

УДК 541.64: 532.77

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛАТА И МЕТАКРИЛАТА ГУАНИДИНА С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ**Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусов И.В., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К.***Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, e-mail: sveta_daova@mail.ru*

Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие гуанидинсодержащих мономеров – акрилат- и метакрилатгуанидина с различными катионзамещенными образцами монтмориллонита. В ИК-спектрах акрилата и метакрилата гуанидина, сорбированных Na- и Ca-формой монтмориллонита продемонстрированы отличия, обусловленные влиянием обменных катионов на прочность и механизм связи органических молекул с поверхностью минерала. Показано, что часть молекул гуанидинсодержащих солей вступает в специфическое взаимодействие с обменными катионами минерала и одновременно образует водородные связи с поверхностными атомами кислорода или соседними атомами адсорбата.

Ключевые слова: метакрилат гуанидина, акрилат гуанидина, Na⁺-монтмориллонит, Ca⁺-монтмориллонит, органомодифицированный монтмориллонит, ИК-спектроскопия

SPECTRAL RESEARCH OF INTERACTION ACRYLATE AND GUANIDINE METHACRYLATE WITH MONTMORILLONITE**Khashirova S.Y., Beslaneeva Z.L., Musov I.V., Musaev Y.I., Mikitaev A.K.***Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, e-mail: sveta_daova@mail.ru*

The interaction between guanidine-containing salts (guanidine acrylates and metacrylates) and various samples of montmorillonite with replaced cations has been studied by means of IR-spectroscopy. The observed in IR spectra of guanidine acrylates and metacrylates modified with the Na- and Ca-type of montmorillonite are the distinctions caused by the influence of exchange cations on hardness and mechanism of bonding of organic molecules to the surface of mineral. It is shown that the part of molecules of guanidine-containing salts enters the specific interaction with minerals' exchange cations and simultaneously forms hydrogen links to the surface atoms of oxygen or neighboring atoms of adsorbate.

Keywords: guanidine methacrylate, guanidine acrylate, Na⁺-montmorillonite, Ca⁺-montmorillonite, organomodified montmorillonite, IR-spectroscopy

Из всего многообразия существующих в природе слоистых силикатов наиболее перспективной является монтмориллонитовая глина, способная в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и диаметром 20–250 нм. Интеркаляция в неорганические слои монтмориллонита органических соединений – превосходный путь конструирования новых органо-неорганических наноансамблей с оригинальной структурой [1–4]. Органически-модифицированные слоистые силикаты являются перспективными нанонаполнителями, которые улучшают механические свойства ряда полимеров, в которых они были диспергированы. Многочисленные исследования подчеркивают уникальные комбинации физико-механических и термических свойств этих материалов уже при низком содержании (обычно менее 5% масс.) органоглины [5]. Поэтому важнейшей задачей при получении полимерных нанокомпозитов, образующихся за интеркаляцией полимерных цепей в межслоевые пространства слоистого силиката, является создание органофильных слоев в межслоевых пространствах глины. Для модифицирования глины обычно используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые предварительно адсорбируют на поверхности глины.

Известно относительно немного работ, посвященных формированию слоев модификаторов в межплоскостных пространствах глины и изучению их структуры [6–9].

В этой связи повышается роль изучения механизма взаимодействия органомодификаторов с поверхностью слоистых силикатов.

В настоящей работе впервые изучены особенности органомодификации базальных поверхностей Ca- и Na-форм монтмориллонита акрилатом и метакрилатом гуанидина.

Для решения поставленных задач был использован метод инфракрасной спектроскопии. Он является одним из самых информативных оптических методов исследования твердых тел, а в случае слоистых силикатов – одним из самых универсальных, так как позволяет непосредственно фиксировать колебания элементов структуры и поверхностных групп атомов, а также наблюдать изменение химических связей в процессе адсорбции реагентов.

Ca- и Na-форму монтмориллонита готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика) по методике [10]. Акрилат- и метакрилат гуанидина (АГ и МАГ) получены по методике, приведенной в работе [11]. Для получения органоглины в водную суспензию бентонита добавляли органиче-

ские соли в количестве 10% от массы сухой глины и перемешивали 4 часа. Осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре. ИК-спектры

снимали на спектрофотометре SPECORD M82. Образцы для ИК-спектров готовили в виде таблеток с KBr. На рис. 1 приведен спектр Ca-формы монтмориллонита (Ca-ММТ).

