

УДК 541.18.053+543.42

Механическая активация смесей каолинита и полимера*

И. А. ВОРСИНА¹, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА¹, Т. А. УДАЛОВА¹, С. А. ВОСМЕРИКОВ¹, В. А. СТРУК², Е. В. ОВЧИННИКОВ², Н. З. ЛЯХОВ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: grig@solid.nsk.ru

²Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, Гродно 230023 (Беларусь)

Аннотация

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа исследованы продукты процесса совместной механической активации каолинита с полимерами (севиленом, поли-N-винилпирролидоном и полиамидом ПА-6) в высокоэнергетической шаровой мельнице. Установлено, что при определенном содержании полимеров в исходной смеси происходит механохимическое взаимодействие каолинита с полимером и образование химической связи между ними.

Ключевые слова: механическая активация, механохимическое взаимодействие, активные центры кислотного и основного характера

ВВЕДЕНИЕ

Проблема механохимического взаимодействия органических веществ с поверхностью неорганических веществ, например, в процессе совместной механической активации смесей полимер-модификатор, интересна не только с точки зрения поверхностной химии. Важна и практическая сторона данной проблемы, особенно, когда речь идет о формировании полимерных композитов различного функционального назначения. Действительно, в процессе совместной механической активации смесей полимер – модификатор происходит адгезия полимера к частицам модификатора, образуются физические (адсорбционные) и химические связи между компонентами смеси. Адсорбция полимера зависит от физико-химических свойств поверхности модификатора, а интенсивность физико-химического взаимодействия – от наличия функциональ-

ных групп в макромолекуле полимера и подвижности их неспаренных электронов.

Ранее нами было установлено, что в процессе совместной механической активации смесей каолинита с органическими и неорганическими кислотами [1–4], а также с высшими спиртами и гидроксикислотами [5] протекает твердофазная механохимическая реакция нейтрализации гидроксогрупп каолинита (основные активные центры) протонами кислот или спирта. В результате образуются прочные химические связи между компонентами исходной смеси. ИК-спектр продукта реакции соответствует ИК-спектру соли органической или неорганической кислоты. В случае спирта образуется механокомпозит, в котором поверхностные ионы металла силиката химически связаны с алкилом через кислородный мостик, т. е. образуется связь такого же типа, как у алкоголята.

Цель данной работы – исследование механохимического взаимодействия ряда органических полимеров с поверхностью слоистого силиката – каолинита в процессе их совместной механической активации.

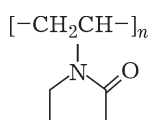
* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались слоистый силикат – каолинит $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ – с чешуйчатой формой частиц и полимеры:

Севилен 113 (этиленвинилацетат) – сополимер этилена с винилацетатом, структурная формула $[-CH_2-CH_2]_n-[-CH_2-CH(O-CO-CH_3)]_m-$;

Поли-N-винилпирролидон (ПВП) – карбоцепной линейный полимер, гигроскопичный, рентгеноаморфный, структурная формула



Полиамид ПА 6, структурная формула $(-NH-[CH_2]_5-CO-)_n-$, степень кристалличности 40–70 %; макромолекулы полимера связаны между собой водородными связями, водород амидной группы способен замещаться на алкильный и другие радикалы.

ИК-спектры поглощения (ИКС) регистрировали на спектрометрах Tensor-27 и Specord-75 IR. Образцы к съемке спектров готовили по стандартной методике. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D-8 Advance Bruker (CuK_α -излучение). Механическую активацию (МА) проводили в шаровой мельнице планетарного типа с водяным охлаждением марки АГО-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механическая активация исходных веществ

Ранее [6] нами установлено, что МА каолинита в энергонапряженной мельнице в течение первых 20 с приводит к разрыву водородных связей, скрепляющих слои в пакетах. В результате нарушаются связи в тетра- и октаэдрических сетках слоя, а на поверхности силиката образуются активные центры кислотного и основного характера [7].

