

УДК 541.64:547(315+538.141)

**ГИДРОФОБНО-ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАОЛИНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
АДСОРБИРОВАННЫХ СТИРОЛА И ИЗОПРЕНА**

Динер В. А., Полушкин В. А., Фролов М. В.

Исследованы гидрофобно-гидрофильные свойства каолина, модифицированного полимеризацией адсорбированных стирола и изопрена. В результате полимеризации на поверхности частиц наряду с полимерами обычного строения образуется небольшое количество полимеров, включающих группы OH и C=O. Гидрофобно-гидрофильные свойства модифицированных таким образом порошков определяются ориентацией полярных групп. При ориентации групп на поверхность каолина порошок обладает степенью гидрофобности, значительно превышающей гидрофобность самих полимеров-модификаторов. При ориентации полярных групп на границу раздела с внешней средой модифицированный каолин проявляет гидрофильные свойства. Определены условия, позволяющие регулировать гидрофобно-гидрофильные свойства модифицированных порошков.

В предыдущих работах опубликованы результаты исследования полимеризации стирола и изопрена, адсорбированных на каолините из газовой фазы [1, 2]. Инициирование полимеризации в этих реакциях основано на каталитической активности кислотной поверхности каолинита. В процессе полимеризации частицы каолина, сохраняя дискретность, покрываются обволакивающим слоем полимера; такие реакции, в принципе, могут быть использованы для модификации каолина — одного из самых распространенных минеральных наполнителей полимерных композиций.

В этих же работах была обнаружена специфическая особенность полимеризации стирола и изопрена, адсорбированных на каолините: наряду с полимером обычного состава образуется некоторое количество полимера, включающего гидроксильные и карбонильные группы. Можно было ожидать, что такая особенность строения полимера-модификатора должна сказаться на свойствах модифицированного порошка. В свою очередь знание свойств модифицированного каолина необходимо с целью его эффективного и целенаправленного применения для наполнения полимерных композиций. В настоящей работе и была предпринята попытка выяснения влияния молекул полимера обычного строения и молекул, содержащих группы OH и C=O, при одновременном нахождении их в модифицирующем слое на свойства модифицированного каолина.

Зачастую проблема модификации минеральных наполнителей сводится к совмещению гидрофильного порошка с гидрофобной «олеофильной» полимерной матрицей. В этом случае одним из показателей, характеризующих эффективность модификации, становится степень гидрофобности модифицированного порошка. В рамках настоящей работы изучено влияние своеобразия строения полимера-модификатора на гидрофобно-гидрофильные свойства каолина.

В качестве объектов исследования взяты образцы Al-каолина Просяновского месторождения, модифицированные 15% ПС и 15% полизопрена (ПИ) путем полимеризации на их поверхности мономеров из газовой фазы. Кроме того, исследован каолин, модифицированный 1,8% нерастворимого ПИ — микросетчатого полимера, содержащего группы OH и C=O [2]. Выбор последнего образца обусловлен тем, что такой порошок может быть использован в средах, где возможна десорбция полимера-модификатора, а следовательно, необходимо его прочное закрепление на поверхности наполнителя.

Краевые углы смачивания водой θ модифицированных порошков и полимеров-модификаторов

Подложка	θ
Немодифицированный каолин	~0
Каолин, модифицированный 15% ПС	~180
Нефракционированный ПС (пленка)	78
Первая фракция ПС (пленка)	80
Вторая фракция ПС (пленка)	65
Каолин, модифицированный 1,8% сшитого ПИ	135
Каолин, модифицированный 15% ПИ	~185
Нефракционированный ПИ (пленка)	93
Первая фракция ПИ (пленка)	97
Вторая фракция ПИ (пленка)	83

Полимерный слой каолина, модифицированного ПС, содержал 90% ПС обычного строения (первой фракции) и 10% ПС, молекулы которого содержат группы OH и C=O (второй фракции ПС). $M_n = 720$ и 730 для первой и второй фракции соответственно. Полимерный слой каолина, модифицированного ПИ, содержал 80% ПИ первой фракции и 20% – второй. Микроструктура звеньев ПИ приведена в работе [2]. $M_n = 500$ и 900 для первой и второй фракций соответственно.