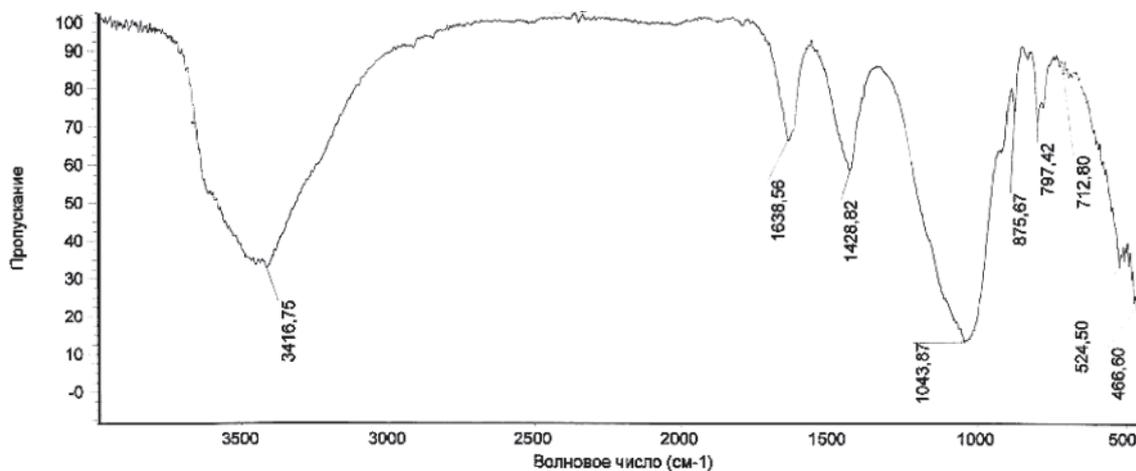


Рис. 1. ИК-спектр Ca-формы монтмориллонита месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика)

Расшифровка приведенного спектра показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Выраженная широкая полоса при 1040 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полосы 467 и 524 см⁻¹ – деформационным колебаниям связей Me–O. Полоса в интервале

797 см⁻¹ отвечает Si–O–Si колебаниям колец из SiO₄ тетраэдров. Полосы поглощения в области 712 и 1429 см⁻¹ связаны с примесью кальцита. Интенсивная, растянутая полоса в интервале 3100–3500 и полоса 1638 см⁻¹ относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды.

На рис. 2 и 3 приведены ИК-спектры Ca-монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина.

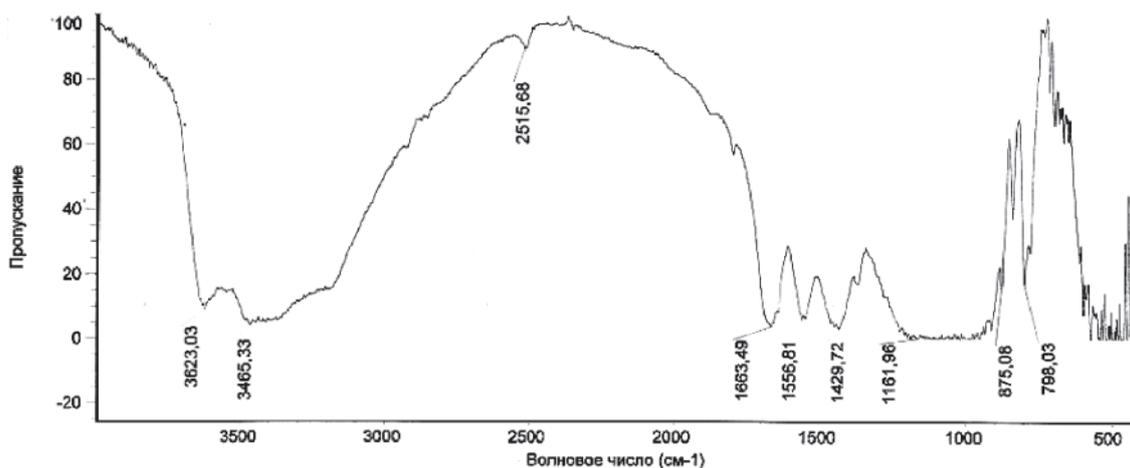


Рис. 2. ИК-спектр Ca-формы монтмориллонита, модифицированной акрилатом гуанидина

Наиболее характерным признаком взаимодействия акрилата и метакрилата гуанидина с базальными поверхностями монтмориллонита можно считать появление в спектрах

максимумов 1556 см⁻¹ для АГ и 1543 см⁻¹ для МАГ, соответствующих ионизованному координационно-связанному карбоксилу. Отметим, что указанные максимумы проявля-