Анализ ИКС и данных РФА для полимеров севилен, ПВП и ПА-6 после МА в течение $\tau_a = 3-5$ мин [8] показал, что существенных нарушений в структурах полимеров не происходит.

Механическая активация смесей каолинита с полимерами

Каолинит + севилен. Межмолекулярное взаимодействие севилен с $nano-SiO_2$ происходит очень активно, в течение первых 10 с [8]. Однако в случае смесей севилен с каолинитом, как это следует из ИКС (рис. 1, а, кривые 1–3 и 5, 6), только после 4 мин совместной активации, независимо от содержания полимера в смеси, в ИКС образца у полосы валентных колебаний карбонильных групп $\nu C=O$ 1745 см^{-1} появляется второй максимум 1700 см^{-1} , который соответствует колебаниям связанных групп $C=O$, $\nu_{св} C=O$. Следовательно, только после активации смеси каолинита с севиленом в течение 4 мин происходят определенные нарушения в структуре каолинита и на его поверхности образуются активные центры [7], необходимые для межмолекулярного взаимодействия силиката с полимером. Действительно, на ИКС смесей, активированных в течение 4 мин, наблюдается уменьшение интенсивностей полос $\nu_{ас}$ и ν_s тетраэдров кремнекислородного каркаса (области $1150-1050$ и $700-650\text{ см}^{-1}$ соответственно) [9]. Заметно уменьшается интенсивность полос, принадлежащих валентным и деформационным колебаниям гидроксогрупп ν , δ (ОН) и, в первую очередь, наружных гидроксильных (полосы с максимумами 3670 , 3655 и 940 см^{-1} соответственно), т. е. структурных гидроксильных на поверхности микрокристаллов, включая ОН-группы как на разрушенных краях, так и на поверхности октаэдрического слоя [9]. Изменения параметров полос колебаний ν , δ связей Si–O– (область $1050-1000\text{ см}^{-1}$) и полос с максимумами 465 и 425 см^{-1} , а также ν , δ Si–O–Al и Si–O–(Al) (область $800-700\text{ см}^{-1}$) и полосы с максимумом 535 см^{-1} (см. рис. 1, а, кривые 1, 2, 4) не столь существенны.

С увеличением времени активации интенсивность полосы $\nu_{св} C=O$ постепенно возрастает. После 10 мин МА интенсивности полос $\nu C=O$ и $\nu_{св} C=O$ становятся одинаковыми. При этом полосы, соответствующие колебаниям кремнекислородного каркаса (области $1150-1050$ и $700-650\text{ см}^{-1}$), размываются. Однако

