

УДК 541.651

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. М. НОВИЧКОВА, О. П. ШУСТРОВА, Е. П. ПОКРОВСКИЙ,
Е. Н. РОСТОВСКИЙ

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ
С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ И ПОЛИМЕРАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ АМИДНУЮ ГРУППУ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 VI 1972)

Механизм специфических невалентных взаимодействий на границе раздела фаз в рядах различных органических соединений имеет особое значение для выяснения структурообразования в дисперсиях типа полимер — наполнитель. Ранее (¹⁻⁴) методом и.к. спектроскопии было показано, что при адсорбции полярных органических веществ (ацетонитрил, метанол и другие спирты) и воды глинистыми минералами часть молекул в межпакетном пространстве минерала вступает в комплексные взаимодействия с обменными катионами и одновременно участвует в водородной связи с

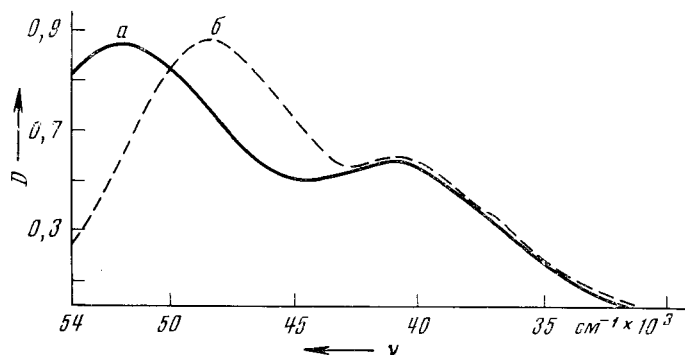


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения суспензии бентонита в воде при введении акриламида. *a* — суспензия бентонита в воде; *b* — бентонит после введения акриламида

поверхностными атомами кислорода кристаллической решетки. Нам этот метод был применен для установления типов связей, возникающих между ненасыщенными амидами, их полимерами и бентонитом (⁵). Прежде таких исследований с амидами и их полимерами не проводилось.

Возникновение такого рода специфических типов связей между органическими соединениями и поверхностью твердой фазы может приводить к изменению межатомных расстояний и электронных плотностей, что должно находить отражение не только в колебательных, но и в электронных спектрах. Поэтому представлялось интересным изучить характер взаимодействия между поверхностью наполнителя и молекулами мономеров и их полимеров, содержащими амидную группу, методом у.-ф. спектроскопии, который позволяет с достаточной достоверностью устанавливать комплексную связь.

В исследовании были использованы акриламид, полиакриламид с молекулярным весом $M_n \sim 23 \cdot 10^4$, N,N-диметилакриламид. Наполнителями служили бентонит, Al_2O_3 , MgO и SiO_2 . Электронные спектры поглощения

были получены на двухлучевом спектрометре UV VIS в токе азота. Исследуемая система представляла раствор акриламида или полиакриламида в воде, в котором наполнитель присутствовал в виде суспензии. Скорость оседания твердых частиц, наблюдаемая по оптической плотности, изменялась на 10% за 8 мин., а скорость записи была 1,5 мин. Были получены спектры поглощения растворов акриламида и полиакриламида при введении наполнителя в кювету, причем в компенсирующей кювете в одном случае была такая же суспензия минерального соединения, а в другом — компенсация осуществлялась растворами мономера или полимера. Такой подход позволил наблюдать отдельные изменения, происходящие в результате взаимодействия компонентов для каждой составляющей системы.

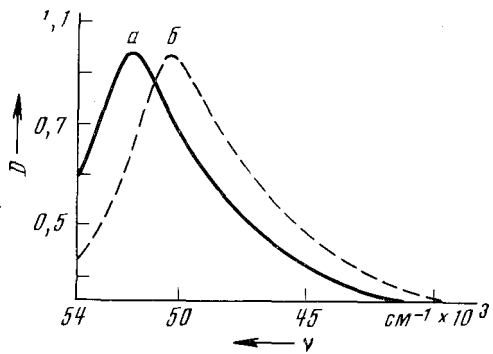


Рис. 2. Сдвиг электронной полосы поглощения полиакриламида (раствор в воде) при введении бентонита. а — полиакриламид; б — полиакриламид после введения бентонита

Было показано, что при введении бентонита в водный раствор акриламида происходило смещение максимума полосы поглощения С=О-группы, сопряженной с С-С-связью и неподеленными парами электронов азота, на 900 см^{-1} ($\nu_{\text{max}} = 50300\text{ см}^{-1}$) в низкочастотную область (батохромный сдвиг) (рис. 1). В спектрах поглощения бентонита из двух электронных полос, характерных для спектра суспензии бентонита, батохромный сдвиг претерпевала более высокочастотная полоса поглощения, смещаясь на 3400 см^{-1} ($\nu' = 51900$ и $\nu'' = 44100\text{ см}^{-1}$). Предельное значение сдвига было достигнуто при соотношении объемно-весовых концентраций для системы (акриламид) : (бентонит) = $1 \cdot 10^{-5} : 1$. Аналогичные результаты были получены для полиакриламида с бентонитом (рис. 2). Максимум полосы поглощения полиакриламида ($\nu = 51700\text{ см}^{-1}$) претерпевал батохромный сдвиг на 1400 см^{-1} , а полосы поглощения бентонита — на 2400 см^{-1} .

Таблица 1

Смещение электронных полос поглощения акриламида и полиакриламида при контакте с наполнителями (окислами)

Органические соединения	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	Наполнитель	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ орг. соед.	Органические соединения	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	Наполнитель	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ орг. соед.
Акриламид	50300	Al ₂ O ₃ MgO SiO ₂	—600 —500 0	Полиакриламид	51700	Al ₂ O ₃ MgO SiO ₂	—2000 —400 0

Наибольшее значение величины смещения наступало при соотношении концентрации [полиакриламид] : [бентонит] = $6 \cdot 10^{-5} : 1$.

Далее рассматривались суспензии, в которых в качестве наполнителей использовались некоторые окислы, родственные бентониту (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что в случае металлических окислов наблюдался существенный батохромный сдвиг полос поглощения мономера и полимера.

С целью уточнения характера взаимодействия амидов с поверхностью наполнителя в суспензию бентонита был введен N,N-диметилакриламид, в котором наличие заместителей при азоте исключало возможность обра-

зования Н-связей с твердой фазой. Было установлено, что происходило также смещение максимума полосы поглощения бентонита на 1900 см^{-1} в низкочастотную область.

Таким образом, на основании исследований, проведенных методом у.-ф-спектроскопии, было показано, что молекулы амидов и их полимеров вступали с C=O -группами (с участием электронов амидной структуры в целом) в комплексные взаимодействия с обменными катионами кристаллической решетки бентонита. Комплексообразование осуществлялось на поверхности бентонита и в межпакетных пространствах, куда органические соединения имели возможность проникать из водного раствора.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
9 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко, Укр. хим. журн., **32**, 1168 (1966).
² А. А. Чуйко, В. А. Тертых и др., ДАН, **186**, 358 (1969). ³ Ю. И. Тарасевич, Колл. журн., **33**, 135 (1971). ⁴ Ю. И. Тарасевич, Колл. журн., **33**, 900 (1971).
⁵ Е. И. Покровский, Л. М. Новичкова, Е. Н. Ростовский, ДАН, **194**, 370 (1970).