ются в спектре АГ при 1523 см^{-1} , а в спектре МАГ при 1528 см^{-1} , т.е. степень делокализации в узле $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ при взаимодействии с монтмориллонитом снижается. Эти данные позволяют утверждать, что акрилат гуанидина координационно связан с обменными катионами. Образование водородной связи

между атомами азота гуанидиновой группы и протонами межпакетной воды подтверждается наличием в ИК-спектре отчетливого максимума 1663 см^{-1} и появление полосы 3620 см^{-1} , связанной с OH -колебаниями молекул адсорбированной воды, участвующих в водородных связях.

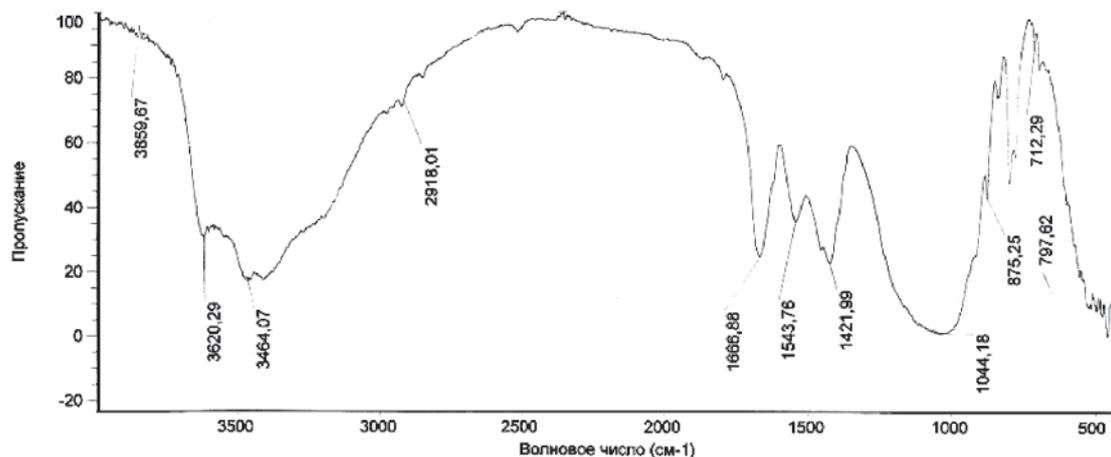


Рис. 3. ИК-спектр Са-формы монтмориллонита, модифицированной метакрилатом гуанидина

Поглощение 2918 см^{-1} связано с асимметричными и симметричными валентными CH -колебаниями. Наблюдается также значительное уширение и смещение полосы 1040 до 1160 см^{-1} , что связано, по-видимому, с образованием относительно прочных координационных связей АГ и МАГ с активными функциональными центрами базальных поверхностей монтмориллонита $\text{Si}-\text{O}^-$ и $\text{Si}-\text{OH}$.

Благоприятное условие для участия аминогрупп АГ и МАГ в одновременном взаимодействии с обменными катионами и поверхностными атомами кислорода создает также плоская ориентация молекул акрилата и метакрилата гуанидина в межслоевых галереях минерала, что было показано нами ра-

нее методом сканирующей электронной микроскопии.

В спектре Са-ММТ – МАГ относительная интенсивность полосы 1668 см^{-1} повышена по сравнению с максимумом в спектре Са-ММТ – АГ. Следовательно, акрилат гуанидина вытесняет из Са-ММТ большее количество воды по сравнению с МАГ. Это является важным при конструировании наносамблей с различным содержанием H_2O .

При переходе к Na-форме монтмориллонита (рис. 4) наблюдается сдвиг полосы, соответствующей ионизованному координационно-связанному карбоксилу АГ и МАГ на $7-9\text{ см}^{-1}$ в сторону более низких частот по сравнению с Са-формой, указывая на уменьшение прочности связи их молекул с поверхностью минерала.