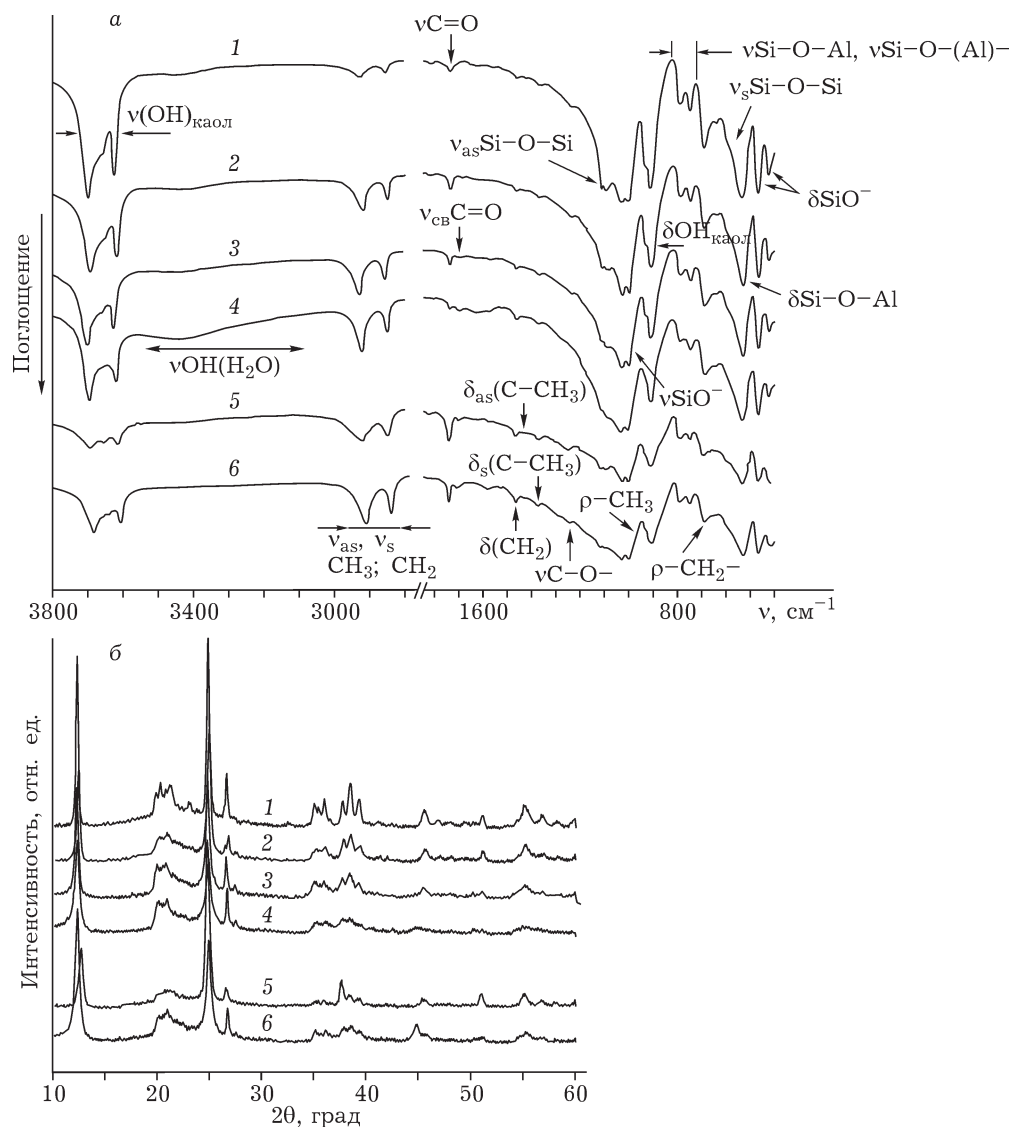


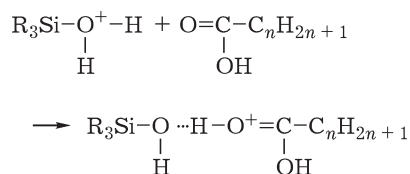
Рис. 1. ИКС (а) и дифрактограммы (б) смесей каолинита с севиленом до (1, 5) и после МА в течение 1 (2), 4 (3, 6) и 10 мин (4). Содержание полимера в смеси, %: 10 (1-4) и 30 (5, 6).

полосы колебаний ν , δ связей Si-O^- , Si-O-Al и Si-O-(Al) , а также полосы ν , δ (OH) внутри плоскостных и внутренних гидроксогрупп каолинита с максимумами 3695 , 3620 и 910 см^{-1} сохраняются (см. рис. 1, а, кривая 4).

Из анализа данных РФА (см. рис. 1, б, кривые 1, б) также следует, что в присутствии севилена разрушение структуры каолинита замедляется. На дифрактограммах смесей, активированных в течение 4–10 мин, все основные рефлексы силиката сохраняются, уменьшается лишь их интенсивность, рефлексы уширяются.

