

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

УДК 675.024 DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019\(29\)05](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019(29)05)

Марина ЖАЛДАК аспірант кафедри товарознавства та митної справи Київського національного торговельно-економічного університету
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
E-mail: maryna070992@ukr.net
ORCID: 0000-0002-4490-8673

Олена МОКРОУСОВА д. т. н., професор кафедри товарознавства та митної справи Київського національного торговельно-економічного університету
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
E-mail: olenamokrousova@gmail.com
ORCID: 0000-0003-1943-8048

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСІЙ МОНТМОРИЛОНІТУ

Досліджено реологічні властивості дисперсій модифікованого монтморилоніту для ефективного формування структури дерми шкіри. Встановлено залежність кінематичної в'язкості, рівня рН, динамічної й пластичної в'язкості, швидкості та напруження зсуву від витрат модифікатора. Отримано максимально стійкі дисперсії монтморилоніту за витрат Al_2O_3 5–7 %, що є результатом пептизації мінеральних дисперсій. Модифіковані дисперсії характеризуються стабільним рівнем рН 3.0–3.5 за відповідних витрат Al_2O_3 .

Ключові слова: реологічні властивості, модифікація, монтморилоніт, сполуки алюмінію, в'язкість, структура дерми.

Жалдак М., Мокроусова Е. Реологические свойства модифицированных дисперсий монтмориллонита. Исследованы реологические свойства дисперсий модифицированного монтмориллонита для эффективного формирования структуры дермы кожи. Установлена зависимость кинематической вязкости, уровня рН, динамической и пластической вязкости, скорости и напряжения сдвига от расходов модификатора. Получены максимально устойчивые дисперсии монтмориллонита при затратах Al_2O_3 5–7 %, что является результатом пептизации минеральных дисперсий. Модифицированные дисперсии характеризуются стабильным уровнем рН 3.0–3.5 при соответствующих затратах Al_2O_3 .

Ключевые слова: реологические свойства, модификация, монтмориллонит, соединения алюминия, вязкость, структура дермы.

© Марина Жалдак, Олена Мокроусова, 2019

Постановка проблеми. Особлива кристалічна решітка та характерна поверхня глинистих мінералів обумовлюють їхнє широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема в шкіряній. Покращення поверхневих властивостей глинистих мінералів може бути досягнуте введенням різноманітних модифікаторів. Внаслідок модифікації мінеральні частинки змінюють знак і величину заряду поверхні, що уможливило формування структури дерми під час технологічного процесу виробництва шкір різного цільового призначення. Водночас, враховуючи реологічні властивості та структурні особливості монтморилоніту, можна розробити нові матеріали на їхній основі [1].

Високодисперсні мінерали, як відомо [1–3], є катіонообмінниками, хоча їхня адсорбційна стійкість є незначною відносно аніонних поверхнево-активних речовин (ПАР). Це пояснюється подвійною електричною природою поверхні мінеральних частинок, коли аніонні заряди зосереджені на поверхні пластинок, а катіонні – на ребрах кристалів. Зміна характеру та знаку заряду мінеральних частинок дає можливість розробити мінеральні дисперсії з максимально диспергованими частинками обробкою дисперсій лужними пептизаторами (розріджувачами). Внаслідок таких обробок заряд поверхні мінералу носить аніонний характер, що забезпечує можливість подальшої ефективної адсорбції катіонних сполук, наприклад гідроксокомплексів багатозарядних металів (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} та ін.). Як результат, відбувається катіонування поверхні частинок монтморилоніту та отримання його модифікованих дисперсій [4].

Велику здатність до комплексоутворення серед металів мають сполуки $Cr(III)$, які широко використовуються як дубителі у виробництві натуральних шкір, що обумовлено їхніми фізичними та фізико-механічними властивостями. Під час технологічного процесу значна частина сполук хрому залишається у відпрацьованих рідинах, які в подальшому потрапляють до стічних вод, забруднюючи навколишнє середовище. Саме тому актуальним є пошук інших хімічних матеріалів або комплексів, які б сприяли скороченню кількості сполук хрому у виробництві шкіри та покращенню екологічної ситуації. Отже, підбором хімічних матеріалів із відповідними реологічними властивостями можна сприяти підвищенню екологічності технологічних процесів виробництва натуральних шкір [5].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженню реологічних властивостей мінеральних дисперсій присвячена достатня кількість робіт вітчизняних та іноземних науковців [6–9].

