

тов с двумя молекулами фенола. Усиление электронодонорных свойств анилина по сравнению с диметиланилином в ароматических растворителях подтверждается и данными его взаимодействия с бензиловым спиртом и циклогексанолам, кислотные свойства которых ниже фенола. Если в *n*-хлортолуоле диметиланилин с бензиловым спиртом не взаимодействует, то с анилином дает выход 10,34 % (состав 1 : 1). В бензоле для диметиланилина выход с той же кислотой 5,8 % (состав 1 : 1), с анилином 17,46 % (состав 1 : 2), и только в *n*-ксилоле выход бензинового спирта с диметиланилином оказывается выше (28,1 %), чем с анилином (23,46 %). Аналогичная закономерность остается и для систем с циклогексанолам. При полном отсутствии взаимодействия циклогексанола с диметиланилином в *n*-хлортолуоле и бензоле анилин дает соответственно выход 4,9 (состав 1 : 1) и 8,35 % (состав 2 : 1). В *n*-ксилоле же выход с диметиланилином несколько выше (21,7 %), чем с анилином (20,63 %).

Рассматривая влияние растворителей на кислотно-основные равновесия, следует учитывать изменение реакционной способности протонодонора. В бензиловом спирте, и особенно в циклогексанолам, резко снижаются или отсутствуют $\pi \dots \pi$ -связи в сольватах, усиливающие кислотные свойства веществ, начинают больше проявляться ОН $\dots \pi$ -связи, возрастающие от *n*-хлортолуола к *n*-ксилолу и затрудняющие пересольватацию. Большая электронная плотность растворителя (*n*-ксилола) выравнивает протоноакцепторные свойства анилина и диметиланилина.

Таким образом, апротонные растворители, производные бензола, могут довольно сильно изменять и протоноакцепторные, и протонодонорные свойства веществ, изменяя этим выход кислотно-основных равновесий.

1. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии.— Л.: Химия, 1968.— 1006 с.
2. Pearson R., Vogelson D. Константы кислотно-основного равновесия 2,4 динитрофенола и некоторых алифатических аминов в неводных растворителях.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, р. 1038—1043.
3. Измайлов Н. А. О подсчетах выхода реакции на основании физико-химического анализа по криоскопическим данным в растворах.— Журн. физ. химии, 1953, 27, № 6, с. 807—823.
4. Андреева А. А., Царевская М. Н. Изучение молекулярных комплексов уксусной и галогенуксусных кислот с аминами в *n*-ксилоле.— М., 1973.— 7 с.— Рукопись деп. ВИНТИ 14.05.1973, № 6101-73 Деп.
5. Измайлов Н. А., Царевская М. Н. Взаимодействие аминов с бутиловым спиртом, ацетоном и уксусной кислотой (по криоскопическим данным).— Укр. хим. журн., 1960, 26, № 6, с. 688—696.
6. Друпова В. И., Царевская М. Н. Изучение кислотно-основного взаимодействия в *n*-хлортолуоле по криоскопическим данным.— М., 1973.— 8 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 28.02.73, № 5516-73 Деп.
7. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 359 с.

Ворошиловград. мед. ин-т

Поступила 25.05.84

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ И ПОЛИЭФИРНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАОЛИНИТА

Н. В. Вдовенко, Л. Н. Башенко, В. В. Шевченко, В. А. Шрубович

Несмотря на широкое использование каолинита в керамике, бумажной промышленности и производстве полимеров, а также в ряде композиционных систем, исследованию его лиофильных и электроповерхност-

ных свойств посвящено сравнительно мало работ [1, 2]. Между тем изучение особенностей формирования адсорбционных слоев, с учетом степени нейтрализации поверхностного заряда частиц при модифицировании, крайне необходимо в связи с задачами направленного синтеза олеофильных наполнителей и структурообразователей, обладающих повышенным сродством к избранным средам. С увеличением дисперсности каолинита и повышением его полимерофильности активность наполнителей, как известно, возрастает. Область использования каолинита диктует выбор природы поверхности, то есть модифицирующего слоя.

