

УДК 541.04

К.М. Сухий

ТЕХНОЛОГІЯ МОДИФІКАЦІЇ МОНТМОРИЛОНІТУ ПОЛІІОНЕНАМИ

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Одержано монтморилоніт, модифікований полііоненом. Показано, що процес інтеркаляції макромолекул полімерної четвертинної амонієвої солі у міжкристалічний простір монтморилоніту супроводжується збільшенням міжшарових відстаней від 1,08 нм до 1,67 нм. Розроблено методику синтезу модифікованого полііоненом монтморилоніту. Встановлено, що оптимальні умови сорбції молекул полііонену монтморилонітом спостерігаються при таких параметрах: концентрація водної дисперсії монтморилоніту – 1%; температура реакційного середовища 40°C; співвідношення монтморилоніт – полііонен 3:1; тривалість процесу – 24 год.

Вступ

Глобальні світові тенденції свідчать про те, що об'єкти науки і технології XXI століття будуть мати нанорозмірний характер, оскільки в області традиційних технологій вичерпані можливості мініатюризації окремих елементів, що стимулює пошук альтернативних шляхів [1].

Нанофазне матеріалознавство відрізняється від традиційного не тільки створенням принципово нових матеріалів, функційні параметри яких визначаються властивостями мікрообластей, але й процесами, які протікають на атомному, молекулярному рівні, в моношарах та нанооб'ємах.

Дизайн на такому рівні може бути здійснений тільки за участю кластерів молекул та нанорозмірних часток. Причому перехід від мікро до нанотехнологій є не стільки кількісним, скільки якісним – фізичні параметри, такі як температура плавлення, енергія зв'язку, що віднесена до одного атома, зміна міжатомних відстаней, іонна або електронна провідність, оптичні та магнітні властивості – виявляють немоно-

тонну залежність від розмірів [2,3]. Термодинамічний підхід дозволяє виявити умови формування нанофаз та виявити фактори управління цими процесами на основі моделей гомогенного та гетерогенного зародкоутворення, вивчення динаміки зростання часток та їх структурної організації.

Великий інтерес становить інтеркаляція іоногенних органічних сполук і полімерів у поруваті і шаруваті наноструктури з наступними постінтеркаляційними перетвореннями.

Незалежно від методу модифікації глинистих мінералів, як показали автори [4], необхідно виходити з визначених критеріїв і загальних принципів спрямованого регулювання колоїдно-хімічних властивостей не тільки дисперсних тіл, але і їх систем. Зокрема:

- необхідно досконале вивчення будови дисперсних фаз, що включає визначення тонких особливостей їх структури, природи, величини й енергетичного стану поверхні;

- вивчення механізму формування структури і впливу різних факторів на їх структурно-

адсорбційні характеристики;

– з'ясування механізму взаємодії колоїдної фази з визначеним дисперсійним середовищем;

– з'ясування механізму структуроутворення в дисперсійній системі внаслідок взаємодії часток між собою і з середовищем.

Ці принципи лежать в основі методів одержання багатьох модифікованих глинистих мінералів.

Велике значення для регулювання властивостей дисперсних систем мають водорозчинні поверхнево-активні речовини, що містять у своєму складі функціональні групи різної природи. Такими речовинами і є полііонени, які містять в основному ланцюзі четвертинні атоми азоту. Взаємодія полііоненів із глинистими мінералами шаруватої будови викликає глибокі зміни їх хімічної будови, поверхні і пористої структури. У результаті цього значно збільшується адсорбційна ємність мінералів за відношенням до вуглеводнів, різко зростає здатність до набрякання і тиксотропного гелеутворення органічних речовин у дисперсійних середовищах різної полярності.