Полученные данные позволяют предположить следующее. Каолинит взаимодействует с севиленом в процессе совместной механи-

ческой активации за счет неподеленной пары электронов кислорода карбоксильных групп севилена [11] и сильных кислотных центров каолинита [7] $-\text{[Si-OH}_2\text{]}^+$, образующихся на его поверхности в процессе МА вследствие протонирования силанольных групп $[\text{Si-OH}]$ силиката. Подобное взаимодействие рассматривалось авторами [12] при исследовании адсорбции каолинитом полярных органических веществ:



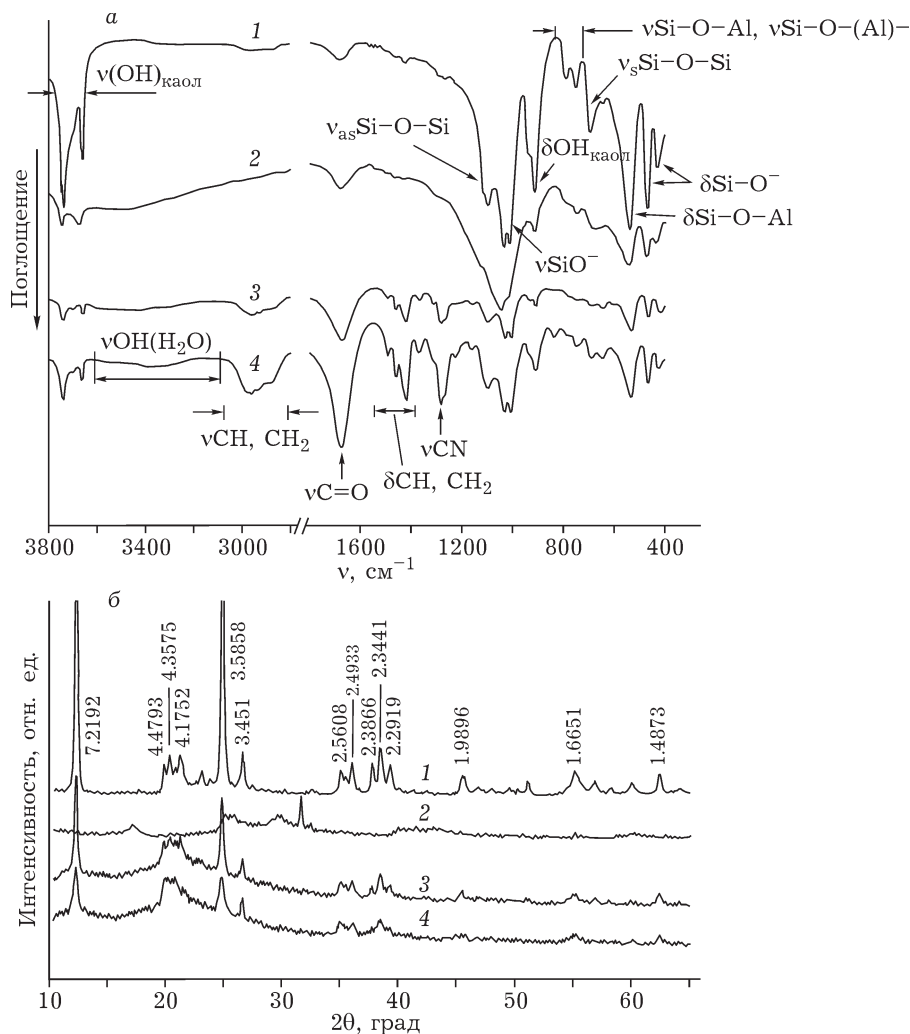


Рис. 2. ИКС (а) и дифрактограммы (б) смесей каолинита с поли-*N*-винилпирролидоном до (1, 3) и после МА в течение 4 мин (2, 4). Содержание полимера в смеси, %: 5 (1, 2) и 80 (3, 4).

Каолинит + поли-*N*-винилпирролидон.

В процессе исследования совместной МА каолинита с севиленом по данным ИКС установлено, что при содержании полимера в смеси 10 % не весь полимер химически связывается с силикатом. Возможно, это обусловлено недостаточным количеством активных центров кислотного характера каолинита, образующихся на его поверхности в процессе совместной МА с севиленом. В этой связи совместную МА каолинита с ПВП проводили при содержании полимера в смеси, равном 5 %. В этом случае ИКС активированных смесей ПВП + каолинит не содержит полосы, принадлежащей характеристическим колебаниям карбоксильных групп исходного полимера $\nu \text{C}=\text{O}$ 1675 см^{-1} . Вместо нее появляется по-