У роботі Б. В. Покидькова [6] розглянуто вплив електроліту $NaCl$ на результати реологічних досліджень розведених водних дисперсій монтморилоніту. За меншої концентрації частинок у дисперсії спостерігається гранична залежність міцності та в'язкості від концентрації $NaCl$ і відбувається структурування дисперсії. І навпаки, за високої концентрації частинок досягається максимальне розрідження дисперсій монтморилоніту.

Процес коагуляційного розрідження в суспензіях Na-бентоніту здійснюється обробкою дисперсії сильними електролітами KCl, LiCl. Ученими, С. Л. Хилько зі співавторами, встановлено, що в суспензіях Na-бентоніту під час додавання LiCl процес коагуляційного розрідження супроводжується змінами характеру течії системи, а добавки KCl не впливають на структуру в системі [7].

Групою дослідників [8] відмічено позитивний вплив змінного електромагнітного поля на реологічні властивості водних суспензій, приготовлених із глин Черкаського родовища. Водночас у 2–10 разів збільшується структурна в'язкість, що зумовлено розшаруванням глинистих частинок до більш дрібних лусочок у коагуляційній системі.

Оптимізацію реологічних властивостей Na-бентонітових дисперсій можна досягнути за рахунок модифікації аніонними та катіонними ПАР [9]. Катіонні ПАР значно знижують в'язкість дисперсії, що призводить до зсуву кривих у зону низьких частот. Додавання аніонних ПАР до дисперсій бентоніту привело до значного збільшення в'язкості дисперсії, що свідчить про позитивний вплив та структурування дисперсії.

Вплив сполук алюмінію на реологічні властивості мінеральних дисперсій детально не вивчено, тому такі дослідження є актуальними і будуть доцільними для подальшої розробки технологічних матеріалів для шкіряного виробництва.

Метою роботи є визначення реологічних властивостей дисперсій модифікованого монтморилоніту для отримання дубильних матеріалів та ефективного формування структури дерми шкіри.

Матеріали та методи. Для дослідження використано бентонітові глини Дашуківського родовища (Черкаська обл., Україна).

Модифікацію проведено поетапно. I етап – до водної дисперсії монтморилоніту концентрацією 100 г/л введено 6 % карбонату натрію від маси сухого мінералу у вигляді 10 %-го розчину та перемішано. Отриману Na-форму дисперсію (ММТ_{Na}) витримано одну добу за кімнатної температури. II етап – введено до ММТ_{Na} 10 %-ий розчин алюмокалієвих галунів (AlK(SO₄)₂·12H₂O) у перерахунку на Al₂O₃, ретельно перемішано і залишено на добу для завершення йонообмінних процесів. Як результат, отримано алюміній-модифіковані дисперсії монтморилоніту (ММТ_{Al}) з різними витратами Al₂O₃.

Досліджено реологічні властивості модифікованих дисперсій та рН йономером ЕВ-74 [10].

Кінематичну в'язкість визначено віскозиметром капілярним скляним ВПЖ-2 за формулою [10]:

$$\nu = \frac{g}{9.807} \cdot \tau \cdot T, \quad (1)$$

де ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості, м²/с;

g – прискорення вільного падіння в місці вимірювання, м/с² (9.81 м/с²);

τ – середній час витікання рідини, с;

T – коефіцієнт за паспортом приладу.

Оцінку змін динамічної (η) і пластичної в'язкості (η^*) отримано з кривих течії $\gamma = f(\tau_r)$,

де γ – швидкість деформації;

τ_r – напруження зсуву.

Величини τ_r і η розраховано за формулами:

$$\tau_r = z \cdot a, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\tau_r}{\gamma} \cdot 10^2, \quad (3)$$

де z – константа циліндру;

a – показники приладу.