Для сложных эфиров, используемых в качестве основной среды пластизолов, где в качестве наполнителя применяется каолин, наиболее перспективными полимерофильными сорбционными слоями следует считать слои, содержащие аминные и гидроксильные группы. Действительно, как показано нами ранее [3], наиболее сильное влияние на системы в диоктилфталате (ДОФ) оказывают наполнители, содержащие на поверхности фиксированные гидроксильные группы. Учитывая сказанное, а также то, что ДОФ представляет собой жидкий пластификатор, широко используемый в различных промышленных композиционных системах, выяснение особенностей формирования модифицирующего полимерофильного слоя и природы функциональных групп будет иметь не только теоретическое, но и важное практическое значение.

С практической точки зрения создание наполненных полимерных композиций обусловлено необходимостью улучшения их физико-механических свойств или же повышения в них объемной доли наполнителя. Введение минеральных наполнителей обычно приводит к возрастанию модуля упругости полиэфирных систем, что не всегда желательно. Поэтому природа переходного адсорбционного слоя наполнителя является решающим фактором в регулировании реологических параметров систем.

Чтобы исследовать влияние природы адсорбционного слоя на лиофильные и электроповерхностные свойства каолинита, в качестве модификаторов применяли четвертичные соли пиридиния с алифатическими и ароматическими группами (бутил-, фенил-, толуил-, гексаметилен- и дифенилметан), четвертичную соль на основе метакриловой кислоты, сополимер стирола и малеиновой кислоты (стиромаль), а также хлористую соль поликсилиленполиамиона. Структурные формулы используемых для модифицирования соединений приведены в табл. 1. Модификаторы 2 и 3, содержащие радикалы бутил- и гексаметилен, не обладают ярко выраженной поверхностной активностью, но проявляют способность к комплексообразованию.

Характер адсорбции оценивали по степени нейтрализации отрицательного заряда поверхности каолинита путем контроля за изменением электрокинетического потенциала, а величину — термогравиметрическим анализом. Влияние природы модифицирующего слоя на характер течения каолиновых дисперсий изучали реологическими методами на ротационном вискозиметре «Reotest-2» (ГДР) в диапазоне градиентов скоростей сдвига от 0,8 до 1370 с⁻¹. Возможность образования соединений внедрения контролировали рентгенографически. Модифицирование каолинита проводили в присутствии ацетата аммония, способного образовывать интеркалированные соединения и увеличивать дисперсность каолинита и без него. Следует отметить, что ацетат аммония не оказал влияния на характер взаимодействия исследуемых соединений с каолинитом. Только в некоторых случаях (отмеченных ниже) ацетат аммония образовывал очень малый процент (до 1 % по отношению к общему количеству каолинита) соединений внедрения.

Как следует из рис. 1, зависимость ζ -потенциала частиц каолинита ($r=10$ мкм) от концентрации модификатора 1 имеет вид, характерный для локализованной адсорбции ПАВ с нейтрализацией заряда. В области 4—5 мг·экв/100 г минерала достигается изoeлектрическое

Таблица 1
Характеристики модификаторов

Номер модификатора	M	Модификатор
1	549	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \right] 2\text{Cl}^-$
2	286,5	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{NH}\text{C}_6\text{H}_9 \right] \text{Cl}^-$
3	543	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \right] 2\text{Cl}^-$
4	306,5	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$
5	625	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \right] 2\text{Cl}^-$
6	161,5	$\left[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \right] \text{Cl}^-$
7	25000	$\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{C}(=\text{O})\text{O}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \right]_{n=85}$
8	1200	$\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \right]_{n=3}^+$

состояние с перезарядкой поверхности от отрицательного ($\zeta = -21$ мВ) до положительного ($\zeta = 11$ мВ) значения потенциала. При малых степенях покрытия наблюдается разброс точек отрицательных значений ζ -потенциала, что может свидетельствовать о наличии в системе частиц с различными размерами и величинами потенциала; при концентрации модификатора, достаточной для полного замещения обменной емкости ($E = 4$ мг-экв/100 г), все частицы приобретают положительное значение потенциала и само изменение потенциала становится равномерным.