Розташування органічних молекул на поверхні мінералів може бути різноманітним. Молекули полііоненів можуть розташовуватися в міжшаровому просторі мінералів паралельно, під кутом або нормально до поверхні силікатних шарів; при цьому величина базальної міжшарової відстані d_{001} залежить як від числа шарів адсорбованих молекул, так і від довжини їх вуглеводневих радикалів. Для системи, що аналізується, середня довжина частинок складає близько 100 нм. Для повністю деламінованої системи середня товщина часток повинна дорівнювати товщині елементарної частки (ламельі) (рис. 1,а), тобто дорівнювати 0,94 нм. У випадку повністю однорідної структури немодифікованого монтморилоніту (рис. 1,б) товщина кожної окремої ламелі може бути розрахована як:

$$t_{\text{пакету}}^{(u)} = d_{001}^{(u)}(n-1) + t_{\text{ламельі}},$$

де d_{001} – періодичність структури монтморилоніту, $d_{001} = 0,96$ нм; n – кількість ламелів в пакеті; $t_{\text{ламельі}}$ – товщина ламелі – 0,94 нм.

У випадку модифікованого монтморилоніту в міжшаровому просторі інтеркальовані молекули полімерних четвертинних амонієвих солей (рис. 1,в). У цій системі товщина пакетів може бути виражена як:

$$t_{\text{пакету}}^{(i)} = d_{001}^{(i)}(n-1) + t_{\text{ламельі}},$$

де d_{001} – періодичність структури модифікованого монтморилоніту (за даними рентгеногра-

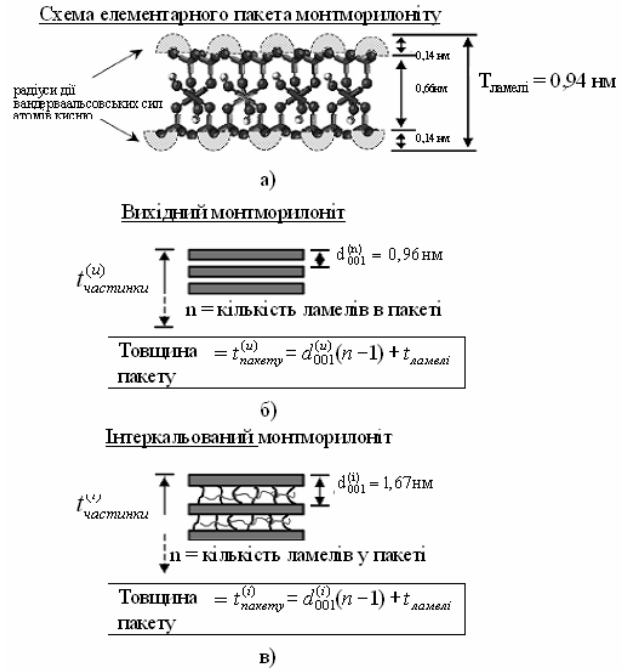


Рис. 1. Схема визначення товщини: а – індивідуального шару (ламельі) модифікованого монтморилоніту; б – вихідного пакета монтморилоніту; в – пакета модифікованого монтморилоніту

фічного аналізу $d_{001} = 1,67$ нм).

Середня товщина частинки, враховуючи дані рентгенографії, може бути визначена як:

$$t_{\text{част.}}^{-i} = \frac{\sum (1,6h - 0,86)}{N},$$

де N – загальне число частинок.

Авторами [5] встановлено, що заміна обмінних катіонів глинистих мінералів органічними супроводжується розсуненням кристалічних решіток вздовж z-вісі та активацією їх внутрішньої поверхні. Виникає сильно розвинута мікропориста структура, доступна для адсорбції молекул різних вуглеводнів і інертних газів. У залежності від розміру впровадженого катіона можна регулювати діаметр пор, а отже, і селективність сорбенту за відношенням до визначених речовин.

Підвищенню селективних характеристик сорбенту сприяє також зменшення енергетичної неоднорідності поверхні мінералу в результаті модифікації, при якому стає можливим розрізнення речовин із близькою теплою адсорбції і температурою кипіння. Поряд з цим істотні зміни перетерплюють гідрофільні властивості поверхні дисперсних мінералів. Адсорбовані органічні катіони блокують центри адсорбції води (кисневі атоми на поверхні), у результаті чого різко зменшуються адсорбція води і тепловий ефект при змочуванні зі збільшенням сту-

пеня модифікації поверхні і довжини ланцюга органічного катіона. Однак при надеквівалентній адсорбції полііонену може спостерігатися зростання теплоти змочування, що свідчить про обернення ліофільних властивостей поверхні. Це пов'язано з утворенням другого молекулярного шару полііонену зі зворотною орієнтацією.

