12,0$. Можна передбачити, що поліядерні комплекси хрому стійкі у вузькому інтервалі рН 4,5–6,5. В зв'язку з цим, ймовірно, що перезарядка в даному випадку пов'язана з розпадом та десорбцією полімерних комплексів хрому. Перезарядці поверхні ММТ сприяє також послідовна дисоціація SiOH- та AlOH- груп, яка збільшує негативний заряд частинок ММТ. Одночасно з цим неминучі процеси подальшого перетворення адсорбованих продуктів гідролізу. В інтервалі рН 7,0–10,0, ймовірно, домінуючою є деполімеризація $\text{Cr}_n(\text{OH})_m$. Починаючи з рН $\sim 8,0$, вірогідно, цей процес посилюється утворенням аніонів $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ та $[\text{CrO}_4]^{2-}$. Цьому сприяє різкий скачок $|\zeta|$ -потенціалу. Також свій вклад вносить і дисоціація Al-OH- груп, яка закінчується за рН $\sim 11,0$. Результатом таких процесів є виникнення зони максимальної стійкості негативно зарядженої дисперсії (с).

З іншого боку відомо [13, 16–18], що зі збільшенням рН та основності розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, OH- іони здатні проникати у внутрішню координаційну сферу комплексних іонів хрому зі зміною знаку заряду. В результаті, адсорбція утворених негативно заряджених комплексних іонів хрому на позитивно зарядженій поверхні ММТ може бути також однією з причин третьої перезарядки частинок та росту $|\zeta|$ -потенціалу аж до рН $\sim 11,0$. Наступне зниження $|\zeta|$ -потенціалу, безперечно, пов'язано з ростом іонної сили розчину за гідроксил-іонами та стисненням ПЕШ. Викладені дані знаходяться у відповідності зі зміною стійкості дисперсій (рис. 3).

Необхідно також відмітити, що при загальній подібності залежностей ζ -рН в досліджуваних хромових розчинах (рис. 2, криві 2, 3) характерною особливістю залежності ζ -рН (для хромового дубителя) є наявність невеликого позитивного заряду на частинках дисперсії вже в кислій області рН $\sim 3,0$ – $4,0$ та більш вузька зона позитивно зарядженого золя. Ймовірно, це можна пояснити тим, що навіть без домішок луку розчини хромового дубителя вже частково гідролізовані, а через наявність в його складі органічних та неорганічних відновників, комплексні іони хрому неоднаково заряджені [13].

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 Cr^{3+} в розчинах.

Саме такі стійкі позитивно заряджені дисперсії можуть бути використані для наступної адсорбції та фіксації аніонних сполук (наприклад, аніонних барвників, синтетичних або рослинних аніонних дубильних сполук тощо) з метою створення композиційних матеріалів з поліфункціональними властивостями для рідинного оздоблення напівфабрикату.

Відповідно до вищевикладеного, найбільш оптимальні умови модифікації ММТ сполуками Cr(III) реалізуються в інтервалі рН 4,0–6,0, в межах якого поверхня мінеральних частинок набуває максимального позитивного заряду через адсорбцію гідроксохромових катіонів. Для отримання інформації про зміни структури та електроповерхневих властивостей ММТ в цьому інтервалі рН було досліджено адсорбцію продуктів гідролізу хрому в залежності від основності розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ та проведено рентгенографічний аналіз модифікованих зразків ММТ.

Як видно з рис. 4, за відсутності луку ($\text{OH}/\text{Cr}=0$) адсорбція катіонів Cr^{3+} не перевищує ємність

обміну Na–ММТ (0,81 мг-екв/г). Зі збільшенням ступеня основності розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ від 0 до 0,1 адсорбція хрому на Na–ММТ суттєво зростає, що пов'язано з появою його полімерних форм (димерів, тетрамерів тощо) у розчині [16]. Подальше збільшення співвідношення OH/Cr супроводжується більш повільним, причому лінійним, ростом адсорбції полімерних різновидів хрому, що пояснюється поступовим збільшенням їх молекулярної маси та розміру. Ймовірно, що адсорбція полімерного хрому носить полімолекулярний характер. Однак шляхом екстраполяції лінійної ділянки можна приблизно визначити величину адсорбції, що відповідає мономолекулярному заповненню поверхні (1,93 мг-екв/г). Віднесенням цієї кількості привитих поліоксихромових катіонів до кількості іонів Na^+ , що вступили в реакцію іонного обміну з ними (0,72 мг-екв/г) визначаємо, що один поліоксикатіон хрому на поверхні монтморилоніту в середньому складається з ~ 3 іонів хрому: $n_{\text{Cr}} = 1,93 / 0,72 \approx 3$, хоча не виключені менші або більші ступені полімеризації.