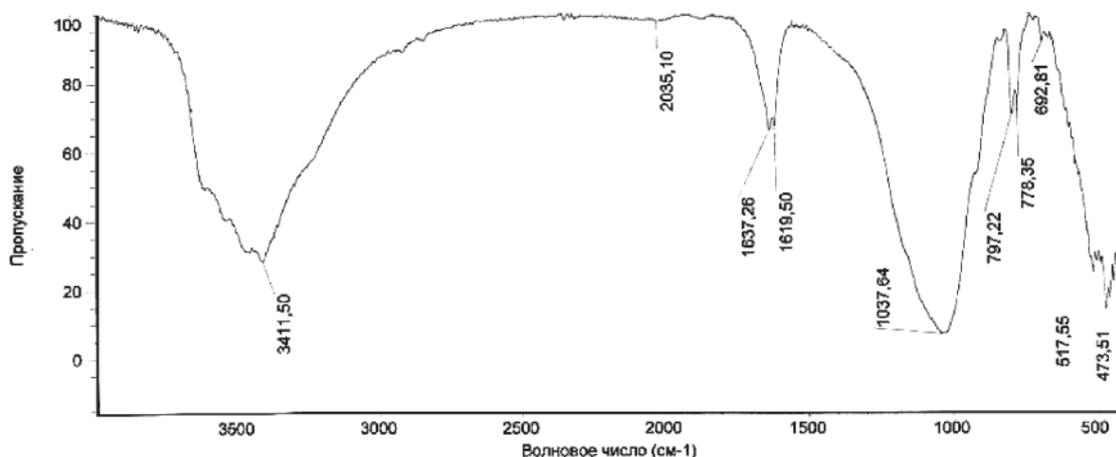


Рис. 4. ИК-спектр Na-формы монтмориллонита

Так, в спектрах Na-ММТ насыщенных АГ и МАГ в области 1040 см^{-1} существенных изменений не наблюдается (рис. 5, 6). Из этого следует, что в меж-

пакетном пространстве указанной формы минерала АГ и МАГ не образуют связей с поверхностными атомами кислорода.

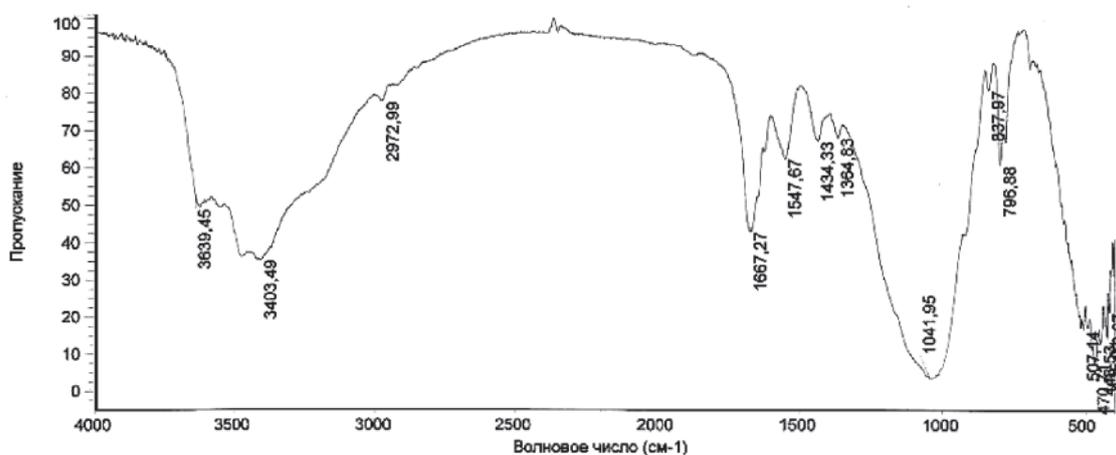


Рис. 5. ИК-спектр Na-формы монтмориллонита модифицированной акрилатом гуанидина

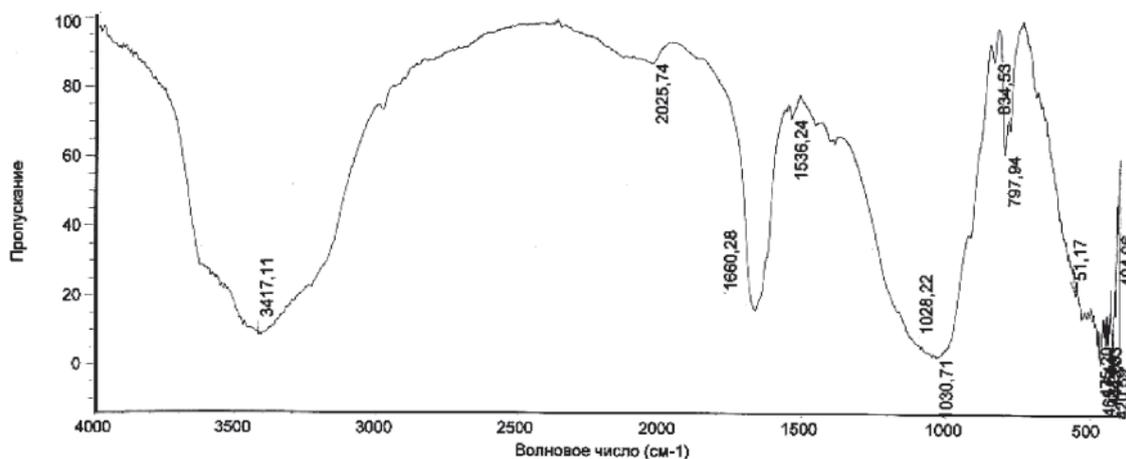
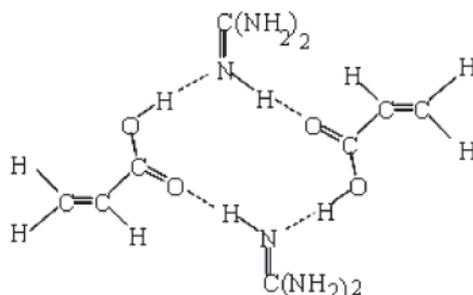