Разом з тим гідрофобізація мінералів призводить до різкого збільшення спорідненості молекулярних властивостей поверхні стосовно органічних середовищ різної полярності. Це підтверджується збільшенням адсорбції деяких вуглеводнів [5], поліпшенням змочування і диспергування, а також виділенням теплоти в результаті міжфазної сольватаційної взаємодії з молекулами розчинника.

У процесі взаємодії з рідкими дисперсними середовищами виявляються найважливіші властивості модифікованих мінералів – набрякання і здатність їх до типотропного коагуляційного структуроутворення, що визначаються хімічною природою застосовуваних полііоненів, ступенем модифікації, концентрацією й анізотричністю часток дисперсної фази, наявністю полярних добавок і сольватуючої здатності дисперсійного середовища [5].

Таким чином, перше основне завдання при моделюванні процесів, пов'язаних з переробленням матеріалів, наповнених дрібнодисперсними частками, – це визначення енергії взаємодії між частками і їх агрегатами. Звідси впливає й друге основне завдання, яке для одержання полімерних композитів з використанням наноматеріалів полягає в створенні певних енергетичних

умов для поділу наночасток із наступним їх рівномірним розподілом. Дані умови можуть бути створені за рахунок вибору відповідних оптимальних співвідношень між параметрами режимів роботи й конструктивним виконанням робочих елементів переробного устаткування.

Експериментальна частина

У роботі вивчали монтморилоніт, одержаний з бентоніту марки БР (ТОВ «Дашуківське бентоніти», Черкаське родовище, Україна). Бентоніт – сірий порошок, вміст фракції монтморилоніту складає близько 85%.

Синтез полііонену на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20 виконували за відомою методикою:

– при еквімолекулярному співвідношенні змішували 10%-ний розчин ЕД-20 в ізопропіловому спирті з 10%-ним розчином диметиламіногідрохлориду в ізопропіловому спирті. Реакційну суміш при постійному перемішуванні витримували при температурі 25°C 2 год;

– синтезували полііонен за реакцією поліприсоединення з одержаного хлораміну. Реакційну суміш при постійному перемішуванні витримували при температурі 60°C 6 год.

Реакція одержання полііонену наведена на схемі.

Синтезований полііонен є твердий осад біло-жовтого кольору. Для видалення залишків розчинника полііонен витримували в сушильній шафі при температурі 60°C протягом 6 год. Молекулярна маса полііонену, яка визначена титруванням кінцевих груп, складає 4500.