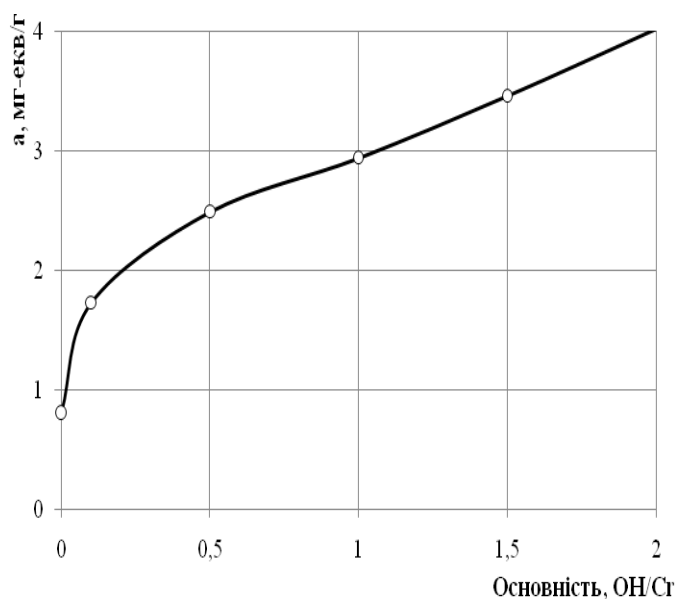


Рис. 4. Залежність адсорбції гідроксохромових комплексів на Na-ММТ від основності розчину $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

Крім того, з рис. 4 видно, що з ростом основності адсорбція полімерних комплексів хрому на Na–ММТ досягає високих значень та в 2–5 разів перевищує ємність катіонного обміну мінералу ($E=0,72$ мг-екв/г). Це добре узгоджується з даними інших робіт [1, 2]. Однак слід врахувати, що така взаємодія носить іонообмінний, причому нейтралізаційний характер, і виникаючий надлишковий позитивний заряд на поверхні частинок створюється тільки надеквівалентно сорбованими поліоксикатіонами хрому. Точно обчислити величину цього заряду досить важко через те, що невідомо точний склад і заряд поліоксикатіонів, які адсорбуються. Проте, легко можна переконатися в тому, що сформований поверхневий заряд в результаті адсорбції останніх дуже великий, і досягає десятків й сотень $\mu\text{Кулон}/\text{см}^2$. Розрахуємо щільність поверхневого заряду ($+\sigma$) для ГОХ–ММТ з основністю 1,0, враховуючи, що надеквівалентна адсорбція поліоксикатіонів хрому дорівнює $(2,94 - 0,72) = 2,22$ мг-екв/г, а питома поверхня вихідного Na–ММТ $S_{\text{ММТ}} = 520$ $\text{м}^2/\text{г}$. Приймаючи мінімальний заряд поліоксикатіонів $z = +1$, $\sigma = z \times a \times F / S_{\text{ММТ}} = 1 \times (2,22 \times 10^{-3}) \times (9,65 \times 10^4) / 520 = 0,412$ $\text{Кул}/\text{м}^2 = 41,2$ $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$ (табл. 1). Якщо ж прийняти максимальний заряд поліоксикатіонів хрому $z = +4$, то $\sigma = 164,8$ $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$. В дійсності, такий великий

електричний заряд розмазаний об'ємно в поверхневому шарі з поліоксихромових катіонів, товщиною приблизно 1нм.

В табл. 1 наведені основні характеристики ГОХ–ММТ, отриманих за різних умов. Як видно з таблиці, монтморилоніт, модифікований основними солями Cr (III), набуває високого позитивного заряду, потенціалу та розвиненої поверхні. Внаслідок цього можна передбачити значну адсорбцію та міцну фіксацію на його поверхні аніонних барвників, дубителів, ПАР тощо.

Таблиця 1. Основні колоїдно – хімічні характеристики ГОХ–ММТ

Модифікатор	Основність, OH/Cr	Адсорбція хромових комплексів, мг-екв/г	Поверхневий заряд, Кул/м ²	d ₀₀₁ , нм	S _{питт} , м ² /г	pH	K _{питт} , 10 ⁻⁴ Сим/см	ζ, мВ
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,1	1,73	0,187	1,39	95	4,5	1,50	+11,0
	0,5	2,49	0,328	1,45	140	4,6	1,25	+16,4
	1,0	2,94	0,412	1,47	190	4,7	2,20	+20,5
	1,5	3,46	0,508	1,57	235	5,0	1,40	+25,9
	2,0	4,02	0,612	1,68	260	5,3	1,20	+30,3
Хромовий дубитель	1,5	3,42	0,501	1,61	256	4,9	1,40	+23,6

Аналіз дифрактограм ГОХ–ММТ (рис. 5) та дані табл. 1 свідчать, що адсорбція гідроксохромових катіонів різного ступеня полімеризації та розміру супроводжується їх входженням в міжшаруватий простір монтморилоніту та розширенням його структури вздовж осі с аж до d₀₀₁=1,68 нм, що узгоджується з даними [1, 2].

