

УДК 54:001.8(470)

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕТРАФТОРФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ АНГИДРИДОМ

С. В. Кудашев<sup>1</sup>, З. М. Даниэль<sup>1</sup>, Ф. Дауда<sup>1</sup>, В. Н. Арисова<sup>1</sup>, А. И. Богданов<sup>1</sup>,  
В. Ф. Желтобрюхов<sup>1</sup>, А. А. Фофонова<sup>2</sup>, Е. А. Матушкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Волгоградский государственный технический университет*  
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28  
e-mail: [kudashev-sv@yandex.ru](mailto:kudashev-sv@yandex.ru)

<sup>2</sup> *Волгоградский государственный медицинский университет,*  
400131 Россия, Волгоград, площадь Павших борцов, 1

<sup>3</sup> *Волгоградский государственный социально-педагогический университет,*  
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 27

**Аннотация.** Методом рентгеноструктурного анализа на малых и широких углах дифракции была исследована структура монтмориллонита, модифицированного тетрафторфталевой кислотой и ее ангидридом. Рентгенофазовым анализом установлен состав исходной глины, включающий 98 % масс. монтмориллонита. Показано, что иммобилизация тетрафторфталевой кислоты и тетрафторфталевого ангидрида сопровождается формированием органоминеральных структур, как на поверхности, так и во внутрислоевых пространствах алюмосиликата.

**Ключевые слова:** тетрафторфталевый ангидрид, тетрафторфталевая кислота, фторорганические соединения, фторполимеры, монтмориллонит, иммобилизация, структура.

### Введение

Одним из путей разработки полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств является создание фторсодержащих композитов, включающих органоминеральные компоненты [1–4]. Использование слоистых монтмориллонитовых глин (ММТ), которые характеризуются анизотропией формы частиц, в качестве носителей фторорганических соединений различного химического строения [5], открывает принципиально новые возможности для получения фторированных материалов. Как правило, введение поли-, перфторированных соединений и ММТ в макромолекулярные системы сопровождается

повышением термической устойчивости, износостойкости, снижением горючести и газопроницаемости, а также возрастанием уровня физико-механических характеристик получаемых композитов [1–5].

Формирование органофильных слоев, т. е. органофилизация глины, будет способствовать проникновению макромолекул полимеров в ее межслоевые галереи за счет увеличения расстояния между слоями [6]. При этом особенности иммобилизации на ММТ тетрафторфталевой кислоты и ее ангидрида, а также структурные исследования данных органоглин в литературе не описаны. Наличие реакционноспособных групп в составе данных соединений обуславливает возможность их дальнейших химических превращений при введении иммобилизованных форм указанных веществ на стадии синтеза или переработки полиамидов, сложных полиэфиров и полиуретанов.

Цель работы – исследование методами мало- и широкоугловой рентгеновской дифрактометрии ММТ, модифицированного тетрафторфталевой кислотой и тетрафторфталевым ангидридом.

### Экспериментальная часть

В работе использовался натриевый ММТ с удельной поверхностью  $595 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (по воде) и емкостью катионного обмена  $100 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$  (ТОО «В-Clay», Казахстан). Тетрафторфталевая кислота (т. пл.  $150\text{--}155^\circ\text{C}$ ) и тетрафторфталевый ангидрид (т. пл.  $94\text{--}96^\circ\text{C}$ ) были предоставлены ООО «ПиМ Инвест» (Московская обл., г. Долгопрудный). Массовое содержание основного вещества в образцах составляло 97 %.

Модификацию глины фторированными соединениями проводили путем их УЗ-диспергирования ( $40 \text{ кГц}$ ) в среде циклогексанона (ЧДА) при  $50^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Структурные исследования высушенных под вакуумом образцов проводили при комнатной температуре на автоматизированном дифрактометре «Bruker D8 Advance» (съемка по Брэггу-Брентано «на отражение», излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр). Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программных комплексах «Diffraс.Eva» и «Topas». Дифрактограммы регистрировались для воздушно-сухих образцов исходного ММТ и двух органоглин, содержащих соответственно 5% масс. кислоты и ее ангидрида.