Модифікація поверхні ламелів монтмори-

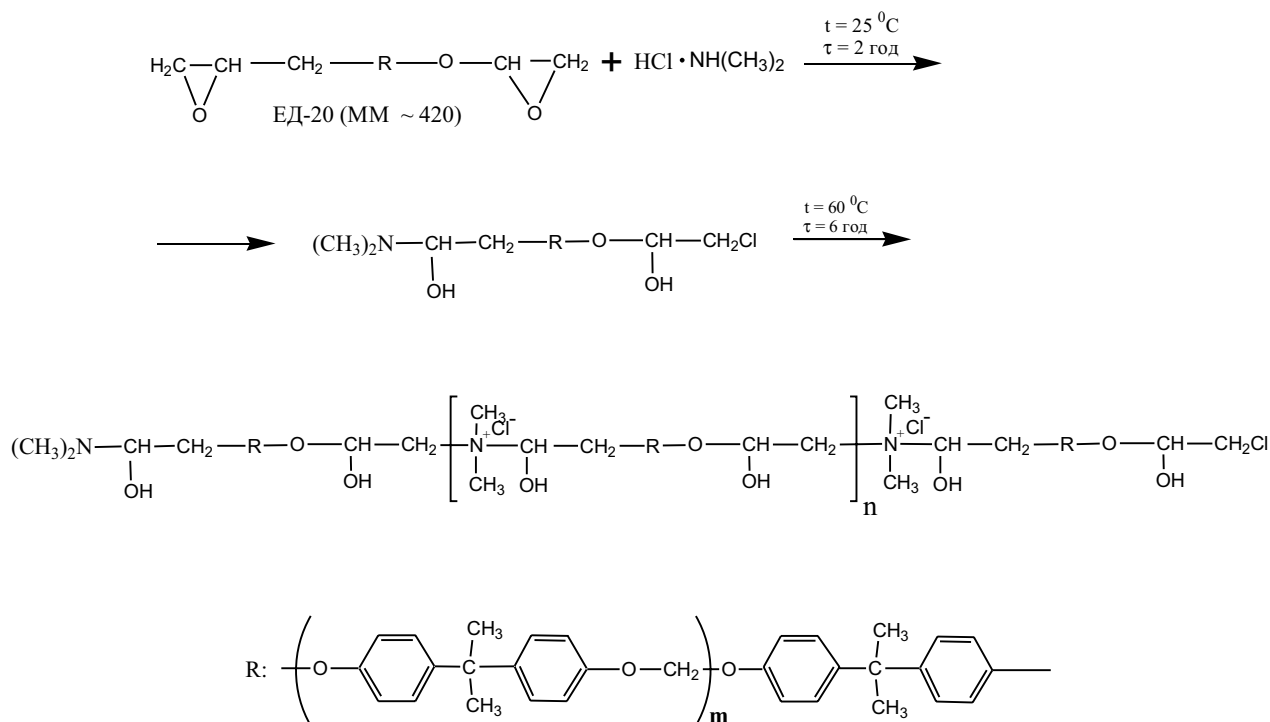


Схема реакції отримання полііонену

лоніту включає такі стадії: «відмулювання», активацію поверхні ламелів і модифікацію полііонену. «Відмулювання» виконували з метою виділення фракції монтморилоніту з бентоніту, активацію поверхні ламелів – з метою перетворення Ca^{2+} -монтморилоніту в Na^{+} -монтморилоніт шляхом заміни обмінних катіонів міжшарового простору монтморилоніту, так як катіонна активність Na^{+} -монтморилоніту на порядок вища катіонної активності Ca^{2+} -монтморилоніту і Mg^{2+} -монтморилоніту, що забезпечить підвищену ефективність реакції обміну Na^{+} на $\text{N}^{+}(\text{R}_3)$. Модифікація монтморилоніту полііоном полягала в заміні обмінного катіона Na^{+} на катіон полііонену.

Модифікований монтморилоніт синтезували за такою методикою:

- відмулювання монтморилонітової фракції:

- готували 1% водну дисперсію бентоніту;
- дисперсію відстоювали 1 год, відокремлювали суспензію монтморилоніту;
- виділяли осадок, висушували;
- готували 1% суспензію монтморилоніту, відстоювали 1 год, зливали високодисперсну фракцію;
- змішували з водою в співвідношенні 1:100, відстоювали 1 год, зливали високодисперсну фракцію;
- операцію відмулювання повторювали 3–4 рази.

Операцію «відмулювання» проводили з метою виділення високодисперсної (монтморилонітової) фракції бентоніту.

Активация:
 Додавали 5%-ний водний розчин Na_2CO_3 до 1% водної дисперсії монтморилоніту та протягом 15 хв витримували при температурі 80–85°C.

Одержання монтморилоніту з модифікованою поверхнею ламелів.

Модифікацію монтморилоніту проводили за методикою: в 1% водну дисперсію активованого монтморилоніту при інтенсивному перемішуванні додавали 15%-ний водний розчин полііонену. Суміш при постійному перемішуванні витримували при температурі 40°C протягом 24 год при постійному перемішуванні. Тверду фазу відділяли на центрифугі і сушили в умовах вакууму при температурі 60°C до постійної маси. Сухий залишок подрібнювали, просіювали через сито № 250 і додатково сушили в сушильній шафі при 80°C.

Активация:

Додавали 5%-ний водний розчин Na_2CO_3 до 1% водної дисперсії монтморилоніту та протягом 15 хв витримували при температурі 80–85°C.

Одержання монтморилоніту з модифікованою поверхнею ламелів.

Модифікацію монтморилоніту проводили за методикою: в 1% водну дисперсію активованого монтморилоніту при інтенсивному перемішуванні додавали 15%-ний водний розчин полііонену. Суміш при постійному перемішуванні витримували при температурі 40°C протягом 24 год при постійному перемішуванні. Тверду фазу відділяли на центрифугі і сушили в умовах вакууму при температурі 60°C до постійної маси. Сухий залишок подрібнювали, просіювали через сито № 250 і додатково сушили в сушильній шафі при 80°C.