Вторая фракция ПС содержала примерно одну кислородную группу в цепи. В молекулах второй фракции ПИ практически каждое мономерное звено включало кислородсодержащую группу. Сшитый ПИ содержал 70 мол.% кислородных групп.

При оценке степени гидрофобности модифицированного каолина для всех трех порошков были получены величины угла смачивания θ , близкие к 180° . Значения θ являются эффективными, поскольку при их определении не учтена шероховатость поверхности порошка. Но так как шероховатость при $\theta < 90^\circ$ способствует снижению истинного угла смачивания, а при $\theta > 90^\circ$ – его росту, такой метод определения θ вполне применим по крайней мере для качественной оценки и позволяет отличить гидрофильный порошок от гидрофобного. При нанесении капли воды на поверхность запрессованных порошков не наблюдалось ее впитывания. Вследствие высокой гидрофобности частицы модифицированного каолина практически не смачиваются водой и не диспергируются в ней даже при интенсивном перемешивании. Степень пленочной флотации [3] модифицированных порошков составила 100%.

Следует отметить, что полимеры-модификаторы (ПС и ПИ) высокой степенью гидрофобности не обладают. С модифицированных порошков были отмыты ПС и ПИ – расфракционированы на две фракции. Результаты определения θ на пленках нефракционированных полимеров, отдельных фракций и на модифицированных порошках приведены в таблице. Видно, что сами модификаторы обладают несравненно меньшей степенью гидрофобности, чем модифицированные ими порошки. Это означает, что высокую гидрофобность модифицированных порошков нельзя объяснить простым сочетанием свойств подложки и полимера-модификатора.

Здесь уместно отметить, что при модификации минеральных наполнителей полимерными веществами, как правило, ставится задача максимально приблизить свойства поверхности модифицированных частиц к свойствам полимера-модификатора. В нашем же случае показатели модифицированного порошка превысили показатели полимера-модификатора.

Очевидно, для объяснения наблюдаемого явления следует предположить, что при полимеризации стирола и изопрена на поверхности каолина реализуется некая особая ориентация молекул модификатора, характеризующаяся более высокой гидрофобностью внешней поверхности полимерного слоя. Скорее всего, особенности структуры модификатора связаны со своеобразием строения полимера-модификатора, когда часть его молекул содержит полярные группы OH и C=O.

Каолин гидрофилен, и в процессе синтеза полимерных модификаторов полярные группы должны ориентироваться на поверхность подложки. Такая ориентация наблюдается не только для тонких полимерных слоев, испытывающих адсорбционное влияние подложки, но и передается на до-

вольно удаленные от минеральной поверхности молекулы. При этом поверхность модифицирующего слоя составляют наиболее гидрофобные углеводородные фрагменты полимеров, и модифицированные частицы проявляют ярко выраженные гидрофобные свойства. Судя по всему, ориентация полярных групп вызывает определенные конформационные изменения всех молекул модифицирующего слоя. В результате таких изменений образуется конформация, при которой на границе раздела фаз модифицирующий слой — внешняя среда концентрируются наиболее гидрофобные фрагменты полимерных цепей. Поэтому гидрофобность модифицированного порошка может оказаться существенно выше гидрофобности полимера.

Можно было полагать, что изменение ориентации полярных групп, заданной в процессе полимеризации, должно повлечь за собой и изменение степени гидрофобности модифицирующего слоя. При ориентации полярных групп модификаторов на границу раздела с внешней средой поверхность полимерного слоя будет обогащаться полярными группами, и порошок должен стать в целом гидрофильным. Поскольку поверхность частиц каолина достаточно полярна и гидрофильна, для изменения ориентации полярных групп, заданной в процессе синтеза, необходимо, чтобы полярность внешней среды была выше полярности поверхности каолинита. Подвижность молекул модификатора, требующаяся для переориентации полярных групп, может быть достигнута за счет набухания или за счет повышения температуры.