Интересно было исследовать изменения ζ -потенциала тонких фракций каолинита ($r=1-0,5$ мкм), для которых оно может быть более характерным. Отбор тонкой фракции производили центрифугированием образцов при 3000 об/мин и отбором неоседающих частиц. Данные по изменению ζ -потенциала частиц каолинита ($r=1-0,5$ мкм) в зависимости от концентрации модификатора 1 почти полностью повторяют первую кривую. Для этой зависимости также характерен разброс точек ζ -потенциала в области неполного замещения обменной емкости, когда в системе образуются частицы, обладающие различными значениями ζ -потенциала. Такая ситуация при модифицировании приводит к тому, что в системе наступает коагуляция частиц каолинита раньше, чем достигнуто полное замещение его обменной емкости (то есть происходит «гетерокоагуляция»). Такое явление, наблюдаемое нами ранее для монтмориллонита [4], нашло научное обоснование в работе [5]. Проанализировав кривые парных взаимодействий между частицами твердой фазы в зависимости от кинетики коагуляции и концентрации катионных полиэлектролитов, установили, что при концентрации органического модификатора меньше требуемого количества для полного замещения обменной емкости минерала в системе имеется набор частиц с различной степенью нейтрализации заряда. Образование таких ча-

стиц с различной величиной потенциала и знаком заряда, отличающихся энергией взаимодействия в сотни единиц кТ, приводит к их коагуляции, хотя поверхность модифицирована не полностью. Протекание таких процессов следует учитывать при получении модифицированных минералов.

Изменение гидрофильности каолинита при модифицировании его поверхности четвертичными солями пиридиния было прослежено по подвижности протонов воды путем измерения времени их спин-решеточной релаксации методом спин-эхо ЯМР. Как видно из рис. 2, ха-

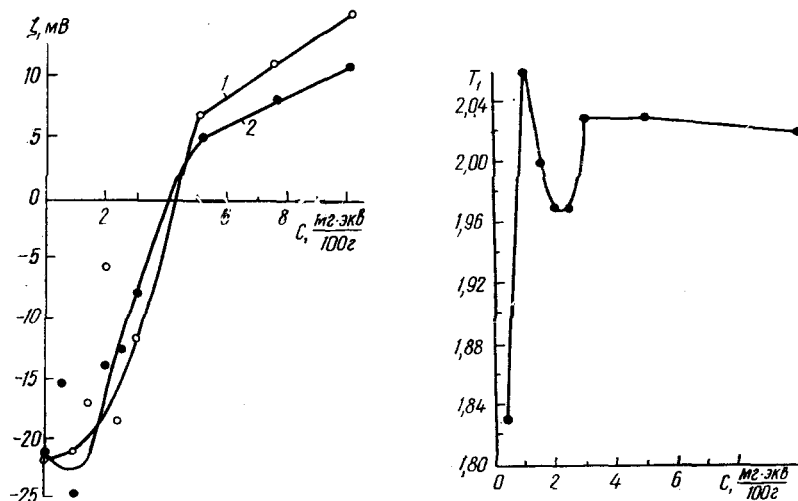


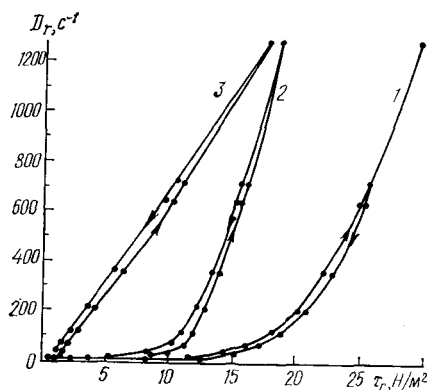
Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала глуховецкого каолинита от концентрации четвертичной пиридиниевой соли 1 для частиц каолинита размером >10 (1) и $<0,5$ мкм (2).

Рис. 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 спин-эхо ЯМР от концентрации четвертичной пиридиновой соли 1.