лоса несколько асимметричная $\nu_{\text{св}} \text{C}=\text{O}$ 1660 см^{-1} ($\tau_{\text{а}} = 4$ мин). Кроме того, исчезают характеристические полосы $\nu_{\text{ас}}$ и $\nu_{\text{с}}$ колебаний связей Si-O-Si ($1115, 1110, 685 \text{ см}^{-1}$), Si-O-(Al) дублет ($795, 790 \text{ см}^{-1}$) и Si-O-Al (755 см^{-1}). Резко уменьшается интенсивность полос валентных и деформационных колебаний OH-групп, и в первую очередь, наружных гидроксильных с максимумами $3670, 3655$ и 940 см^{-1} [9] (рис. 2, а, кривые 1, 2). На дифрактограмме образца, активированного в течение 4 мин, рефлексов, принадлежащих каолиниту, практически нет, появляется ряд новых рефлексов в области $2\theta = 15\text{--}47^\circ$, наиболее четкий – при $2\theta = 31.6^\circ$ (см. рис. 2, б, кривая 2).

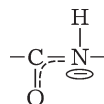
Полученные данные свидетельствуют о большем разрушении структуры каолинита

при МА в смеси с ПВП, нежели в смеси с севиленом. Это может быть связано с меньшим (в два раза) содержанием полимера в смеси, а полимер, как правило, препятствует разрушению структуры слоистых силикатов, создавая “мягкие” условия механической активации [13]. С другой стороны, по-видимому, сказывается различие в физико-механических свойствах полимеров (твердость, вязкость и др.). В результате активации на поверхности каолинита образуются кислотные центры и некоторое количество основных центров [7]. Взаимодействие каолинита с ПВП подобно взаимодействию каолинита с севиленом. Кроме того, возможна взаимная нейтрализация активных центров кислотного и основного характера каолинита при активации смесей каолинита как с ПВП, так и с севиленом. На это указывает появление в спектрах активированных смесей валентных колебаний воды ν OH (H_2O) с максимумом ~ 3430 cm^{-1} (см. рис. 1, кривые 2, 4 и рис. 2, кривые 2 и 4).

Сравнивая ИКС систем каолинит + севилен и каолинит + ПВП после активации, можно предположить, что в смесях с севиленом образуются более прочные водородные связи, чем в смесях каолинита с ПВП: $\Delta\nu C=O$ для севилена составляет 55 cm^{-1} , для ПВП – 15 cm^{-1} (см. рис. 1, а, кривая 2 и рис. 2, а, кривая 2). Это связано с тем, что карбонильные группы ПВП находятся в гетероциклах полимера, вследствие чего способность к реакциям с участием неподеленной электронной пары атомов кислорода карбонильных групп ослаблена по сравнению с севиленом.

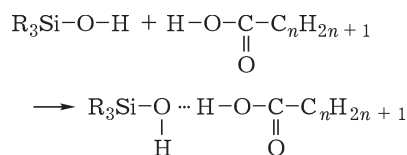
С увеличением концентрации ПВП в смеси с каолинитом механохимическое взаимодействие компонентов заметно ослабевает. Так, при содержании полимера в 80 % существенных изменений полос каолинита в областях 3800–3600, 1300–400 cm^{-1} и ПВП в области 1700–1300 cm^{-1} не наблюдается (см. рис. 2, а, кривая 4). Полимер тормозит разрушение кристаллической структуры силиката [13].