Реологічні вимірювання мінеральних дисперсій виконано на ротатійному коаксіальному віскозиметрі *Rheotest-2* (Німеччина) в інтервалі швидкостей зсуву $\gamma = 0-1312 \text{ c}^{-1}$ за температури $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результати дослідження. Ефективне застосування глинистих мінералів у виробництві шкір та формування структури дерми під час дублення обумовлено реологічними властивостями мінеральних дисперсій після модифікації різнофункціональними сполуками. Характерні реологічні властивості модифікованих дисперсій проявляються у зміні в'язкості, напруги зсуву та значення рН від витрат модифікаторів. Результати досліджень впливу витрат Al_2O_3 для модифікації дисперсій монтморилоніту оцінено за залежністю від кінематичної в'язкості та рівня рН і представлено на *рис. 1*.

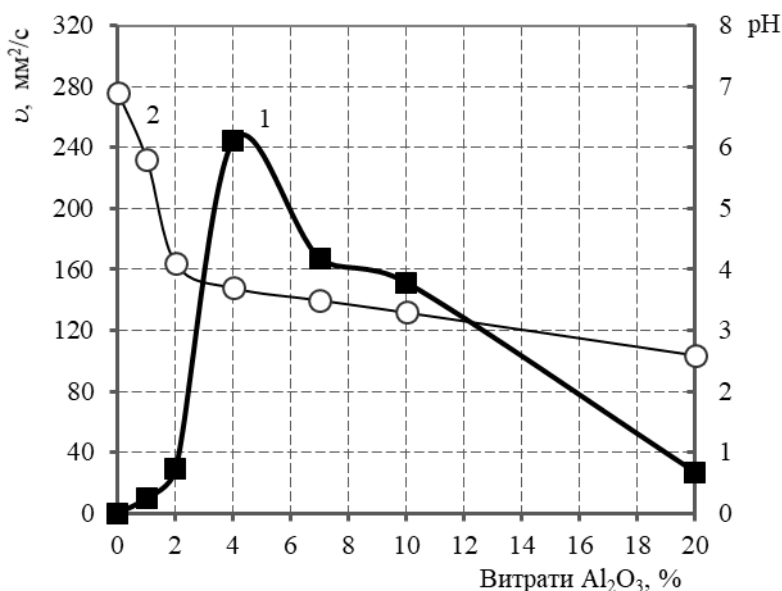


Рис. 1. Залежності кінематичної в'язкості дисперсій монтморилоніту (1) та рівня рН (2) від витрат сполук алюмінію

Крива залежностей кінематичної в'язкості дисперсій від витрат Al_2O_3 для обробки характеризується зонами падіння та зростання показника. Незначне підвищення кінематичної в'язкості дисперсії спостерігається за витрат Al_2O_3 від 0 до 2 %. Зростання витрат Al_2O_3 до 4 % приводить до різкого підвищення в'язкості дисперсії монтморилоніту та досягає найвищого значення – $244.5 \text{ мм}^2/\text{с}$, що вказує на структуроутворення дисперсії. Для такого стану характерним є формування структури типу "карткового будиночка" з утворенням контактів *ребро–площина–ребро* між пластинчастими частинками мінералу, адже коагуляція частинок відбувається як в ближньому, так і в дальньому потенціальному мінімумі.

Подальше введення оксиду алюмінію до рівня 7.0 % і вище спричиняє зворотний зсув кривих, що свідчить про знеміцнення структури та повну пептизацію дисперсії монтморилоніту, водночас кінематична в'язкість зменшується з 166.9 до $26.8 \text{ мм}^2/\text{с}$.

У цілому, аналіз залежностей кінематичної в'язкості від витрат Al_2O_3 свідчить про початок отримання максимально стійких дисперсій монтморилоніту за витрат Al_2O_3 5–7 %, що є результатом пептизації (розрідження) мінеральних дисперсій. Водночас модифіковані дисперсії характеризуються стабільним рівнем рН 3–3.5 (див. *рис. 1*) за відповідних витрат Al_2O_3 .