Регистрацию дифрактограмм исходного ММТ на широких углах (геометрия Дебая-Шеррера, «на пропускание») проводили при длине волны рентгеновского излучения  $1 \text{ \AA}$  (НИЦ «Курчатовский институт», станция «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения). В качестве калибранта угловой шкалы использовался кристаллический стандарт  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$  ( $a = 10,24 \text{ \AA}$ ).

### Обсуждение результатов

Методом рентгенофазового анализа (геометрия «на пропускание») было выявлено, что рентгенограмма исходной глины представлена значительным количеством кристаллических фаз, % масс.: 98 – ММТ, 1,2 – гипс, 0,3 – кварц и модификации кремнезема, 0,2 – кальцит, 0,2 – фосфаты, 0,1 – полевые шпаты. Характерная линия с выраженной асимметрией на  $23,3^\circ$  ( $d = 4,46 \text{ \AA}$ ), наблюдаемая и ранее авторами [7], относится к фазе ММТ и соответствует внутрислоевому упорядочению слоистой алюмосиликатной структуры. Ее форма указывает на двумерный характер (между соседними слоями алюмосиликатной структуры отсутствует ориентационное упорядочение).

При переходе от исходного ММТ к образцам глин, содержащих иммобилизованные тетрафторфталевою кислоту и ее ангидрид, на дифрактограммах (геометрия «на отражение») появляются два типа изменений (Табл. 1).

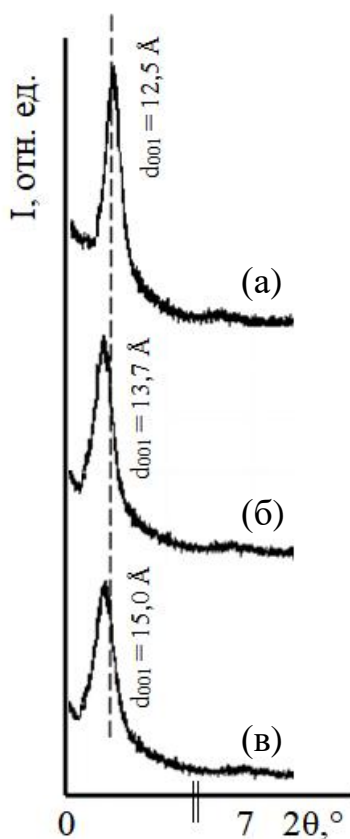
Таблица 1. Индексы ( $hkl$ ), межплоскостные расстояния ( $d$ ) и интенсивность дифракции ( $I, \%$ ) рефлексов на широких углах дифракции образцов глин

$hkl$	Модификатор глины					
	Отсутствует		Тетрафторфталевая кислота		Тетрафторфталевый ангидрид	
	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$
(003)	5,00	61	4,48	55	4,45	50
(110)	4,47	32	4,42	30	4,37	27
(004)	3,75	31	3,61	30	3,60	24
(005)	3,01	60	3,00	54	2,57	50
(200)	2,59	40	2,56	38	2,50	34
(006)	2,49	75	2,45	71	2,40	70
(007)	2,15	15	2,10	10	2,00	9
(008)	1,85	20	1,80	13	1,76	10
(009)	1,67	30	1,61	27	1,60	20
(060)	1,50	28	1,47	21	1,42	20

Во-первых, линии ММТ структуры, исходно наблюдавшиеся на интервале углов дифракции  $2\theta = 15\text{--}75^\circ$ , смещаются для органоглин в сторону меньших углов ( $\Delta 2\theta = 1\text{--}3^\circ$ ). Это смещение связано с процессами интеркаляции молекул тетрафталевой кислоты и ее ангидрида в межслоевые пространства глины. Другое сильное изменение дифрактограмм

связано с появлением пика вблизи  $2\theta = 21^\circ$  ( $d = 4,94 \text{ \AA}$ ), обусловленное формированием отдельной фазы тетрафторфталевой кислоты и ее ангидридом (включая многоцентровые протонодонорные и протоноакцепторные взаимодействия с функциональными группами алюмосиликатных пластин [6, 8]), как на поверхности ММТ, так и в его межслоевых пространствах. Интенсивность этой компоненты максимальна ( $I = 45 \%$ ) в случае органоглины, содержащей иммобилизованный тетрафторфталевый ангидрид ( $I = 18\%$  для ММТ, модифицированного тетрафторфталевой кислотой).