Каолинит + полиамид ПА-6. Механохимическое взаимодействие каолинита с полиамидом ПА-6 отличается от взаимодействия каолинита с севиленом и ПВП, что связано с мезомерным эффектом в амидной группе полимера:

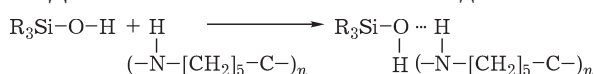


Действительно, в ИКС смеси каолинит + полиамид (30 %) после МА в течение 4 мин (рис. 3, а, кривые 1, 2), как и в случае МА чистого каолинита [6], уменьшается интенсивность полос ν , δ (OH) и в первую очередь наружных гидроксидов с максимумами 3670, 3655 и 940 cm^{-1} , а также ν , δ Si–O–Al, Si–O–(Al) в области 850–780 cm^{-1} и с максимумом 545 cm^{-1} . Практически исчезают полосы ν_{as} и ν_s Si–O–Si валентных колебаний тетраэдров кремнекислородного каркаса, область 1150–1050 cm^{-1} и с максимумом 685 cm^{-1} . Как и в случае МА чистого каолинита, изменяются параметры полос колебаний ν , δ связей Si–O (область 1050–1000 cm^{-1}) и с максимумами 465 и 425 cm^{-1} . Одновременно уменьшается интенсивность полос ν , δ (NH), их максимумы, соответственно, смещаются: 3300 \rightarrow 3320 cm^{-1} и 1540 \rightarrow 1550 cm^{-1} .

На дифрактограмме (см. рис. 3, б, кривая 2) активированной смеси основные рефлексы каолинита сохраняются, но резко уменьшается их интенсивность. Рефлексы полиамида накладываются на серию рефлексов каолинита $2\theta = 20\text{--}25^\circ$. Эти данные свидетельствуют о разупорядочении структуры каолинита вследствие разрыва связей (Al)–OH и соответственно о нарушениях связей в окта- и тетраэдрических сетках слоя. Вследствие нарушений в структуре силиката на его поверхности образуются активные центры кислотного и основного характера [7]. Мы полагаем, что основные центры каолинита механохимически взаимодействуют с кислотными центрами полиамида. Можно также предположить, что это взаимодействие происходит по схеме, предложенной авторами [12], для адсорбции полярных органических молекул на каолините:



Для смеси каолинита с полиамидом:



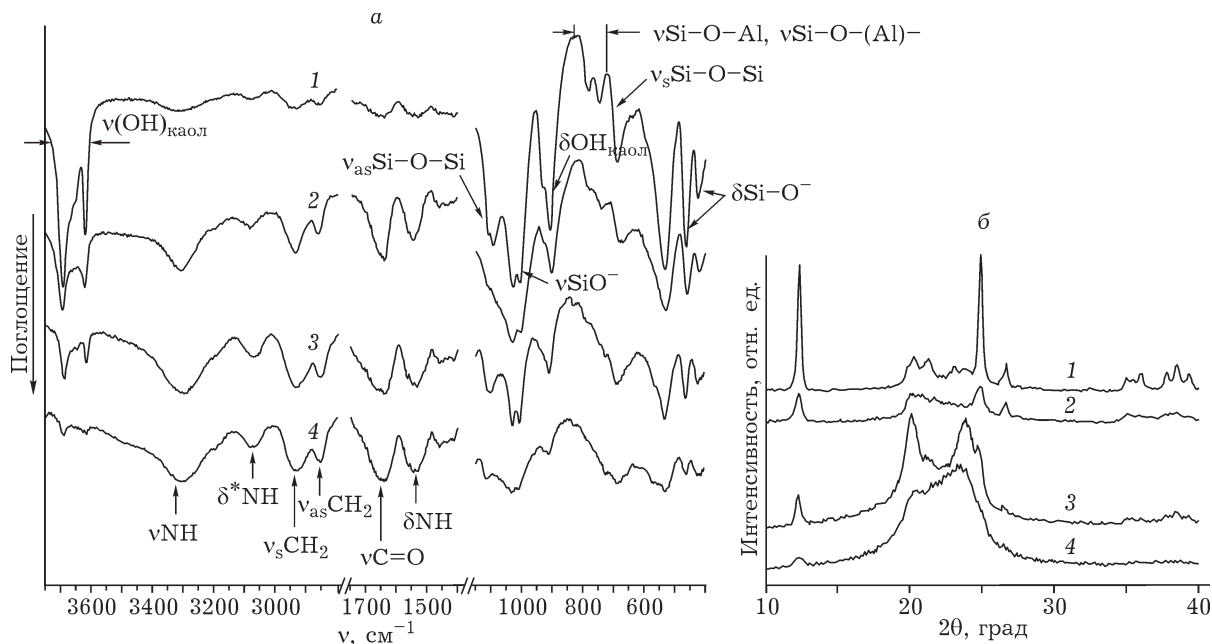


Рис. 3. ИКС (а) и дифрактограммы (б) смесей каолинита с полиамидом ПА 6 до (1, 3) и после МА в течение 4 мин (2, 4). Содержание полимера в смеси, %: 30 (1, 2) и 80 (3, 4).