Результати подальших реологічних досліджень підтверджують попередньо отриманні витрати Al_2O_3 та містять оцінку змін динамічної та пластичної в'язкості й напруги зсуву від концентрації сполук алюмінію (*рис. 2*).

Зі збільшенням витрат Al_2O_3 до рівня 3.5 % відбувається зміщення реологічних кривих у зону високих напруг зсуву, про що свідчить перехід від бінгамівського до ньютонівського характеру течії. Ці зміни вказують на зміцнення структури та коагуляцію в системі. Подальше збільшення концентрації Al_2O_3 до рівня 7–20 % характеризується різким спадом кривих і їх зміщенням у зону нижчих значень напруг зсуву, що свідчить про розрідження дисперсії та повну її пептизацію. Враховуючи викладене вище, можна зазначити, що внаслідок дії низьких концентрацій Al_2O_3 на дисперсії монтморилоніту відбувається поетапна адсорбція, тобто катіони алюмінію спочатку нейтралізують заряд поверхні мінеральних частинок, а потім здійснюють перезаряд поверхні на катіонну форму (див. *рис. 2 – а, б, в*).

Залежність динамічної в'язкості дисперсії монтморилоніту та напруги зсуву досягається за концентрації Al_2O_3 3.5 % (див. *рис. 2, б*), і результатом цього є насичення обмінної ємності мінералу. Отже, стрімке зростання рівня в'язкості спричинене йонообмінним заміщенням Na^+ -йонів у дисперсії гідроксокатіонами Al^{+3} , що свідчить про структуруючий ефект модифікованих дисперсій монтморилоніту.