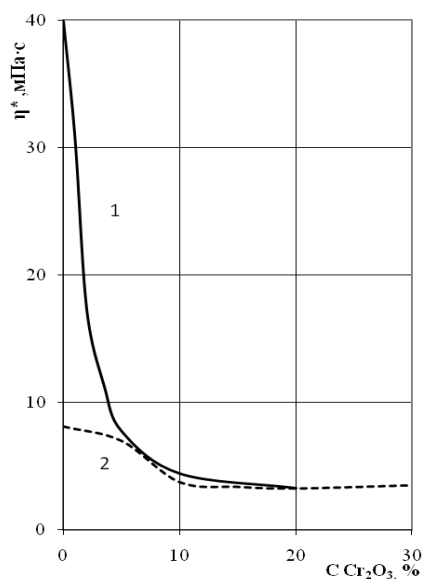
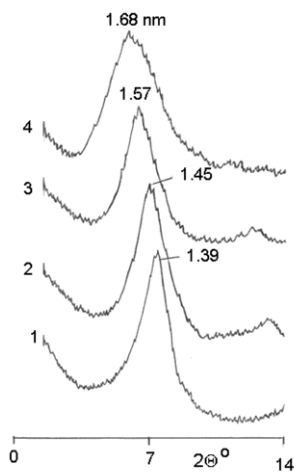


Рис. 5. Дифракційна картина Na–ММТ, Рис. 6. Залежність пластичної вязкості 10 % модифікованого 0,1М розчином Cr(NO₃)₃ дисперсії Na–ММТ від концентрації введеного різної основності: OH/Cr = 0,1 (1), 0,5 (2); 1,5 Cr(NO₃)₃ (1) та 6 % дисперсії Na–ММТ в присутності хромового дубителя (2)

Ймовірно, через неоднорідне розклинювання структури гідроксохромовими катіонами різного розміру під час висушування відбувається скошування силікатних шарів переважно в крайових ділянках пакетів, в результаті чого ГОХ–ММТ набуває досить розвиненої мікро– та мезопористої турбостратної структури. Про це свідчать не тільки розмитість і багаточисельна серія рефлексів на дифрактограмах [13], але й різке збільшення питомої поверхні ГОХ–ММТ з 95 до 260 м²/г.

Адсорбція полімерних комплексних іонів хрому на ММТ, яка змінює заряд та природу його поверхні, суттєво впливає на реологічну поведінку мінеральних дисперсій. Аналіз кривих течії дисперсій ММТ в розчинах $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і хромового дубителя та залежностей $\eta=f(\tau_r)$ дозволив встановити, що збільшення концентрації хромових сполук викликає суттєве розрідження дисперсій. Про це свідчить різке зниження в'язкості дисперсій зі збільшенням концентрації хромових сполук (рис. 6). Розріджуючий ефект в обох випадках відбувається в результаті надеквівалентної адсорбції поліядерних комплексів хрому та набуття частинками ММТ високої щільності позитивного заряду (на рівні сотень $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), взаємне відштовхування між якими викликає повну пептизацію системи. При цьому для досягнення максимальної агрегативної стійкості дисперсії ГОХ–ММТ витрати сполук хрому в перерахунку на Cr_2O_3 повинні становити 10,0 – 15,0 % від маси сухого мінералу.

Саме такі стійкі позитивно заряджені дисперсії можуть бути використані для подальшої адсорбції та міцної фіксації аніонних сполук з метою отримання композиційних матеріалів для виробництва шкіри.

Висновки

1. Досліджено вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на структурні та електроповерхневі властивості його дисперсій та встановлено механізм гідроксохромовання поверхні мінералу.
2. Доведено, що з підвищенням рівня основності розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ адсорбція полімерних комплексів хрому на Na –ММТ зростає та в 2–5 разів перевищує ємність катіонного обміну мінералу.
3. Розрахунковим методом виявлено високий рівень позитивного заряду (41,2 – 164, 8 $\mu\text{Кул}/\text{cm}^2$), який виникає в результаті надеквівалентної адсорбції полікатионів хрому на поверхні монтморилоніту.
4. За допомогою рентгенографічного методу виявлено структурні зміни монтморилоніту в результаті модифікації сполуками Cr (III) різної основності. Доведено, що адсорбція гідроксокомплексних сполук Cr (III) супроводжується розширенням міжшаруватого простору ММТ вздовж осі c до $d_{001} = 1,45 - 1,68$ нм без змін параметрів кристалічної решітки.
5. Виявлено, що модифікація монтморилоніту гідроксокомплексами хрому дозволяє отримати мінеральну основу для створення поліфункціональних композицій, яка характеризується агрегативною стійкістю, турбостратною структурою з високою зовнішньою питомою поверхнею та сорбційною здатністю до аніонних сполук (ПАР, барвників, дубителів тощо).