Такое схематичное представление механохимического взаимодействия в указанной системе хорошо согласуется с данными ИКС.

При увеличении содержания полиамида в смеси более 50 % картина изменений полос каолинита в ИКС после МА в течение 4 мин становится совершенно иной. Полосы, соответствующие колебаниям ν_{as} и ν_s связей Si-O-Si тетраэдров кремнекислородного каркаса ($1150-1050\text{ см}^{-1}$ и с максимумом 685 см^{-1}), не исчезают; лишь уменьшается интенсивность и уширяются все полосы каолинита. Не наблюдается смещения полос полимера, как и появления новых полос (см. рис. 3, а, кривая 4). На дифрактограмме такого образца (см. рис. 3, б, кривая 4) имеются очень слабые, едва заметные рефлексы от базальных плоскостей каолинита. Рефлексы полиамида уширяются, что свидетельствует о нарушениях структуры полимера. Эти данные позволяют предположить, что с увеличением содержания полимера в смеси происходит постепенная аморфизация каолинита. Разрушение структуры силиката в присутствии полимера замедляется, что следует из сравнительного анализа ИКС данной смеси (см. рис. 3, кривая 4) и чистого каолинита, активированного в течение 1 мин [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в процессе механической активации каолинита с севиленом и поли-N-винилпирролидоном при их содержании в смеси менее 10 % осуществляется механохимическое взаимодействие силиката с полимером за счет неподеленной пары электронов полимера и активных центров кислотного характера на поверхности каолинита.

В механохимическом взаимодействии каолинита с полиамидом ПА 6 (содержание полимера $\leq 30\%$) принимают участие основные активные центры на поверхности каолинита и кислотные центры полиамида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Григорьева Т. Ф., Ворсина И. А., Барина А. П., Болдырев В. В. // Докл. РАН. 1995. Т. 341, № 1. С. 66–68.
- 2 Григорьева Т. Ф., Ворсина И. А., Барина А. П., Болдырев В. В. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32, № 2. С. 66–68.
- 3 Grigorieva T. F., Vorsina I. A., Barinova A. P., Boldyrev V. V. // J. Mater. Synth. and Proc. 1996. Vol. 4, No. 5. P. 299–305.
- 4 Ворсина И. А., Барина А. П., Ляхов Н. З. // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 3. С. 303–311.
- 5 Григорьева Т. Ф., Ворсина И. А., Барина А. П., Ляхов Н. З. // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 3. С. 139–146.

- 6 Григорьева Т. Ф., Ворсина И. А., Барина А. П., Ляхов Н. З. // ЖНХ. 1996. Т. 32, № 1. С. 84–88.
- 7 Ikekawa A., Nayaakawa S. // Сиб. хим. журн. 1991. Вып. 5. С. 19–24.
- 8 Ворсина И. А., Григорьева Т. Ф., Удалова Т. А., Восмерилов С. А., Струк В. А., Овчинников Е. В., Ляхов Н. З. // ЖПС. 2014. Т. 81, № 2 (в печати).
- 9 Farmer V. C. The Infrared Spectra of Minerals. Leipzig: Mineralogical Society, 1974. 539 p.
- 10 Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М: Изд-во МГУ, 1977. С. 51–76.
- 11 Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М: Химия, 1978. С. 13–47.
- 12 Yariv S., Cross H. Organo-Clay Complexes and Interaction. NY-Basel: Marcel Dekker Inc., 1989. P. 34–101.
- 13 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.