

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/м<sup>2</sup>) 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 пластицолов / 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 NH<sub>4</sub>Cl 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-

та после дополнительной обработки растворами соответствующих солей и отмывания от ионов хлора по общепринятой методике [3] сушили при температуре 100°. Порошки минерала с органофилизированными поверхностями получали путем удаления толуола из дисперсий.

Кинетику смачивания природного клиноптилолита и его модифицированных форм изучали методом капиллярной пропитки раствором и определяли пористость полученных дисперсных порошков [4]. На основании экспериментальных данных построены кинетические кривые зависимости  $\gamma = f(\tau)$ , где  $\gamma = V_\tau/V_0$  ( $V_0$  и  $V_\tau$  — максимальное количество поглощенной жидкости и ее содержание в зависимости от

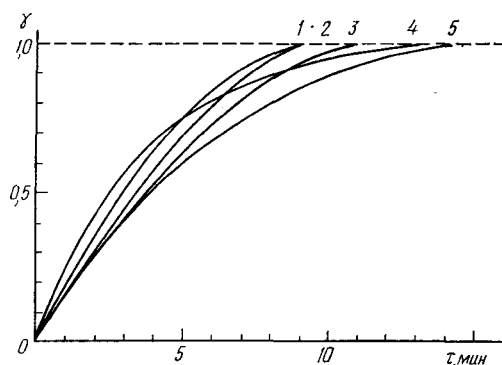


Рис. 1. Кинетические кривые смачивания катионзамещенных форм клиноптилолита толуолом: 1 — Na-; 2 — NH<sub>4</sub>-; 3 — K-; 4 — природный; 5 — Ca-замещенный минералы.

времени  $\tau$  соответственно), которые описываются уравнением  $d\gamma/d\tau = K(1-\gamma)$ , где  $K$  — коэффициент скорости поглощения жидкостей клиноптилолитом. Коэффициент скорости поглощения, характеризующий степень смачивания порошков модифицированных форм клиноптилолита толуолом и водой, рассчитывали как обратную величину значений

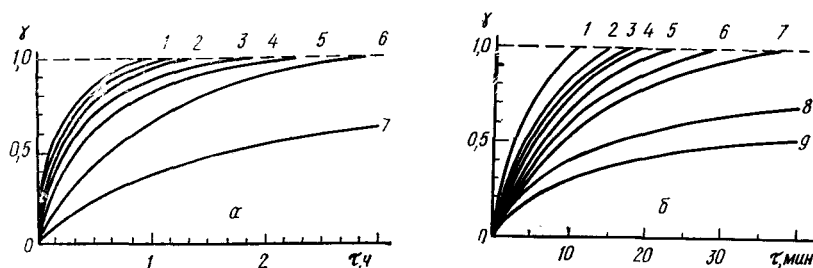


Рис. 2. Кинетические кривые смачивания клиноптилолита, модифицированного октадециламином, водой (а) и толуолом (б). а: 1 — природная форма; 2 — с содержанием на поверхности 0,025 % ОДА; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,3; 6 — 0,5; 7 — 0,7 %. б: 1 — с содержанием на поверхности 1,0 % ОДА; 2 — 0,7; 3 — 0,025; 4 — 0,1; 5 — 0,05; 6 — 0,3; 7 — 0,5; 8 — 1,5; 9 — 2,0 %.

первого статистического момента  $K=1/M^{(1)}$ , который находили путем определения площади, ограниченной кинетической кривой, осью ординат и линией  $\gamma=1$  [5].

Проведенные измерения показали зависимость скорости смачивания клиноптилолита толуолом и водой от природы обменных катионов и степени модифицирования его поверхности (рис. 1, 2). Более высокая скорость смачивания NH<sub>4</sub>-формы минерала по сравнению с другими катионообменными модификациями вызвана увеличением на поверхности минерала лиофильных центров за счет иона аммония. Расхождения в кинетике смачивания для Na-, Ca- и K-форм определены разностью их дисперсности, с увеличением которой замедляется скорость капиллярной пропитки образцов из-за стерического затруднения движения толуола в поры порошков. С увеличением дисперсности уменьшение коэффициента упаковки системы  $\phi_k$  вызвано получением термодинамически неравновесной структуры с большими энергиями взаимодействия между частицами по сравнению с энергией их седиментационного осаждения [6]. Вследствие этого в модифицированных формах клиноптилолита в зависимости от содержания на их поверх-

ности обменных катионов изменяется объемное заполнение порошками колонки прибора капиллярной пропитки. Поскольку толуол фактически не взаимодействует с клиноптилолитом, относительный объем катионзамещенных форм минерала к объему поглощенного ими толуола, можно проследить изменение объема пустот между частицами в зависимости от модификации минерала. Из табл. 1 следует, что в процессе модификации пористость увеличивается преимущественно у Na- и Ca-форм клиноптилолита.

