

Е. И. ПОКРОВСКИЙ, Л. М. НОВИЧКОВА, Е. Н. РОСТОВСКИЙ

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ПОЛИМЕРОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 III 1970)

Известно, что добавление наполнителей к полимерам в ряде случаев вызывает возрастание их прочности. Подобный эффект представляет, очевидно, суммарное выражение адгезионных влияний. Механизм этих явлений, происходящих на границе раздела фаз, в целом не получил еще однозначного толкования. Несомненно, что процессы, происходящие с участием адсорбируемых молекул, многообразны. Возможна ориентация компонентов на поверхности твердого тела и некоторое локальное перераспределение их концентраций (¹⁻³); наличие некомпенсированных валентностей у многих окислов и солей могло вызывать полярные или ионные взаимодействия, а также образование координационных связей. В последнем случае органическое вещество играет роль лиганда (⁴). Весьма интересен вопрос о значении пленки сорбированной воды, которая может экранировать активные реакционные центры или, наоборот, способствовать установлению новых связей (водородных, ионных, донорно-акцепторных и др.) (⁴).

Очевидно, что в соответствии с многообразием явлений, может изменяться и устойчивость структуры в целом к механическим или другим воздействиям.

В этой работе выявлены различные типы невалентных связей, возникающих при контакте органических макромолекул с минеральными веществами. Эти взаимодействия могли вызвать перестройку электронной плотности, изменение межатомных расстояний и т. д., что должно находить отражение в колебательных и электронных спектрах. Подобные исследования уже проводились (⁵⁻⁷) и привели к установлению наличия водородных связей органического вещества с сорбентом. Путем применения инфракрасной спектроскопии нами изучено несколько систем, включающих амидные и метилоламинные группы (на модельных системах, мономерах и соответствующих полимерах). В качестве наполнителей были использованы характерная составляющая глин — бентонит и соответствующие индивидуальные окислы Al_2O_3 , SiO_2 , MgO .

Спектры поглощения были получены на инфракрасных спектрометрах DS-301 фирмы Нишпон-Бунко и UR-20 в области от 4000 до 400 cm^{-1} . Образцы готовились в виде таблеток с KBr. Для выяснения роли воды, значение которой отмечалось выше, навески минерального компонента обрабатывали 10% водным раствором соответствующего органического соединения (весовые отношения 1 : 1) в течение суток. Далее смесь отфильтровывали и оставляли на воздухе до достижения воздушно-сухого состояния. Параллельно снимали спектры механических смесей, не подвергнутых водной обработке.

Исследование системы акриламид — бентонит (после водной обработки) показало, что в спектрах поглощения происходили большие изменения (рис. 1, а—д). Сильно ослаблялись полосы поглощения валентных колебаний N—H в группах NH_2 у 3350 и 3180 cm^{-1} , которые относятся к межмолекулярным водородным связям акриламида. Вместо них появлялась

новая полоса поглощения N—H у 3395 см^{-1} , отсутствующая в акриламиде и в бентоните, что могло указывать на возникновение водородных связей акриламид — бентонит. Появление новой полосы в области валентных колебаний C=O и деформационных NH_2 у 1598 см^{-1} и полосы поглощения у 808 см^{-1} могло свидетельствовать об образовании комплексной связи с участием группы —CO— NH_2 .

Аналогичное изучение взаимодействия акриламида с составляющими бентонита показало наиболее интересные результаты при использовании MgO в качестве наполнителя.

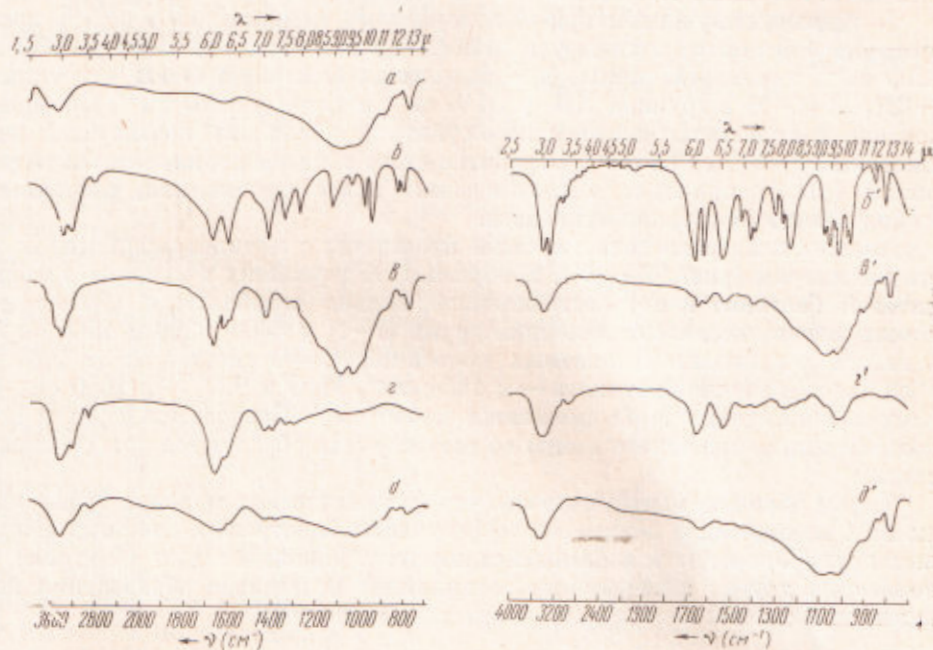


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: а — бентонит, б — акриламид, в — акриламид — бентонит, г — полимер акриламида, д — полимер акриламида — бентонит, б' — д' — соответственно: метилолакриламид (б'), метилолакриламид — бентонит (в'), полимер метилолакриламида (г') и полиметилолакриламид — бентонит (д')