Результати та їх обговорення

З метою знаходження оптимальних параметрів процесу модифікації монтморилоніту було вивчено вплив температури та співвідношення компонентів на кінетику процесу осадження полііонену на поверхні кристалічних шарів (ла-

мелів).

На рис. 2 наведено кінетичні криві процесу осадження полііоненів при різних температурах. Як видно з наведених даних усі кінетичні криві мають S – подібний характер. Швидкість осадження полііоненів зростає при підвищенні температури, при температурі 40°C досягає максимального значення (рис. 3).

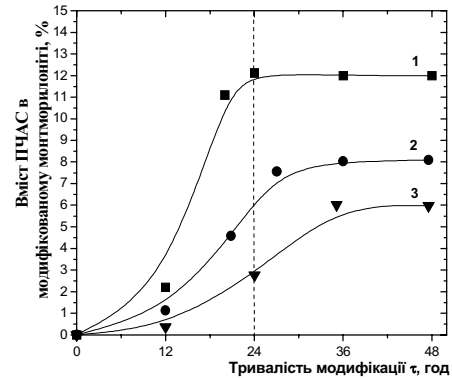


Рис. 2. Кінетичні криві процесу модифікації монтморилоніту (при співвідношенні монтморилоніт/полііонен – 3:1) для різних температур (t, °C): 1 – 40; 2 – 30; 3 – 20

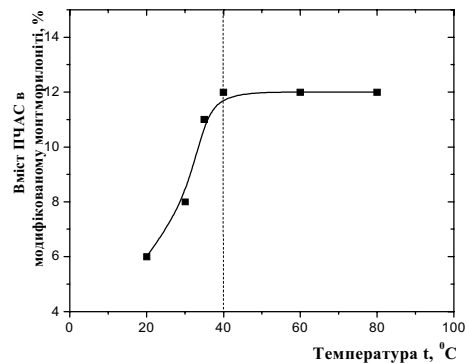


Рис. 3. Температурна залежність вмісту полііонену в модифікованому монтморилоніті (t=24 год; співвідношення монтморилоніт/полііонен 3:1)

Таким чином, в результаті проведених досліджень виявлено, що процес модифікації монтморилоніту синтезованою полімерною четвертичною амонієвою сіллю доцільно проводити при температурі 40°C.

Також було вивчено вплив співвідношення монтморилоніту та полііонену в водній дисперсії на ефект модифікації – вміст полііонену в модифікованому монтморилоніті. Як видно з наведених даних, співвідношення компонентів в реакційному середовищі суттєво впливає на швидкість процесу модифікації та його ефективність – кількість осадженого полііонену (рис. 4,5).

Як видно з наведеної на рис. 5 кореляційної залежності між співвідношенням полііонену

/монтморилоніт у водній дисперсії та співвідношенням полііонен/монтморилоніт у модифікованому монтморилоніті, при вмісті полііонену 20% різко зростає кількість полііонену на поверхні ламелів монтморилоніту, що можна пояснити утворенням асоціатів при концентрації полііонену 20%.

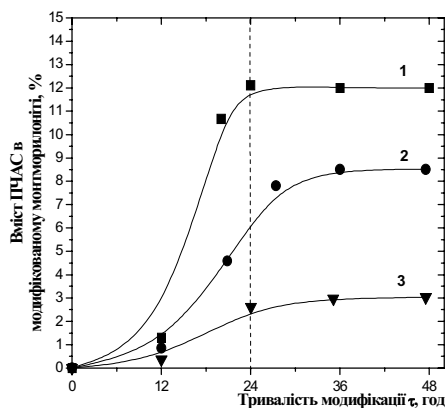


Рис. 4. Кінетичні криві процесу модифікації монтморилоніту ($t=40^{\circ}\text{C}$) при різному співвідношенні монтморилоніт/полііонен: 1 – 3:1; 2 – 5:1; 3 – 10:1

Таким чином, оптимальним є режим модифікації монтморилоніту полііоненом при температурі 40°C (рис. 2, 3) тривалістю 24 год (рис. 2), при співвідношенні монтморилоніт/полііонену у водній дисперсії 3:1 (рис. 4, 5).