рактер изменения времен спин-решеточной релаксации протонов воды в зависимости от концентрации модификатора 1 антибатный в сравнении с изменением ζ -потенциала. Наиболее сильное увеличение T_1 наблюдается в области 50 %-ного модифицирования поверхности, когда пленка связанной воды вокруг частиц каолинита частично разрушена. Подвижность высвобожденных молекул воды в полостях коагулята возрастает по сравнению с подвижностью их в дисперсиях исходного каолинита. Дальнейшее модифицирование поверхности приводит к образованию полимолекулярного адсорбционного слоя, несущего большое количество гидрофильных функциональных групп, которые эффективно взаимодействуют с водой. При этом гидрофильность поверхности возрастает: теплота смачивания образца со степенью модифицирования 1,6 мг-экв/100 г изменяется в интервале 1,05—4,71 Дж/г при увеличении степени модифицирования до 3,7 мг-экв/100 г минерала. Изменение величины адсорбции ПАВ в этой области концентрации приводит к уменьшению T_1 , что свидетельствует о замедлении релаксации протонов, то есть об увеличении связи гидрофильных групп адсорбционного слоя с молекулами воды.

Модифицирование поверхности каолинита выше емкости обмена приводит к некоторому росту T_1 , сохраняя в дальнейшем неизменным его значение независимо от концентрации ПАВ, что связано, видимо, с конформационным изменением органического вещества в адсорбционном слое. Для модификаторов 2 и 3 время спин-решеточной релаксации мало зависит от концентрации соли (табл. 2). Это может свидетельствовать о слабом изменении адсорбата на поверхности каолинита. Действительно, анализ изменения ζ -потенциала в зависимости от концентрации этих модификаторов подтвердил высказанное предположение. Слабая сорбция их не приводит к перезарядке поверхности, а только к некоторому снижению ζ -потенциала (табл. 3).

Влияние строения солей пиридиния на величину адсорбции и изменение электрокинетического потенциала легко проследить по данным табл. 3. Наиболее высокой адсорбирующей способностью обладает образец 5. Для него характерно высокое значение времени спин-решеточной релаксации при влажности 60 % (см. табл. 2), что свидетельствует об изменении строения слоя связанной воды. Анализ



данных табл. 3 показывает, что соли 1 и 4 при адсорбции на каолините изменяют знак электрокинетического потенциала при пересыщении полной объемной емкости (ПОЕ=3,5 мг·эquiv/100 г). Для них область изoeлектрического состояния находится при концентрации, равной 4 мг·эquiv/100 г. Для образца 5 перезарядка происходит зна-

Рис. 3. Кривые течения 30 %-ных дисперсий каолинита в воде: 1 — исходный образец; 2 — модифицированный четвертичной пиридиниевой солью 3; 3 — стиромалем.

чительно раньше (при концентрации 2 мг·эquiv/100 г), когда обменные позиции частично перекрыты. В результате большой молекулярной массы на поверхности частиц образуются толстые адсорбционные слои, отодвигающие плоскость скольжения в глубь жидкой фазы и приводящие к значительному росту ζ -потенциала (от -30 до 51 мВ). Система приобретает высокую устойчивость.

Рентгенографические исследования показали, что в присутствии ацетата аммония и соли 5 каолинит образует соединения внедрения с межслоевым расстоянием $d_{001}=9,88$ Å, однако доля таких пакетов невелика. Введение до 2 об. % полярных соединений в толуольные дисперсии каолинита, модифицированного четвертичными солями пиридиния, приводит не к пептизации, а к коагуляции. Все поверхностные и объемные изменения в структуре минерала, естественно, будут при-

Таблица 2

Время спин-решеточной релаксации молекул воды на пиридиниевых производных глуховецкого каолинита при влажности 60 %

Образец	T_0	T_1	Образец	T_0	T_1
	мс			мс	
0	35	49,2	3	40	56,4
1	37	52,2	4	42	59,2
2	38	53,6	5	39	55,0

Таблица 3

Изменение электрокинетического потенциала каолинита и величина адсорбции при модифицировании пиридиниевыми солями