Рис. 6. ИК-спектр Na-формы модифицированной метакрилатом гуанидина

Относительная интенсивность полосы в области 1660 см^{-1} в случае МАГ и 1667 см^{-1} в спектре АГ повышена по сравнению с максимумом в спектре исходного минерала. Это является подтверждением образования водородной связи между атомами азота аминогрупп АГ и МАГ и протоном воды в межслоевом пространстве монтмориллонита с одновалентными катионами в обменном комплексе.

Интересно, что в области валентных колебаний ионизированного карбоксила АГ, сорбированного Na-формой монтмориллонита, рядом с основной полосой 1547 см^{-1} наблюдается плечо со стороны низких частот с максимумами в области 1434 и 1364 см^{-1} . По всей видимости, подобный дуплетный характер полосы может быть связан с тем, что АГ в межслоевом промежутке Na-формы монтмориллонита образует димеры вида:



О взаимодействии с образованием в межслоевом промежутке слоистого силиката димеров сообщается в работе [12]. Образование димера в случае АГ мы наблюдали также при изучении спектров ЯМР¹H АГ и МАГ.

Таким образом, в ИК-спектрах акрилата и метакрилата гуанидина, сорбированных Na- и Ca-формой монтмориллонита, продемонстрированы отличия, обусловленные влиянием обменных катионов на прочность и механизм связи молекул АГ и МАГ с поверхностью минерала. Показано, что часть молекул гуанидинсодержащих солей вступает в специфическое взаимодействие с обменными катионами минерала и одновременно образует водородные связи с поверхностными атомами кислорода или соседними атомами адсорбата.

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения договор № 13.G25.31.0048 (Постановление Правительства РФ № 218).

Список литературы

1. Polymer-Clay-Nanocomposites / Ed. Pinnavaia T.J., Beall G. – New York: Wiley, 2000.
2. Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modelong. ACS Symp. Ser. 804 / Ed. Krishnamoorti R., Vaia R.A. – Washington. DC.: Am. Chem. Soc., 2001.
3. Alexander M., Dubois P. // Mater. Sci. Eng. –2000. – Vol. 28. – P. 1.
4. Ray S.S., Okavoto M. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 28. – P. 1539.
5. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 104–120.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975.
7. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. // Solid State Ionics. – 1986. – Vol. 22. – P. 43.
8. Морару В.Н., Маркова С.А., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на монтмориллоните из водных растворов. // Украинский химический журнал. – 1981. – Т. 47, № 10. – С. 1058.
9. Походня Г.А., Вдовенко Н.В. Сорбция длинноцепочечных солей аминов на минералах. // Украинский химический журнал. – 1966. – Т. 32, № 3. – С. 256.
10. Clarey M., Edwards J., Tzipursky S.J., Beall G.W., Eisenhour D.D. // Pat. 6050509 USA. 2001.
11. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. // Нефтехимия. – 2004. – № 1. – С. 47.
12. Rausell-Colom I.A., Salvador P.S. Complexes vermiculite-amino asides. // Clay Minerals. – 1971. – № 9. – P. 139–140.

Рецензенты:

Беев А.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии ФГОУ ВПО «Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия имени В.М. Кокова», г. Нальчик;
Шогенов В.Н., д.ф.-м.н., профессор, зам. директора по научной работе Института экологии горных территорий Кабардино-Балкарского научного центра РАН, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 09.03.2011.