

УДК 54:001.8(470)

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОГЛИНЫ НА ОСНОВЕ 1Н,1Н,13Н-ТРИГИДРОПЕРФТОРТРИДЕКАН-1-ОЛА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

С. В. Кудашев¹, З. М. Даниэль¹, Ф. Дауда¹, В. Н. Арисова¹, А. И. Богданов¹,
В. Ф. Желтобрюхов¹, А. А. Фофонова², Е. А. Матушкин³

¹ *Волгоградский государственный технический университет*
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28
e-mail: kudashev-sv@yandex.ru

² *Волгоградский государственный медицинский университет,*
400131 Россия, Волгоград, площадь Павших борцов, 1

³ *Волгоградский государственный социально-педагогический университет,*
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 27

Аннотация. Модификацией слоистого алюмосиликата монтмориллонита 1Н,1Н,13Н-тригидроперфтортридекан-1-олом получена органоглина. Рентгеновской дифракцией на малых углах рассеяния оценены возможности для интеркаляции молекул полифторированного спирта во внутрислоевые пространства глины, а методом энергодисперсионного микрорентгеновского анализа исследован элементный состав образцов.

Ключевые слова: полифторированный спирт, фторполимеры, монтмориллонит, композиты, иммобилизация, органоглина, структура, элементный анализ.

Введение

В литературе достаточно подробно описаны особенности создания композиций на основе элементоорганических соединений (азот-, фосфор-, сера-, кремний- и борорганические вещества) и слоистых наполнителей (монтмориллонит, сапонит, каолин, вермикулит, графит и т. д.) для последующего их использования в качестве модифицирующих добавок в полимеры [1]. Пленки, нити и монолитные изделия, включающие композиции данных соединений, демонстрируют улучшенные свойства, чем исходный полимер.

Органофилизация монтмориллонитовой глины (ММТ) путем иммобилизации различных соединений обеспечивает повышение сродства к органической полимерной матрице [2–4]. При выборе способов модифицирования ММТ существенную роль имеет характер распределения элементоорганической компоненты на поверхности минерала, в его внутрислоевых пространствах, а также устойчивость формируемых структур. О применении в качестве модификаторов глин фторорганических (включая поли- и перфторированных) соединений имеются лишь отрывочные сведения (фторалканы, фторалкиламмонийные соли, фторалкилсульфонат натрия) [1].

Модификация полифторированными спиртами-теломерами $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-5$) слоистого алюмосиликата (ММТ), способного расслаиваться в полимерной матрице до единичных монослоев, обладающих толщиной порядка 1 нм, открывает новые перспективы для создания фторсодержащих композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств [4, 5]. В работах [6–14] были исследованы особенности интеркаляции макромолекул ряда гетероцепных полимеров во внутрислоевые пространства ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом, а также последующая дезинтеграция частиц глины до единичных монослоев, приводящая к частичному высвобождению в объем полимерной матрицы молекул полифторированных спиртов и происходящим химическим и физико-химическим процессам с их участием в макромолекулярной системе. Представляет практический интерес дальнейшее получение новых модифицирующих добавок на основе ММТ и полифторированных спиртов со степенью теломеризации $n > 5$.

Цель работы – получение новой органоглины на основе ММТ и 1Н,1Н,13Н-тригидроперфтортридекан-1-ола ($n = 6$), исследование ее структуры и элементного состава.

Экспериментальная часть

В работе использовался натриевый ММТ с удельной поверхностью $595\text{ м}^2/\text{г}$ (по воде) и емкостью катионного обмена $100\text{ мг-экв}/100\text{ г}$ (ТОО «В-Clay», Казахстан). Полифторированный спирт со степенью теломеризации $n = 6$ (т. пл. $129\text{--}130^\circ\text{C}$) был предоставлен ООО «ПиМ Инвест» (Московская обл., г. Долгопрудный). Массовое содержание основного вещества в образце составляло 90% .