Исходя из приведенных соображений были поставлены следующие опыты. В воду добавляли небольшое количество (5–10 об. %) полярной органической жидкости (метанола, этанола, ацетона и т. п.), смешивающейся с водой, в которой набухают вторые (полярные) фракции ПС и ПИ. В полученных растворах при перемешивании диспергировали модифицированный каолин. В такой среде достигался эффект диспергирования. После этого порошок отфильтровывали и тщательно сушили в вакууме при комнатной температуре. Высушенный порошок (полноту удаления жидкостей тщательно контролировали) характеризовался полным смачиванием водой. Интересно отметить, что обработка перечисленными полярными органическими жидкостями в отсутствие воды не изменяет степени гидрофобности порошков. Диспергирование в чистой воде при повышенной температуре (80–95°) также привело к гидрофилизации модифицированного порошка. Таким образом, проведенные опыты дают основание полагать, что гидрофобно-гидрофильные свойства модифицированных порошков действительно обусловливаются ориентацией молекул модификатора.

Ориентационные эффекты должны быть обратимы, и если снова вернуть исходную (заданную в процессе синтеза) ориентацию молекул, то модифицированный порошок должен опять стать гидрофобным.

Были проведены две серии опытов. В первой серии гидрофилизованный описанным выше методом каолин, модифицированный спилем ПИ, диспергировали в полярной органической жидкости и постепенно замещали ее на неполярную. После такой обработки порошок становился гидрофобным.

Во второй серии опытов изучали влияние времени и температуры пропаривания на угол смачивания водой каолина, модифицированного 15% ПС, 15% ПИ и 1,8% спилем ПИ, предварительно переведенных в гидрофильную форму. Результаты опытов приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что увеличение времени и температуры нагревания способствует росту θ на порошках вплоть до полного несмачивания. Монотонный характер изменения θ свидетельствует о постепенном изменении ориентации цепей в процессе термообработки. Наиболее быстро гидрофобизация достигается в случае каолина, модифицированного ПС, наиболее медленно — в случае каолина, модифицированного спилем ПИ. Тот факт, что для каолина, модифицированного спилем ПИ, требуется более жесткая температурная обработка, по-видимому, объясняется большими временами релаксации спилем полимера.

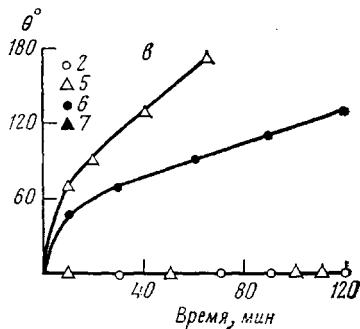
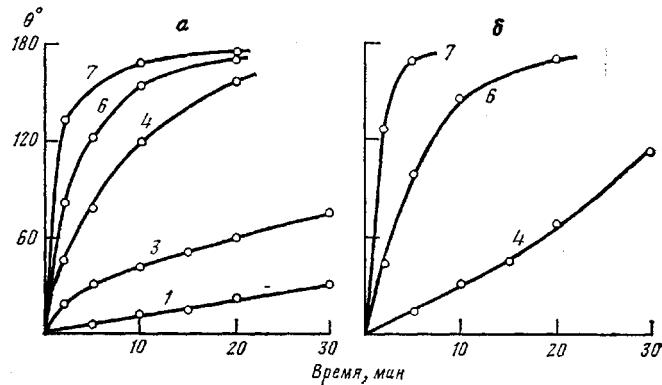


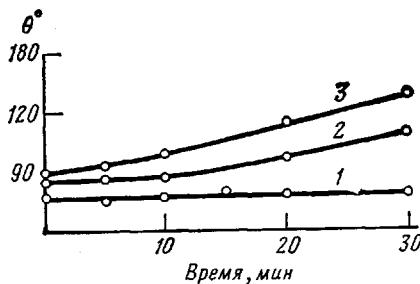
Рис. 1. Зависимость угла смачивания θ каолина, модифицированного 15% ПС (а), 15% ПИ (б) и 1,8% спирального ПИ (с), от времени термообработки при 50 (1), 75 (2), 90 (3), 100 (4), 105 (5), 120 (6) и 150° (7)

Таким образом, опыты показали справедливость высказанных соображений о влиянии ориентации полярных групп модификаторов на гидрофобно-гидрофильные свойства модифицированных порошков. При погружении порошка в воду в присутствии полярной органической жидкости, смачивающей модификатор и вызывающей его набухание, или при нагревании порошка в результате взаимодействия полярных полимерных молекул со средой происходит перестройка структуры модифицирующего слоя. Органические жидкости (или нагревание) обеспечивают подвижность цепей и способствуют этой перестройке. Полярные группы ориентируются на внешнюю среду, и порошок становится гидрофильным. Можно полагать, что эта структура является неравновесной. При нагревании она релаксирует, полярные группы ориентируются на поверхность подложки, и порошок переходит в гидрофобную форму.