ЛИТЕРАТУРА

1. Brindley, G. W. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers / G. W. Brindley, S. Yamanaka // American Mineralogist. – 1979. – V. 64. – p. 830 – 835.
2. Melville Carr, R. Hydration states of interlamellar chromium ions in montmorillonite / R. Melville Carr // Clays and Clay Minerals. – 1985. – V. 33, № 4. – p. 357–361.
3. Bornholdt, K. EXAFS Studies of the Formation of Chromia Pillared Clay Catalysts / K. Bornholdt, J. M. Corker, J. Evans J. M. Rummey // Inorg. Chem. – 1991. – V. 30. – p. 2–4.
4. Maireles-Torres, P. Porous chromia pillared α -zirconium phosphate materials prepared via colloidal methods / P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, and A. A. G. Tomlinson // J. Mat. Chem. – 1991. – V. 1(5). – p. 739–746.

5. Jimenez-Lopez, A. Pillared Clays prepared from the reaction of Chromium Acetate with Montmorillonite / A. Jimenez-Lopez, J. Maza-Rodriguez, P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon // *Clays and Clay Minerals*. – 1993. – V. 41, № 3. – p. 328 – 334.
6. Mokrousova O. The interaction mechanism of Cr (III)–compounds with montmorillonite according to data of electrokinetics, stability and rheology of its aqueous dispersions / O. Mokrousova, V. Moraru // *Book of abstracts of XIV International Clay Conference*. – Castellaneta Marina (Italy). – 2009. – P. 120.
7. 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.
8. Верлинская, Р. М. Модифицирование монтмориллонита основными солями алюминия и исследование его адсорбционных свойств / Р. М. Верлинская, Ю. И. Тарасевич, Б. И. Черняк и др. // *Химия и технология воды*. – 1983. – т. 5, № 2. – с. 169–172.
9. Тарасевич, Ю. И. Адсорбция органических соединений из водных растворов на каолините, модифицированном полиоксихлоридами алюминия / Ю.И. Тарасевич, В.В. Брутко, С.В. Бондаренко, А.И. Жукова, Г.Н. Малыш // *Химия и технология воды*. – 2002. – т. 24, №6. – с. 505–515.
10. Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. К. : *Наук. Думка*, 1975. – 352 с.
11. Van Olphen, H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* / H. Van Olphen. – New York: John Wiley & Sons, 1977. – 318 p. – Second Edition.
12. Bottero, J. Y. Adsorption on new and modified inorganic sorbents / J. Y. Bottero, J. M. Cases – Amsterdam : Elsevier, 1996. – p. 319–331.
13. Страхов, И. П. Химия и технология кожи и меха / И. П. Страхов, И. С. Шестакова, Д. А. Куциди и др. ; 4-е изд., перераб. и доп. М. : *Легпромбытгиздат*, 1985. – 496 с.
14. Духин, С. С. Электрофорез / С. С. Духин, Б. В. Дерягин – М. : *Наука*, 1976. – 167 с.
15. Кройт, Г. Р. Наука о коллоидах / Г. Р. Кройт. – М. : *Изд. иностр. лит.*, 1955. – 538 с.
16. Laswick, J. A. Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions / J. A. Laswick, R. A. Plane // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81. – p. 3564–3567.
17. Earley, J. E., *Aqueous chemistry of chromium(III): in Transition Metal Chemistry*, Vol. 1, R. L. Carlin, ed. / J. E. Earley, R. D. Cannon – New York : *Marcel Dekker*, 1965. – p. 34 – 109.
18. Baes, C. F., *The Hydrolysis of Cations* / C. F. Baes, R. E. Mesmer – New York : *Wiley-Interscience*, 1976. – p. 211 – 215.
19. Гороновский, И. *Справочник по химии* / И. Гороновский, Ю. Назаренко, Е. Некряч. – Киев: *Наукова думка*, 1987. – 829 с.
20. Matijevic, E. J. Properties of aluminated silica sols / E. J. Matijevic // *Colloid Polymere Sci.* – 1983. – V. 261, № 3. – 255 p.
21. Brown, J. The reaction of soluble aluminium with montmorillonite / J. Brown, A. C. D. Newman // *J. Soil. Sci.* – 1973. – V. 24, № 3. – p. 339 – 354.

Надійшла 23.12.2010