Кроме отмеченных выше изменений, наблюдалась новая полоса поглощения свободных групп OH^- у 3715 см^{-1} . Это давало возможность предположить, что образование комплексных связей происходило таким образом, что часть групп OH^- кристаллизационной воды изолировалась друг от друга молекулами акриламида настолько, что они не могли вступить в водородную связь между собой. Характерно, что появление полосы поглощения у 808 см^{-1} отмечалось и в случае системы акриламид — SiO_2 .

В системе полиакриламид — бентонит в спектрах поглощения также существенно ослаблена полоса поглощения валентных колебаний N—H, а полоса C=O становится двойной с максимумами у 1660 и 1650 см^{-1} , т. е. взаимодействие полимера с бентонитом более сильное, чем образование водородных связей группами —CO— NH_2 между собой в полимере. Наблюдалось изменение интенсивностей ряда полос поглощения. Особенно резко это проявляется на валентных колебаниях, соответствующих связи Si—O у 1087 см^{-1} . Об образовании комплекса говорит также смещение полосы поглощения Si—O (бентонит) от 475 до 465 см^{-1} . Рассмотрение спектров систем полиакриламид — составляющие бентонита показывает, что в случае окиси магния происходит характерное появление полосы поглощения свободных групп OH^- и ослабление полос поглощения валентных колебаний связанных групп NH_2 . Характеристичная для Mg—O полоса смещается к 450 см^{-1} . При использовании окиси алюминия полоса погло-

щения валентных колебаний $C=O$ смещается от 1665 к 1655 cm^{-1} . Взаимодействие полиакриламида с окисью кремния вызывает исчезновение полосы поглощения валентных колебаний $N-H$, а полоса $C=O$ у 1660 cm^{-1} становится двойной, полоса поглощения $Si-O$ смещается от 800 к 807 cm^{-1} , у полосы поглощения 475 cm^{-1} появляется выступ у 460 cm^{-1} .

Одновременно со спектрами систем, обработанных соответствующими растворами органических соединений, были сняты спектры их механических смесей, причем было обнаружено только наложение полос поглощения составляющих. Новые полосы поглощения полностью отсутствовали.

В образце, полученном при полимеризации акриламидов в воде в присутствии бентонита, появляются полосы поглощения полимера у 2850 и 2920 cm^{-1} , характеристичные для валентных колебаний $C-H$ в группах $-CH_2-$; $N-H$ в группах NH_2 у 3415 cm^{-1} и $C=O$ у 1660 cm^{-1} . Об образовании комплексных связей можно судить по появлению новых полос поглощения у 1604 и 808 cm^{-1} . Обработка этого образца подкисленным метанолом (рН 2) приводит к исчезновению полос поглощения, связанных с образованием комплексных связей.

Аналогичные исследования были проведены с метилоакриламидом и его полимером (рис. 16' — ∂'). В образцах, содержащих в качестве наполнителей бентонит и его составляющие, сильно ослабляются (вплоть до исчезновения) полосы поглощения групп $N-N$ у 3400, 3290 и 1540 cm^{-1} , а полоса поглощения валентных колебаний $C=O$ смещается от 1664 к 1658 cm^{-1} (в случае бентонита — к 1654 cm^{-1} , MgO и SiO_2 — к 1650 cm^{-1}). Полоса поглощения MgO смещается к 440 cm^{-1} . Следовательно, при использовании замещенного амида во всех случаях образуются комплексные связи.

Таким образом, можно считать, что (в присутствии молекул воды) наличие в мономерах и полимерах эффективных электронно-донорных амидных групп приводит к взаимодействию их с наполнителями (бентонит и некоторые другие минеральные соединения) вследствие образования невалентных связей: водородных, ионных, комплексных.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
14 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика дисперсных структур. Сборн. статей, «Наука», 1966, стр. 3. ² Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967. ³ В. А. Каргин, З. А. Берестнева, М. Б. Константинопольская, Высокомолек. соед., 1, 1074 (1959). ⁴ Проблемы кинетики и катализа, XIII. Комплексообразование в катализе, «Наука», 1968. ⁵ L. H. Little, Infrared Spectra of Adsorbed Species, London — N. Y., 1966. ⁶ Ю. Н. Тарасевич, В. П. Телечкуц, Ф. Д. Овчаренко, ДАН, 182, 141 (1968). ⁷ А. А. Чуйко, В. А. Тертыхи др., ДАН, 186, 385 (1969).