По данным малоугловой дифрактометрии (Рис. 1) при фиксированном содержании фторорганического соединения (5 % масс.) в глине увеличение межплоскостного расстояния между алюмосиликатными слоями (по положению малоуглового базального рефлекса  $d_{001}$ ) максимально для ММТ, содержащего тетрафторфталевый ангидрид. Указанные изменения (включая некоторое возрастание асимметричности линии малоуглового рефлекса) связаны с частичным химическим взаимодействием карбоксильных групп тетрафторфталевой кислоты с минеральной основой глины (оксидами металлов, вытеснением из солей поликремниевых кислот) [6], что затрудняет дальнейшее проникновение молекул данной кислоты в межслоевые пространства ММТ.



**Рисунок 1.** Малоугловые дифрактограммы образцов глин:  
*а* - исходный ММТ;  
*б* - содержит тетрафторфталевою кислоту;  
*в* - содержит тетрафторфталевый ангидрид.

### Заключение

Анализ совокупных данных мало- и широугловой дифрактометрии (значений  $d_{001}$ , интенсивности дифракции и положения рефлексов, формы линий) свидетельствует о том, что химическое строение фторорганического модификатора определяет его способность для интеркалирования в межслоевое пространство ММТ. Иммобилизация тетрафторфталевой кислоты на глине сопровождается преимущественным ее химическим взаимодействием с минеральной основой ММТ с образованием соответствующих солей, что приводит к меньшей величине  $d_{001}$  (по сравнению со значением  $d_{001}$  для органоглины, содержащей иммобилизованный тетрафторфталевый ангидрид).

### Список литературы

1. Features of Structural Transformations and Properties of Polycaproamide Modified with Polyfluorated Alcohol Immobilized on Montmorillonite, S. V. Kudashev, I. A. Zvereva, M. V. Chislov, V. M. Shapovalov, A. M. Valenkov, N. V. Kuznetsova, Russian Journal of Applied Chemistry, **2020**, 93(6), 854-860.
2. Reducing the Combustibility of Polycaproamide Using a Mixture of Polyelemental Flame Retardants, S. V. Kudashev, V. M. Shapovalov, A. M. Valenkov, V. N. Arisova, A. I. Bogdanov, V. F. Zheltobryukhov, Fibre Chemistry, **2020**, 51(5), 346-349.
3. Study of Ozone Aging of Fluorine-Containing Polydiurethane Elastomers, S. V. Kudashev, V. P. Medvedev, O. O. Tuzhikov, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, **2019**, 55(2), 359-362.
4. Investigation of Supermolecular Structure of Fluorine-Containing Polyethyleneterephthalate Monofibers, S. V. Kudashev, T. E. Sukhanova, P. N. Yakushev, V. V. Rodaev, V. M. Vasyukov, V. N. Arisova, A. I. Bogdanov, Fibre Chemistry, **2018**, 50(1), 19-23.
5. Methods of introducing poly- and perfluorinated fragments in to a macromolecular system (Review), S. V. Kudashev, Fluorine notes, **2020**, 3(130), 3-4. DOI: 10.17677/fn20714807.2020.03.02. – URL: [http://en.notes.fluorine1.ru/journals/by\\_issue/130](http://en.notes.fluorine1.ru/journals/by_issue/130).
6. Modification of  $\text{Na}^+$ -montmorillonite with mono- and bis(polyfluoroalkyl) phthalates, S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, O. A. Barkovskaya, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko, Russian Journal of Applied Chemistry, **2013**, 86(70), 1010-1015.
7. Structure of a Composite Material Based on Polyfluorinated Alcohol and Montmorillonite, S. V. Kudashev, Yu. M. Shulga, Russian Journal of Physical Chemistry A, **2018**, 92(10), 1953-1958.

8. Rakhimova, N. A. Hydrophobic and organophilic properties of polyfluoroalkyl-oligo- $\epsilon$ -caproamide as a Na<sup>+</sup>-montmorillonite modifier, N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev, Russian Journal of General Chemistry, **2011**, 81(2), 369-373.