Дані рентгенівського розсіювання дозволяють стосовно монтморилоніту оцінити ступінь впорядкованості його структури, надають інформацію про періодичність у розташуванні кристалічних шарів (ламелів) монтморилоніту, що дозволяє визначити відстань між кристалічними шарами монтморилоніту, і, як наслідок, маючи інформацію про розміри шарів, ідентифікувати саме нанорозмірний модифікований монтморилоніт. На рис. 6 надано ширококутові рентгенограми дослідженого монтморилоніту.

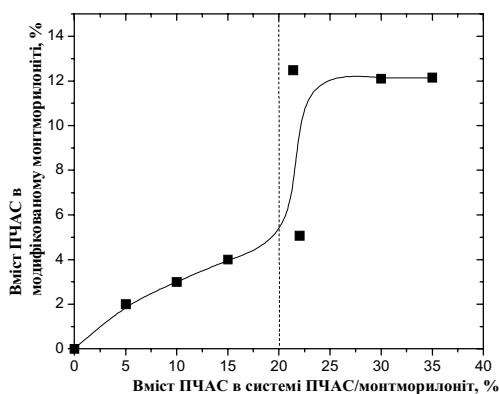


Рис. 5. Кореляційна залежність ($t=24$ год; $t=40^{\circ}\text{C}$) вмісту полііонену в модифікованому монтморилоніті від співвідношення монтморилоніт/ полііонен

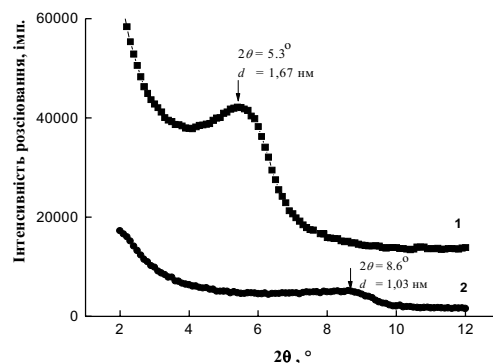


Рис. 6. Дифрактограми (ширококутове розсіювання рентгенівських проміннів) модифікованого полііоненом монтморилоніту (1) та немодифікованого (2)

Немодифікований монтморилоніт має великий дифузійний пік в області $2\theta=8,6^{\circ}$, що формально відповідає відстані між кристалічними шарами $d=1,03$ нм. У випадку монтморилоніту, модифікованого полііоненом, відбувається зміщення піка в область малих кутів $2\theta=5,8^{\circ}$. Заміна міжшарових обмінних катіонів на полімерні катіони полііонену супроводжується збільшенням відстані між кристалічними шарами до 1,67 нм. При цьому змінюється не тільки положення ширококутового максимуму, але і форма цього максимуму (інтенсивність та напівширина), яка безпосередньо пов'язана зі ступенем досконалості макрорешітки (паракристалічною впорядкованістю).

Збільшення міжплощинної відстані в монтморилоніті при модифікації полііоненом свідчить про впровадження фрагментів макромолекул модифікуючої добавки в міжшаровий простір монтморилоніту. Тобто відбувається заміна міжшарових металкатіонів на катіони полііонену, що призводить до послаблення дії міжшарового зв'язку.

Методом диференційно-термічного аналізу вивчені синтезовані органомонтморилоніти.

Для вихідного монтморилоніту на термограмах характерний подвійний термічний ендоефект при 130°C і 200°C , які відповідають втраті адсорбованої води, і ендоефект при 540°C , який пов'язаний з дегідроксилізацією мінералу.

На рис. 7 надані термограми вихідного монтморилоніту, монтморилоніту, модифікованого полііоненом і саме полііонену. На кривій модифікованого монтморилоніту при температурі 250°C спостерігається екзотермічний пік, який відповідає розкладанню полііонену. З порівняння відповідних екзотерм, а також кривих втрати маси (рис. 8) визначено вміст полііонену в монтморилоніті, який складає 12%.