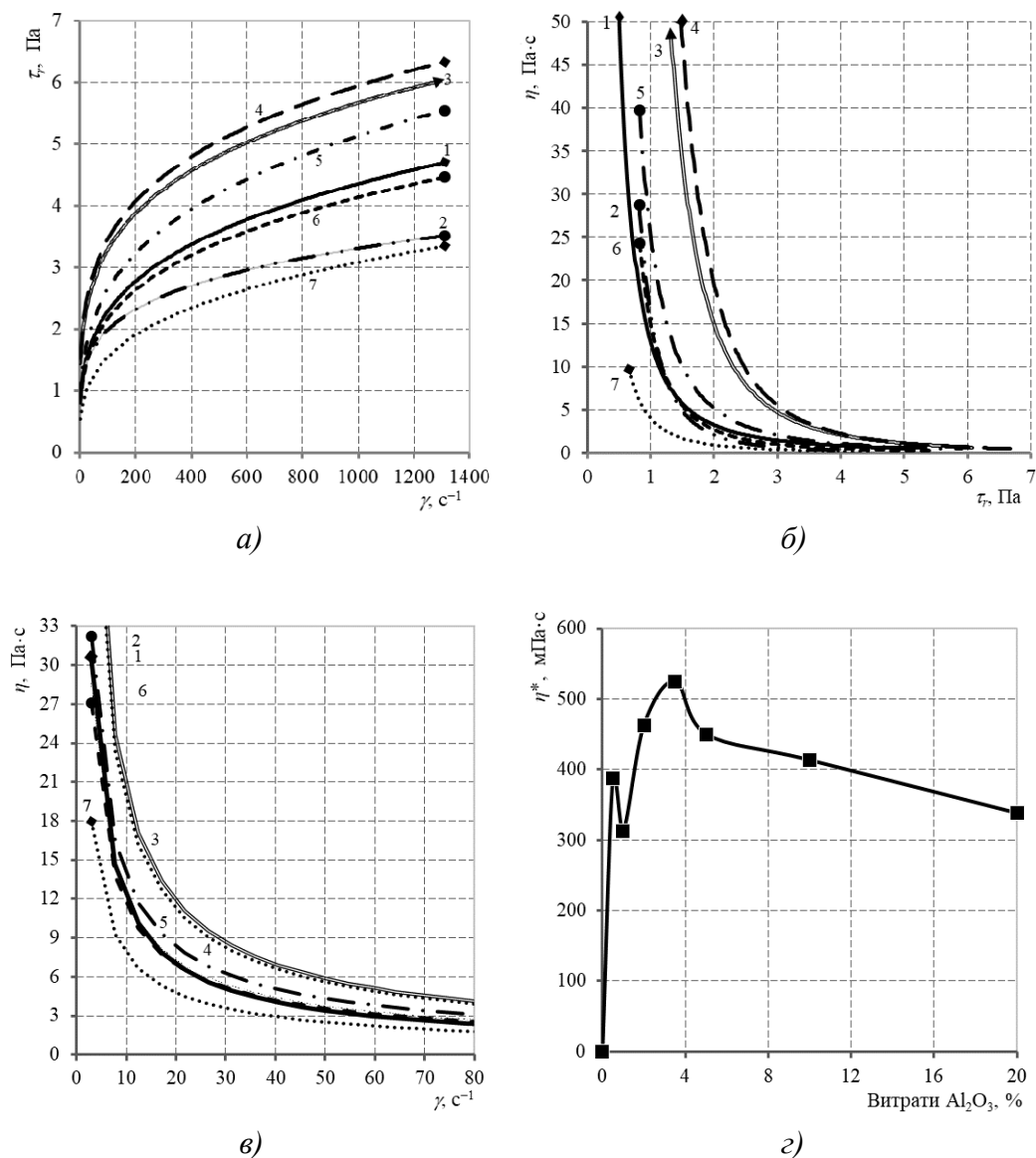


Рис. 2. Криві течії водних дисперсій монтморилоніту (а), залежності динамічної в'язкості від напруги зсуву (б), швидкості зсуву (в), пластичної в'язкості (г) від концентрації оксиду алюмінію, % мас.: 0.5 (1); 1.0 (2); 2.0 (3); 3.5 (4); 5.0 (5); 10.0 (6); 20.0 (7)

За концентрації Al_2O_3 в межах 1.0–3.5 % відбувається стрімке збільшення пластичної в'язкості дисперсії модифікованого монтморилоніту (див. рис. 2, г). Подальше збільшенні витрат сполук алюмінію призводить до повільного спаду показника, що пояснюється розрідженням системи внаслідок відштовхування однойменно заряджених поверхонь частинок монтморилоніту.

Характерні реологічні зміни модифікованих дисперсій монтморилоніту залежно від витрат Al_2O_3 візуально представлені на рис. 3.

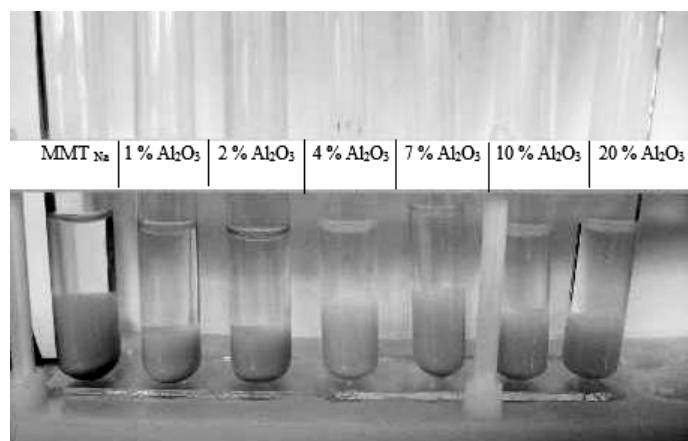


Рис. 3. Стан модифікованих дисперсій монтморилоніту залежно від витрат оксиду алюмінію

Візуально підтверджено, що ММТ_{Al} проявляє високу стійкість дисперсії за витрат Al₂O₃ в межах 4–7 %. За умови збільшення концентрації оксиду алюмінію наочно спостерігається розрідження дисперсії, що доводить попередньо одержані результати реологічних властивостей модифікованих дисперсій монтморилоніту.

Отриманні результати реологічних досліджень модифікованих дисперсій монтморилоніту можуть слугувати підґрунтям для розробки нових хімічних матеріалів для ефективного формування структури дерми під час виробництва натуральних шкір.