Измерения седиментационной устойчивости катионзамещенных форм клиноптилолита подтвердили высказанное выше соображение.

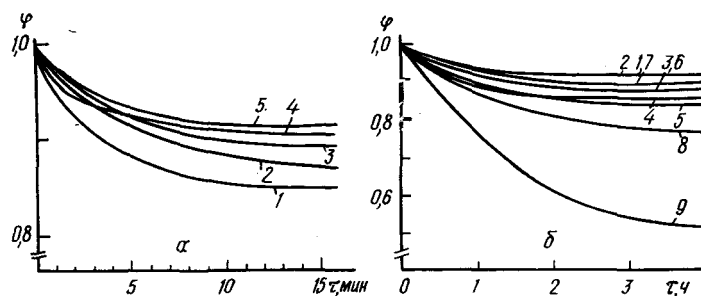


Рис. 3. Кинетические кривые седиментации толуольных дисперсий гомо-ионных форм клиноптилолита (а) и модифицированного октадециламином клиноптилолита (б). а: 1 — природный минерал; 2—5 — Ca-, NH<sub>4</sub>-, Na- и K-замещенный. б: 1 — с содержанием на поверхности 0,025 % ОДА; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,3; 5 — 0,56; 6 — 0,7; 7 — 1,0; 8 — 1,5; 9 — 2 %.

Устойчивость толуольных дисперсий гомо-ионных форм минерала оценивали по величине седиментационного объема. В градуированные пробирки с притертыми пробками наливали 20 %-ные суспензии и после интенсивного встряхивания фиксировали изменение объема столба осадка во времени  $\tau$  по перемещению границы раздела фаз. На основании экспериментальных данных строили кривые зависимости  $\varphi = f(\tau)$ .

Как следует из рис. 3, а, Na- и Ca-формы клиноптилолита дают более устойчивые толуольные дисперсии. Исходя из уравнения скорости свободного осаждения частиц [4]:  $v_c = \frac{2r^2(d-d_0)g}{9\eta}$ , где  $r$  — радиус частиц;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $d-d_0$  — разность плотности дисперсной фазы и дисперсной среды;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды, уменьшение скорости осаждения Na- и Ca-форм минерала по отноше-

Таблица 1

Пористость и коэффициенты скорости пропитки водой и толуолом природной и катионзамещенной форм клиноптилолита

Форма клиноптилолита	Пористость, %	$K \cdot 10^4, c^{-1}$	
		Вода	Толуол
Природная	62	8,15	4,73
Na	80	—	4,39
K	71	—	3,88
NH <sub>4</sub>	70	—	4,99
Ca	78	—	2,60

нию к K-, NH<sub>4</sub>- и немодифицированным формам вызвано увеличением дисперсности их частиц в процессе механоадсорбционной модификации, так как остальные составляющие, входящие в уравнение, остаются неизменными.

В целом катионообменная модификация кардинально не меняет смачивание поверхности клиноптилолита органическими соединениями.

Изменение свойств клиноптилолита и систем на его основе под влиянием обменных ионов более ощутимым может оказаться в водных дисперсиях.

Анализируя данные по кинетике смачивания клиноптилолита, модифицированного октадециламином при различных его количествах на поверхности минерала водой (рис. 2, а), можно сказать, что с увеличением степени органофилизации скорость пропитки органопоорошков падает. Это явление обусловлено, с одной стороны, увеличением количества частиц клиноптилолита в единице объема в процессе механоадсорбционной органофилизации и уменьшением гидрофильности поверхности минерала, с другой, при повышении содержания ОДА в диспергаторе. Количество ОДА выше 0,7 % от массы воздушно-сухого минерала на поверхности определяет полное прекращение доступа воды к лиофильным участкам клиноптилолита органическими радикалами.

Хорошее смачивание органоминералов толуолом наблюдается при всех степенях органофилизации поверхности клиноптилолита. Однако корреляция между степенью органофилизации и скоростью пропитки растворителем не прослеживается (рис. 2, б). Концентрационное обращение при этом вызвано механосорбционным методом приготовления органоминералов. С увеличением количества модификатора в диспергаторе протекают два процесса, противоположно влияющих на кинетику смачивания полученных модифицированных форм клиноптилолита: повышается органофильность частичек минерала из-за полноты насыщения дефектных и заряженных участков их поверхности, способствующих увеличению скорости смачивания порошков толуолом; повышается дисперсность порошков в результате снижения прочности минерала в присутствии ПАВ [7], вызывающая понижение скорости пропитки органоминерала. Наложением этих двух факторов объясняется сначала уменьшение, а потом увеличение коэффициента скорости смачивания клиноптилолита при повышении степени его органофилизации (см. табл. 2). Оптимальные условия реализуются при 1 %-ном содержании ОДА в диспергаторе. Такая степень модификации высокодисперсных порошков с полностью лиофилизированной поверхностью способствует формированию наиболее рыхлой пространственной структуры в толуольной среде [8]. Образование аналогичных структур из нижних слоев модифицированного порошка в процессе капиллярной пропитки не затрудняет поднятие столба жидкости, что и определяет максимальную скорость смачивания.