Відомо [6,7], що інфрачервона спектроскопія надає корисні відомості про механізм адсорбції та стан адсорбенту й адсорбату. З цієї метою були здійснені спектроскопічні дослі-

дження монтморилоніту, модифікованого полііоненом. При зіставленні спектрів вихідного й модифікованого монтморилоніту можна відзначити, що в спектрах модифікованого монтморилоніту з'являється низка нових смуг, характерних для полііонену.

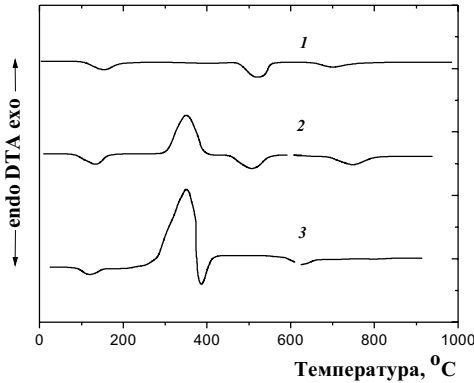


Рис. 7. Термограми монтморилоніту (1), модифікованого полііоненом монтморилоніту (2) і полііонену (3)

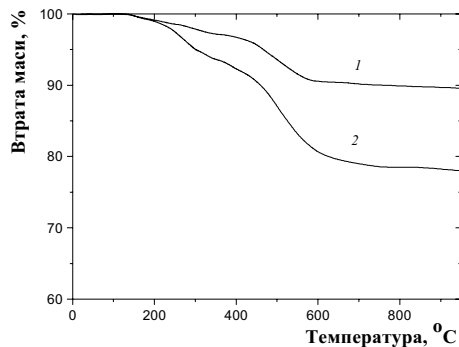


Рис. 8. Криві втрати маси монтморилоніту (1) і модифікованого полііоненом монтморилоніту (2)

Так, дві смуги в спектрах модифікованого монтморилоніту при 2930 й 2850 см^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язку N–C. Нові смуги в області 1380 й 1480 см^{-1} відповідають коливанням відповідно CH_2 і CH_3 -груп, пов'язаних із четвертинними атомами азоту.

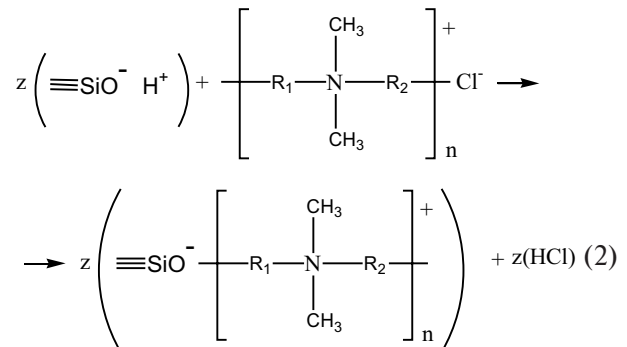
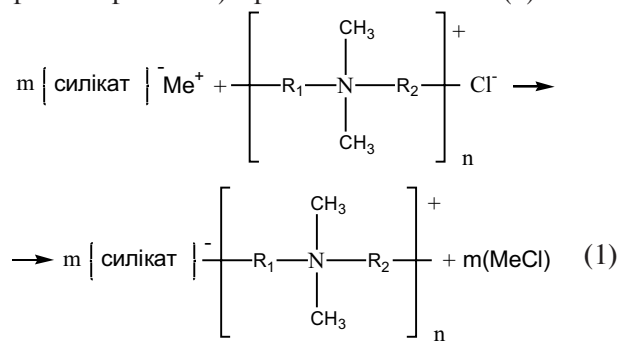
В області валентних коливань структурних гідроксильних груп (смуги 3690 , 3670 , 3620 см^{-1}) змін не відбулося. Однак, цікава ситуація спостерігається в області валентних коливань Si–O. Смуга 1120 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням Si–O з перпендикулярною зміною дипольного моменту щодо площини пакетів [7], не перетерплює змін при переході від вихідного до модифікованого монтморилоніту, а смуга при 970 см^{-1} у вихідному монтморилоніті з переходом до модифікованого роздвоюється двома смугами 1030 й 1010 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язку Si–O з паралельною зміною дипольного моменту щодо площини пакетів.