Висновки. Йонообмінне заміщення Na⁺-йонів комплексом йонів алюмінію суттєво впливає на реологічні властивості мінеральних дисперсій.

Отримання максимально стійких дисперсій монтморилоніту відбувається за витрат сполук алюмінію в перерахунку на Al₂O₃ в межах 5–7.0 %, які характеризуються стабільним рівнем рН 3.0–3.5.

Збільшення концентрації сполук алюмінію призводить до суттєвого розрідження дисперсій та до різкого падіння в'язкості модифікованих дисперсій.

Визначені позитивно заряджені модифіковані дисперсії монтморилоніту ММТ_{Al} можуть бути використані для подальших досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alain Meunier. Soil hydroxy-interlayered Minerals: A reinterpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay Minerals*. 2007. Vol. 55. N 4. P. 380-388.
2. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Київ: Наукова думка, 1988. 248 с.
3. Чулков А. Н., Дейнека В. И., Дейнека Л. А. Особенности оценки ионообменных характеристик глин. *Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. Химия*. 2011. № 15 (110). Вып. 16. С. 88-94.

4. Мокроусова О. Р., Морару В. Н. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій. *Вісник КНУТД*. 2010. № 4. С. 256-264.
5. Данилкович А. Г., Грищенко І. М., Ліщук В. І., Плаван В. П., Касьян Е. Є. та ін. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів: монографія; за ред. А. Г. Данилковича. Київ: Фенікс, 2012. 344 с.
6. Покидько Б. В., Плетнев М. Ю., Мельникова М. М. Влияние электролита на процесс структурообразования в водных дисперсиях Na⁺ монтмориллонита Таганского месторождения. *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. № 6. С. 113-119.
7. Хилько С. Л., Титов Е. В., Третинник В. Ю. Влияние сильных электролитов на реологические свойства водных суспензий Na-бентонита. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2008. Т. 6. Вып. 2. С. 557-562.
8. Кадошников В. М., Забулонов Ю. Л., Литвиненко Ю. В., Макаров А. С., Савицкий Д. П. Свойства водных суспензий глинистых минералов, активированных переменным электромагнитным полем. *Мінералогічний журнал*. 2010. Т. 32. № 4. С. 41-50.
9. Abu-Jdayil B., Ghannam M., Nasser M. S. The Modification of Rheological Properties of Bentonite-Water Dispersions with Cationic and Anionic Surfactants / *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2016. Vol. 7. N 2. P. 74-80.
10. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха: 3-е изд., перераб. и доп. М.: Легпромбытиздат, 1987. 312 с.

Стаття надійшла до редакції 10.03.2019.

Zhaldak M., Mokrousova O. Rheological properties of modified dispersions of montmorillonite.

Background. A special crystal lattice and a characteristic surface of clay minerals makes them widely used in various industries, including leather. As a result of modification, the mineral particles change the sign and the magnitude of charge of the surface, which makes it possible to form the structure of the dermis during the technological process of producing the skin of various intended purposes.

The aim of the work is to determine the rheological properties of dispersions of modified montmorillonite to produce tannery materials and to effectively form the structure of the dermis.

Materials and methods. Bentonite clays of Dashukivsky deposit (Cherkasy region, Ukraine) were used for the study. The content of montmorillonite in bentonite clays was 85 %. The modification was carried out in stages by sodium carbonate or alumina-potassium braids.

The study of rheological properties of modified dispersions included the determination of kinematic viscosity, pH, dynamic and plastic viscosity, velocity and shear stress.

Results. The results of studies of the influence of Al₂O₃ consumption for the modification of montmorillonite dispersions indicate that, with an increase in Al₂O₃ consumption up to 3.5 %, the displacement of the rheological curves into the zone of high shear stress occurs. These changes point to strengthening the structure and coagulation in the system. A further increase in the concentration of Al₂O₃ to the level of 7–20 % is characterized by a sharp decrease in the curves, and their displacement in the zone of lower values of shear stress, indicating the dilution of the dispersion and the complete peptization of the dispersion.

Conclusion. The ion exchange substitution of Na⁺-ions by the complex of aluminum ions substantially affects the rheological properties of mineral dispersions.