Таблица 2

Зависимость коэффициентов скорости пропитки водой и толуолом клиноптилолита, модифицированного октадециламином, от содержания модификатора на поверхности минерала

Содержание ОДА, % от массы мине- рала	$K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$		Содержание ОДА, % от массы мине- рала	$K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	
	Вода	Толуол		Вода	Толуол
0,025	8,09	2,81	0,700	1,71	3,08
0,050	7,99	2,19	1,000	—	4,49
0,100	7,24	2,54	1,500	—	0,76
0,300	4,86	1,74	2,000	—	0,40
0,500	3,10	1,48			

Резкое снижение скорости смачивания при более высоких степенях органофилизации клиноптилолита определено перенасыщением его поверхности октадециламином. В этом случае многослойная адсорбция ОДА вызывает уменьшение сил взаимодействия между частицами органоминерала. Переход в стабильное состояние и уплотнение дисперсии в нижней части колонки прибора создают препятствие дальнейшему продвижению жидкости. По данным седиментационной устойчивости

органопоорошков в толуоле (рис. 3, б), при высоких содержаниях ОДА (1,5—2,0 %) на поверхности частиц минерала повышается их способность к агрегации и рыхлая пространственная структура дисперсии модифицированного клиноптилолита переходит в стабильную коагуляционную структуру.

Высокая седиментационная устойчивость минерала с 1 %-ным содержанием ОДА на поверхности еще раз доказывает, что такая степень органофилизации клиноптилолита является оптимальной для получения на основе этого дешевого природного алюмосиликата активных наполнителей полиорганосилоксанов.

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— Киев: Наук. думка, 1967.—268 с.
2. Киргин В. А., Константинопольская М. Б., Толстая С. Н. Изучение смачиваемости твердой поверхности полимерами.— Высокомолекуляр. соединения, 1959, 1, № 7, с. 1074—1076.
3. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Алексеев О. Л. Приготовление катионзамещенных форм глинистых минералов.— Укр. хим. журн., 1968, 34, № 5, с. 526—529.
4. Круглицкий Н. Н., Паховичин С. В. Методические разработки применения ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов.— Киев: Наук. думка, 1983.—48 с.
5. Самойлов И. А. Расчеты кинетических кривых сорбции методом статистических моментов.— Журн. физ. химии, 1975, 50, № 10, с. 2640—2641.
6. Микаров А. С., Гамера А. В., Круглицкий Н. Н. Об образовании пространственных рыхлых структур.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 614—616.
7. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. Влияние среды на процессы тонкого измельчения твердых тел.— Коллоид. журн., 1960, 22, № 3, с. 365—375.
8. Ломтадзе О. Г., Круглицкая В. Я. Реологические свойства органодисперсий клиноптилолита.— В кн.: Получение и применение промывочных и тампонажных дисперсий в бурении. Киев: Наук. думка, 1984, с. 87—92.

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

Поступила 20.05.84

УДК 541.127

## ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ $PbI_2$ —ЭТАНОЛАМИН

Г. И. Гурина, В. Д. Евтушенко, О. А. Мураева, В. П. Игнатюк, В. М. Кошкин

В химии и физике твердого тела привлекает внимание новый класс элементоорганических кристаллов — интеркаляционных соединений, являющихся результатом внедрения органических молекул в межслоевые (ван-дер-ваальсовы) промежутки неорганических кристаллических матриц слоистой структуры. Начало этим работам было положено исследованиями слоистых фаз с металлической проводимостью [1, 2], а затем неметаллических матриц [3]. Интеркаляционные полупроводниковые фазы наиболее интересны в связи с возможностью двумерного упорядочения молекул в слоях, следствием чего является образование минизонного спектра электронов [3]. В работе [4] предсказана возможность образования нескольких интеркаляционных фаз в неметаллических слоистых матрицах, что создает предпосылки для получения различных минизонных структур в одной и той же системе интеркалянт — матрица, а также достаточно протяженных областей гомогенности каждого интеркаляционного соединения. Между тем последовательное изучение систем с несколькими полупроводниковыми интеркаляционными фазами не проводилось, и лишь в работе [5] указано, что в системе  $PbI_2$  — пиперидин существуют две фазы, однако фаза с большим содержанием пиперидина стабильна только в атмосфере пиперидина. Подробное исследование этих фаз и областей их существования не проводилось.