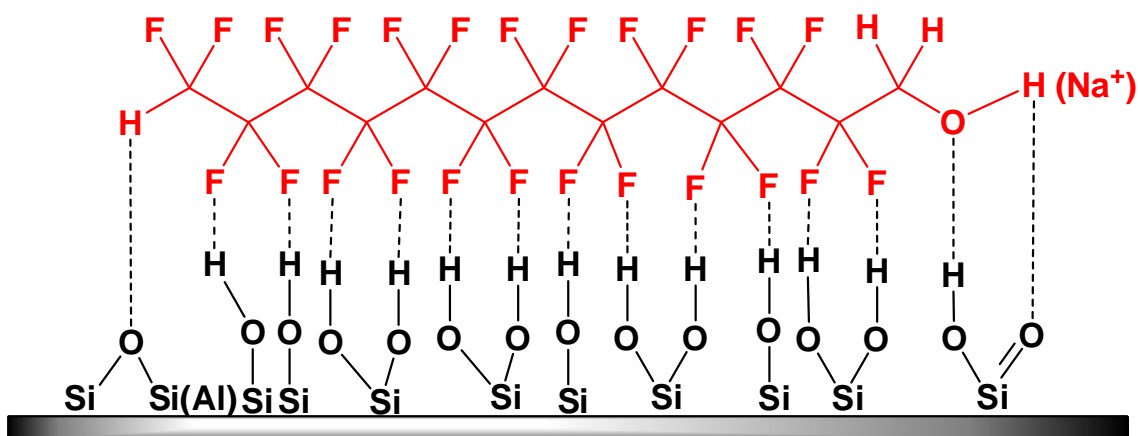
Модификацию глины полифторированным спиртом проводили путем УЗ-диспергирования (40 кГц) равных по массе навесок в среде изопропанола (ЧДА) при 70°C в течение 1 ч. Затем упаривали остатки растворителя из глины и сушили продукт при 50°C под вакуумом. О количестве поглощенного глиной модификатора судили гравиметрическим

методом. Содержание 1Н,1Н,13Н-тригидроперфтортридекан-1-ола в модифицированном ММТ составляло 61,5 мас. %.

Дифрактограммы в интервале углов рассеяния $2\theta = 0-8^\circ$ регистрировали 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 «Diffrac.Eva» и «Topas». Качественный и количественный элементный анализ глин проводили с применением сканирующего электронного микроскопа «Versa 3D DualBeam» (FEI), оснащенного приставкой для проведения энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа.

Обсуждение результатов

Повышенная кислотность 1Н,1Н,13Н-тригидроперфтортридекан-1-ола, связанная с отрицательным *I*-эффектом атомов фтора, приводит к частичному вытеснению из солей поликремниевых и угольной кислот, а также реакции оксидов металлов, составляющих минеральную основу глины, с данным спиртом, способствуя образованию полифторированных алкоголятов $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}]_y\text{M}_x$ (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}$ и т. д.) и «закреплению» модификатора как на поверхности минерала, так и в его межслоевых пространствах (необратимость сорбции спирта на глине). Другим возможным «удерживающим» фактором является формирование сетки *H*-связей между атомами фтора и водорода групп $\sim\text{Si}(\text{Al})\text{-OH}$, которыми изобилует поверхность слоистого алюмосиликата:



Накопление полярного полифторированного спирта в слоистом алюмосиликате обуславливает сдвиг базального рефлекса в область малых углов с характерным возрастанием величины межплоскостного расстояния (Табл. 1). Указанное смещение связано

с процессами интеркаляции молекул спирта-теломера в галереи глины ММТ и формированием гидрофобных органоминеральных комплексов.

Таблица 1. Изменение величин межплоскостного расстояния (d_{001}) и интенсивности рефлекса (I) в образцах глин по данным рентгеновской дифракции на малых углах рассеяния.

Параметр	Образец	
	исходная глина	органоглина
d_{001} , нм	1,25	2,90
I , имп/сек	73,70	15,80

Применение энергодисперсионного микрорентгеновского анализа позволило установить полиэлементный состав органоглины (Рис. 1). Сера в исходном алюмосиликате присутствует в виде микроскопических рассеянных пластинок гипса (0,03 ат. %), сульфидная сера отсутствует. Содержание некоторых элементов (в пересчете на оксиды) в ММТ следующее, % масс.: 3,80 (Na_2O), 2,25 (MgO), 16,57 (Al_2O_3), 53,72 (SiO_2), 1,08 (K_2O) и 3,03 (Fe_2O_3).