The obtaining of the most stable dispersions of montmorillonite occurs at the expense of aluminum compounds in terms of Al₂O₃ in the range of 5–7 %, which are characterized by a stable pH 3.0–3.5.

An increase in the concentration of aluminum compounds leads to significant dilution of dispersions and to a sharp drop in the viscosity of modified dispersions.

The positively charged modified dispersions of montmorillonite MMT_{Al} can be used for further studies.

Keywords: rheological properties, modification, montmorillonite, aluminum compounds, viscosity, dermis structure.

REFERENCES

1. Alain, Meunier. (2007). Soil hydroxy-interlayered Minerals: A reinterpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay Minerals*. (Vol. 55), 4, 380-388 [in English].
2. Tarasevich, Ju. I. (1988). Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov [Structure and Surface Chemistry of Laminar Silicates]. Kyi'v: Naukova dumka [in Russian].
3. Chulkov, A. N., Dejneka, V. I., & Dejneka, L. A. (2011). Osobennosti ocenki ionoobmennyh harakteristik glin [Features of the assessment of clay ion exchange characteristics. *Nauchnye vedomosti BelGU – Scientific statements of BelSU*, 15 (110), issue 16, 88–94 [in Russian].
4. Mokrousova, O. R., & Moraru, V. N. (2010). Mineral'ni napovnjuvachi dlja shkir. Reologichni vlastyvoli ta dyspersnist' i'h vodnyh suspenzij [Mineral fillers for the skin. Rheological properties and dispersion of its aqueous suspensions]. *Visnyk KNUVD – KNUVD Bulletin*, 4, 256-264 [in Ukrainian].
5. Danylkovych, A. G., Gryshhenko, I. M., Lishhuk, V. I., Plavan, V. P., Kas'jan, E. Je. et al. (2012). Innovacijni tehnologii' vyrobnycstva shkirjanyh i hutrovyh materialiv ta vyrobiv [Innovative technologies of production of leather and fur materials and products]. A. G. Danylkovych (Ed.). Kyi'v: Feniks [in Ukrainian].
6. Pokid'ko, B. V., Pletnev, M. Ju., & Mel'nikova, M. M. (2011). Vlijanie jelektrolita na process strukturoobrazovanija v vodnyh dispersijah Na⁺ montmorillonita Taganskogo mestorozhdenija [Influence of electrolyte on the process of structuring in the aqueous dispersions of Na⁺ montmorillonite of Taganskoye field]. *Vestnik MITHT – Herald of MSUFCT*. (Vol. 6), 6, 113-119 [in Russian].
7. Hil'ko, S. L., Titov, E. V., & Tretinnik, V. Ju. (2008). Vlijanie sil'nyh jelektrolitov na reologicheskie svojstva vodnyh suspenzij Na-bentonita [Effect of strong electrolytes on the rheological properties of aqueous suspensions of Na-bentonite]. *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotehnologii' – Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, (Vol. 6), issue 2, 557-562 [in Ukrainian].
8. Kadoshnikov, V. M., Zabulonov, Ju. L., Litvinenko, Ju. V., Makarov, A. S., & Savickij, D. P. (2010). Svojstva vodnyh suspenzij glinistyh mineralov, aktivirovannyh peremennym jelektromagnitnym polem [Properties of aqueous suspensions of clay minerals activated by alternating electromagnetic field]. *Mineralogichnyj zhurnal – Mineralogy journal*. (Vol. 32), 4, 41-50 [in Ukrainian].
9. Abu-Jdayil, B., Ghannam, M., & Nasser, M. S. (2016). The Modification of Rheological Properties of Bentonite-Water Dispersions with Cationic and Anionic Surfactants. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. (Vol. 7), 2, 74-80 [in English].
10. Golovteeva, A. A., Kucidi, D. A., & Sankin, L. B. (1987). Laboratornyj praktikum po himii i tehnologii' kozhi i meha [Laboratory Workshop on Chemistry and Technology of Leather and Fur] (3-d ed., rev.). M.: Legprombytizdat [in Russian].