Номер модификатора	ζ		Область изoeлектрического состояния, мг·эquiv	Величина адсорбции, г/100 г
	3 мг·эquiv/100 г	6 мг·эquiv/100 г		
1	$-16,9$	15,0	4	2,31
2	$-29,3$	$-33,0$	Нет перезарядки	1,01
3	$-13,7$	$-8,1$	»	2,30
4	$-8,8$	11,6	4	1,08
5	46,2	51,6	2	3,13

водить к изменению энергии взаимодействия между частицами. Для оценки таких изменений были приняты значения предела текучести по Бингаму. Как следует из рис. 3, 30 %-ная концентрация суспензии каолинита (марки П-2), полученная в присутствии ацетата аммония, обладает слабо выраженной тиксотропией и высокой прочностью сдвига. Предел текучести по Бингаму для нее равен $18,8 \text{ Н/м}^2$ при статиче-

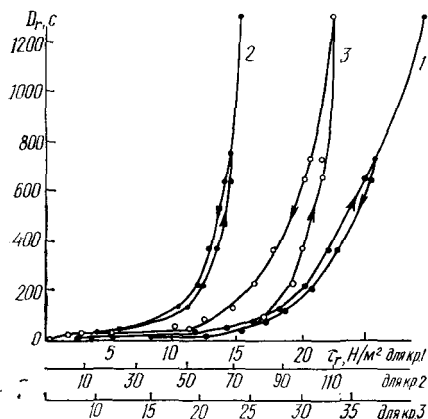


Рис. 4. Кривые течения 30 %-ных дисперсий каолинита в воде: 1 — исходный образец; 2 — модифицированный полидиметилсилополиаммоний хлоридом; 3 — триметилэтилметакрилатаммоний хлоридом.

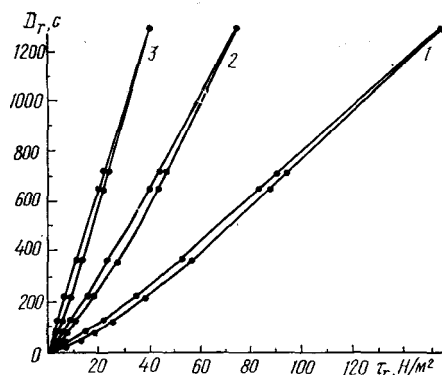


Рис. 5. Кривые течения 30 %-ных дисперсий каолинита, модифицированного хлоридом полидиметилсилополиаммина в присутствии ацетата аммония в диоктилфталате при различной температуре, °С: 1 — 25; 2 — 35; 3 — 45.

ском напряжении сдвига $P_s = 2,7 \text{ Н/м}^2$. Модифицирование каолинита солью 5 приводит к уменьшению прочности коагуляционной структуры до $13,5 \text{ Н/м}^2$, а введение стиромала — к разжижению суспензии на порядок, уменьшению статического напряжения сдвига, переводя системы из упруго-вязкого состояния в ньютоновское.

В отличие от рассмотренного ряда разжижителей для водных дисперсий каолинита такие модификаторы, как триметилэтилметакрилатаммоний и полидиметилсилополиамин (рис. 4) приводят к существенному увеличению межконтактных взаимодействий и к росту динамического предельного напряжения сдвига с 18 до 28 Н/м^2 для первого соединения и до 58 Н/м^2 для второго, а также статического напряжения сдвига от $2,0$ до $5,0 \text{ Н/м}^2$ при сохранении значительной тиксотропности системы. Данные рентгенографического анализа показали, что для этих образцов характерно наличие небольшого количества пакетов, содержащих соединения внедрения с $d_{001} = 9,88 \text{ Å}$. Однако соотношение набухших пакетов по отношению к исходным составляет менее одного процента (сравнение проводили по интенсивности пиков). Поэтому роль их в изменении тиксотропно-прочностных характеристик, видимо, несущественна. Поэтому логично считать, что при прочих равных условиях (числа набухших пакетов, дисперсности, концентрации твердой фазы) наиболее важную роль в межконтактных взаимодействиях, выражающихся величинами статического и динамического напряжения сдвига, играет природа поверхностных групп модификатора и строение граничного слоя. В случае частичного или полного разрушения гидратного покрова частиц каолинита при его модифицировании в полярной системе (в зависимости от строения модификатора) образуются коагуляционные структуры различного энергетического уровня. Наиболее сильное коагулирующее действие на каолинит в воде оказывает хлорид полидиметилсилополиаммина. Введение этого производного каолинита в ДОФ (являющегося основой многих композиционных систем) приводит к прямо противоположному действию модифицирующего слоя.