Роль фракций, содержащих группы $C=O$ и OH , при регулировании гидрофобно-гидрофильных свойств модифицированного каолина дополнительно подтверждается следующими модельными опытами. С каолина, модифицированного ПС, экстрагировали полимер и фракционировали его по методике [1]. Выделенные фракции, а также нефракционированный ПС наносили (по 15% полимера) на частицы каолина из бензольного раствора «лаковым» способом. Отметим, что значение θ на этих порошках отвечает величинам θ на соответствующих пленках полимеров. Для соблюдения одинаковых экспериментальных условий порошки диспергирували в воде в присутствии этанола и затем сушили. Результаты влияния термообработки на значение θ порошков представлены на рис. 2.

Из приведенных данных следует, что нагревание каолина, модифицированного первой фракцией ПС, имеющей обычное строение, практически не влияет на величину θ . В то же время термообработка каолина, модифицированного нефракционированным ПС и второй фракцией ПС, сопровождается ростом степени гидрофобности порошка. Учитывая эти результаты, можно полагать, что гидрофобно-гидрофильные переходы модифицированных порошков действительно связаны с наличием в модифицирующем слое полимерных молекул, включающих полярные группы. Скорость изменения θ и его абсолютное значение в порошках, покрытых ПС лако-

Рис. 2. Зависимость угла смачивания θ образцов каолина, раздельно модифицированных «лаковым» способом первой (1) и второй фракций ПС (2), а также нефракционированным ПС (3), от времени термообработки при 100°. Содержание полимера 15% от веса порошка



вым способом, существенно ниже, чем в случае каолина, модифициированного ПС непосредственно в процессе полимеризации. Очевидно, это различие связано с неравномерностью покрытия частиц полимером из раствора. Таким образом, проявляется преимущество методов модификации минеральных порошков, основанных на полимеризации непосредственно на их поверхности.

Описанное в настоящей работе явление может быть использовано в технологии композиционных материалов, когда из гидрофильной среды осуществляется формирование гидрофобных наполненных систем (например, гидрофобной бумаги). При полимеризации стирола и изопрена на поверхности каолина мы столкнулись с образованием благоприятного сочетания молекул модификатора различной природы, позволившим регулировать гидрофобно-гидрофильные свойства модифицированного порошка. По-видимому, эти результаты можно использовать для определения направленного пути модификации минеральных наполнителей.

Авторы признательны Б. Л. Цетлину за постоянное внимание и интерес к работе и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полушкин В. А., Динер В. А., Локуциевский В. А., Хан И. Г. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 420.
2. Полушкин В. А., Динер В. А., Зеленер З. Ф., Локуциевский В. А., Якутин В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с.
3. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивания. М.: Химия, 1974, с. 372.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
24.III.1983

HYDROPHOBIC-HYDROPHILIC PROPERTIES OF KAOLIN MODIFIED BY POLYMERIZATION OF ADSORBED STYRENE AND ISOPRENE

Diner V. A., Polushkin V. A., Frolov M. V.

Summary

Hydrophobic-hydrophilic properties of kaolin modified by polymerization of adsorbed styrene and isoprene have been studied. As a result of polymerization on the surface of particles besides polymers of usual structure some amount of polymers including OH and C=O groups is formed. Hydrophobic-hydrophilic properties of powders modified by this way depend on orientation of polar groups. Orientation of groups onto kaolin surface results in the degree of hydrophobia of the powder essentially exceeding hydrophobia of polymers-modifiers themselves. If polar groups are oriented onto interface, modified kaolin has the hydrophilic properties. The conditions permitting to regulate the hydrophobic-hydrophilic properties of modified powders are determined.