Оскільки октаедричні й тетраедричні шари монтморилоніту мають загальну сітку кисневих атомів [8], то природа катіонів безсумнівно впливає на положення смуг валентних Si–O-коливань. У роботах [6–8] відзначається, що зі збільшенням дефектності кристалічної структури монтморилоніту, що проявляється в наявності розірваних зв'язків на гранях кристалів і дефектів в октаедричних сітках, смуги Si–O-коливань з дипольною зміною паралельно площині шарів стає більш дифузійною й зміщується у бік низьких частот. Тобто модифікація приводить до формування більш довершеної структури мінералів.

На підставі аналізу природи взаємодії амінів з поверхнею глинистих мінералів, автори [9] припустили, що при адсорбції амінів між кислотними OH-групами поверхні й атомами азоту амінів утворюється водневий зв'язок.

Зрозуміло, що було б й у нашому випадку припустити існування подібного роду взаємодій, однак, відомо [9], що четвертинний атом азоту не здатний до утворення водневого зв'язку через відсутність у нього неподіленої пари електронів.

У такому випадку, виявлена нами причина щеплення органічних катіонів полііоненів на поверхні монтморилоніту обумовлена закріпленням органічних катіонів на обмінних позиціях у процесі іонообмінної адсорбції (1) і адсорбції силанольними групами кислого характеру (розірвані зв'язки на гранях кристалів) органічних катіонів (2). Таким чином, можна припустити, що модифікація монтморилоніту полііоненами приводить до формування більш довершеної структури шляхом адсорбції силанольними групами кислого характеру (розірвані зв'язки на гранях кристалів) органічних катіонів (2):



Порівняння смуг 770 й 730 cm^{-1} для вихідного й модифікованого монтморилоніту також свідчить на користь даного висновку. Так, автори [9] відносять ці смуги до деформаційних коливань гідроксильних груп решітки з дипольною поляризацією перпендикулярно площини шарів. Для модифікованого монтморилоніту ці смуги набагато меншої інтенсивності, чим для вихідного монтморилоніту й практично рівні за абсолютною інтенсивністю. Це свідчить про те, що в модифікованому монтморилоніті більша частина гідроксильних груп решітки прореагувала за схемою (2).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Wilde G.* Nanostructured Materials. — Amsterdam; Boston: Elsevier, 2009. — 374 p.
2. *Nicolais L., Carotenuto G.* Metal-Polymer Nanocomposites. — John Wiley & Sons, 2004. — 336 p.
3. *Joseph H. Koo* Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications. — McGraw-Hill, 2006. — 272 p.
4. *Овчаренко Ф.Д., Вдовенко Н.В.* Влияние природы поверхностно-активных веществ на свойства дисперсных минералов // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. — 1977. — С.35-43.
5. *Васильев Н.Г., Головки Л.В., Овчаренко Ф.Д.* Ионно-обменные центры слоистых силикатов и их количественное определение // Укр. хим. журн. — 1976. — Т.42. — Вып.11. — С.1206-1208.
6. *Тарасевич Ю.И., Радул Н.М., Овчаренко Ф.Д.* Исследование адсорбции n-пропилового спирта на монтмориллоните методом инфракрасной спектроскопии // Колл. журн. — 1968. — Т.30. — С.137-143.
7. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Инфракрасные спектры каолинита // Колл. журн. — 1969. — Т.31. — № 5. — С.753-758.
8. *Филимонов В.Н., Теренин А.Н.* Проявление в инфракрасном спектре взаимодействия адсорбированных органических молекул с кислотными центрами поверхности силикагеля и алюмосиликагеля // Докл. АН СССР. Сер. Физ. химия. — 1956. — № 109. — С.982-995.
9. *Катионный обмен бентонита / И.Х. Николов, Е.Э. Потапов, И.А. Туторский, И.Т. Младенов* // Химия и индустрия. — 1978. — № 50. — 345 с.
10. *Synthesis, structure and mechanical properties of nanocomposites based on organoclay and polymeric matrix different nature / Burmistr M.V., Ovcharov V.I., Shilov V.V., Sukhyu K.M., Gomza Yu. P., Grischenko V.K., Ovcharenko V.G.* // Technomer 03. 18. Fachtagung uber Verarbeitung und Anwendung von Polymeren. — Chemnitz. — 2003. — Band 2. — P.65-71.

Надійшла до редакції 2.07.2013