Если водные дисперсии каолина, модифицированного хлористым поликсилиленполиамином в присутствии ацетата аммония, имеют ярко выраженные тиксотропные свойства и разрушаются при высоких напряжениях сдвига, то дисперсии этой формы каолина в ДОФ проявляют свойства ньютоновских жидкостей. Их течение происходит при малом напряжении сдвига (от 1 до 3,0 Н/м²) в зависимости от температуры (рис. 5). По сравнению с исходным образцом каолинита хлористый поликсилиленполиамин понижает вязкость дисперсий в ДОФ в 1,5—2 раза. Таким образом, полиаминные модификаторы, разжижая каолиновые дисперсии в ДОФ, позволяют увеличить концентрацию наполнителя в системе.

1. Особенности реологических свойств водных дисперсий каолина, модифицированного прививкой полимерных кислот / В. А. Полушкин, А. И. Бондарев, В. В. Лапин, Б. Л. Цетлин. — Коллоид. журн., 1976, 38, № 2, с. 496—502.
2. Полушкин В. А., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. Сравнительное исследование стабилизации водных суспензий каолина методами прививки и адсорбции полимерных кислот. — Там же, 1981, 43, № 3, с. 512—517.
3. Влияние природы поверхности и дисперсности аэросила на свойства наполненных им пластиблей / Л. В. Березов, В. В. Гузев, В. В. Мозжухин, Ф. Д. Овчаренко, Н. В. Вдовенко. — Там же, 1979, 41, № 5, с. 856—863.
4. Овчаренко Ф. Д., Вдовенко Н. В., Морару В. Н. Влияние ПАВ катионного типа на лиофильность природных сорбентов. — В кн.: Тр. 7. Междунар. конгр. ПАВ. М., Внешторгиздат, 1978, т. 3, с. 857—871.
5. Исследование агрегативной устойчивости водных суспензий монтмориллонита, модифицированного солями ароматических полиаминов / З. М. Яремко, И. Г. Успенская, В. С. Кравцов, Ф. Д. Овчаренко. — Коллоид. журн., 1981, 43, № 3, с. 606—609.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,
Киев

Поступила 03.05.84

УДК 541.182

КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ ВОДОЙ И ТОЛУОЛОМ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ КЛИНОПТИЛОЛИТА

В. Я. Круглицкая, О. Г. Ломтадзе, В. А. Антонова

Исследование смачивания дисперсных минералов имеет важное значение для получения на их основе активных наполнителей полимеров. Основным условием органогидрофильности является полное смачивание частиц наполнителя в полимерных средах, обеспечивающее не только адсорбционное взаимодействие полимерных макромолекул с поверхностью частиц твердого тела, но и прочное адгезионное сцепление компонентов в наполненных полимерах, а следовательно, получение материалов с высокими физико-механическими свойствами [1, 2].

Кремнийорганические лаки являются толуольными растворами полиорганосилоксановых смол. Поэтому для их наполнения необходимо изучить кинетику смачивания наполнителя толуолом, характеризующего лиофильность их поверхности. Объектом исследования выбрали природный цеолит-клиноптилолит, который практически не набухает в воде и органических средах, и изучали влияние изменения морфологии поверхности минерала на характер смачивания толуолом и водой полученных модифицированных порошков.

Поверхностную модификацию природного цеолита проводили в шаровой мельнице, где в течение 24 ч обрабатывали 40 %-ные дисперсии клиноптилолита в 1 н. растворе NaCl, CaCl, KCl и NH₄Cl и толуольные дисперсии той же концентрации при добавлении различного количества октадециламина (от 0,025 до 2 % массы воздушно-сухого минерала). Водные дисперсии катионзамещенных форм клиноптилоли-