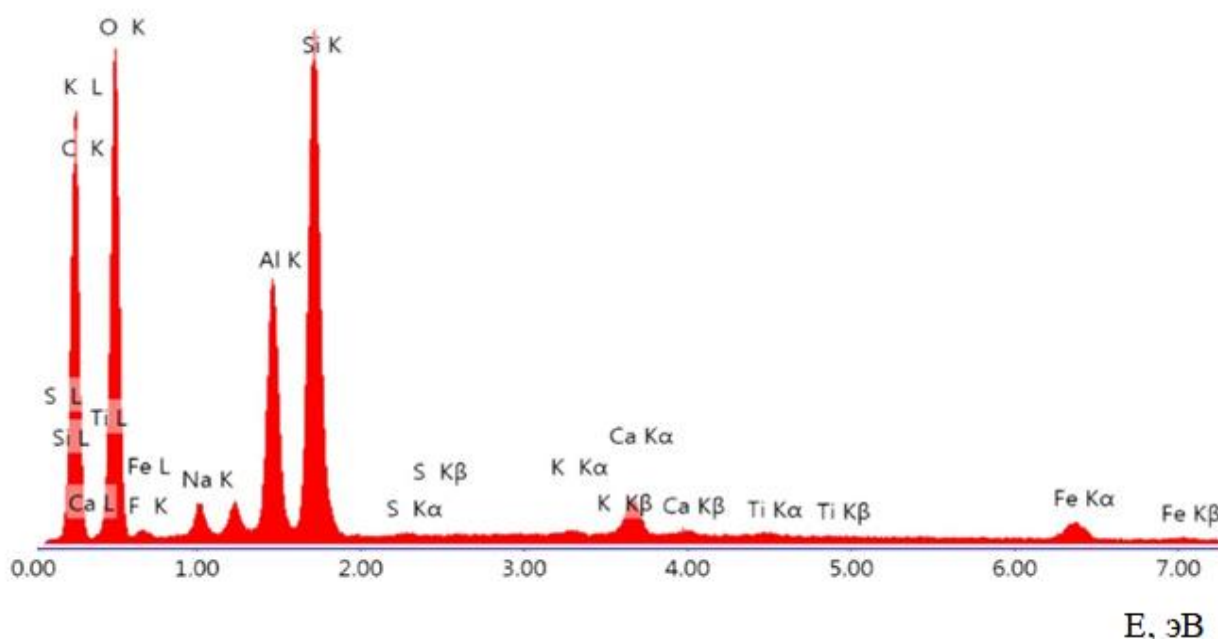


Рисунок 1. Элементный анализ органоглины: E – энергия связи.

Заключение

Модификация ММТ полифторированным спиртом ($n = 6$) приводит к интеркаляции его во внутрислоевые пространства данного слоистого алюмосиликата и формированию органоминеральных структур, что будет способствовать повышению совместимости данного

фторсодержащего наполнителя и полимерной матрицы, а также облегчать формирование композиционных интеркаляционных и эксфолиационных морфологий.

Список литературы

1. 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://ru.notes.fluorine1.ru/journals/by_issue/130.
2. Modification of 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(7), 1010-1015.
3. Hydrophobic and organophilic properties of polyfluoroalkyl-oligo-ε-caproamide as a Na⁺-montmorillonite modifier, N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev, Russian Journal of General Chemistry, **2011**, 81(2), 369-373.
4. Organophilization of Na⁺-montmorillonite with polyfluorinated alcohols, N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev, Russian Journal of Applied Chemistry, **2010**, 83(11), 2035-2040.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. X-Ray Structure and PMR Spectra of Polycaproamide Modified by a Polyfluorinated Alcohol, S. V. Kudashev, N. A. Zhuravlev, V. M. Shapovalov, T. A. Denisova, A. M. Valenkov, V. F. Zheltobryukhov, Fibre Chemistry, **2019**, 51(1), 9-13.
9. 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.
10. Composites of Reduced Flammability Based on Amorphous Elastic Polyurethane and Halogen-containing Flame Retardant, S. V. Kudashev, V. P. Medvedev, Russian Journal of Applied Chemistry, **2018**, 91(3), 483-486.

11. Fluorine-Containing Polyamide Composites with Reduced Combustibility, S. V. Kudashev, V. N. Arisova, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **2018**, 54(6), 1165-1168.
12. 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.
13. Production and Properties of Fluorine-Containing polyester Composite Monofilaments, S. V. Kudashev, V. V. Rodaev, V. M. Vasyukov, V. N. Arisova, A. I. Bogdanov, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, *Fibre Chemistry*, **2018**, 4(5), 327-329.
14. Production of fluorine-containing composite materials based on polydieneurethane and montmorillonite, S. V. Kudashev, A. V. Nistratov, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, *International Polymer Science and Technology*, **2018**, 45(1), 11-14.