

## ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© О. Ю. Голубева,\* О. С. Доманова, В. Л. Уголков, В. В. Гусаров

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук  
Россия, 199155, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, литер Б; e-mail: olga\_isc@mail.ru*

*Гибридные органо-неорганические наноструктуры получены путем обработки синтетических слоистых силикатов со структурой монтмориллонита алифатическими и ароматическими аминами. Характер взаимодействия органических соединений с поверхностью слоистых силикатов исследован методами электронной просвечивающей микроскопии, ИК спектроскопии поглощения и дифференциальной сканирующей калориметрии.*

В последние годы активно развивается ряд научных направлений, связанных с синтезом и исследованием гибридных органо-неорганических материалов. Сочетая в себе характеристики органических и неорганических веществ, такие структуры имеют большой потенциал при разработке новых материалов с разнообразными сочетаниями физико-технических и эксплуатационных характеристик.

Гибридные органо-неорганические структуры на основе слоистых силикатов являются очень перспективными материалами для применения в различных областях промышленности. Слоистые силикатные материалы в силу своих структурных особенностей обладают рядом практически важных характеристик, таких как способность к сорбции, ионному обмену, каталитическому действию. Эффективная модификация поверхности органическими соединениями позволяет расширить области применения слоистых силикатных материалов. Так, например, в определенных условиях к слоистым силикатным материалам предъявляется требование гидрофобности поверхности. Поскольку в обычном состоянии большинство слоистых силикатных материалов характеризуется большей или меньшей гидрофильностью, получить гидрофобную поверхность можно с помощью обработки ее органическими соединениями. Получение таких органосиликатных комплексов позволяет использовать силикатные материалы в качестве наполнителей полимерных сред и пластификаторов.

В гидротермальных условиях можно получать наноразмерные слоистые силикаты. Получение слоистых силикатов в наносостоянии может от-

крыть новые возможности их использования. Одним из перспективных направлений использования таких материалов является получение полимер-неорганических нанокомпозитов. Известно, что композит, содержащий всего 2–3% органически-модифицированного природного глинистого минерала, характеризуется резким увеличением жесткости, прочности и барьерных свойств. Можно прогнозировать, что при использовании наноразмерного синтетического наполнителя эффекты на свойствах композитных материалов будут значительно ярче. В то же время использование наноразмерных силикатных материалов различного химического состава требует нового подхода к модификации их поверхности органическими соединениями. Высокая степень дисперсности, склонность наночастиц к агрегации приводят к необходимости исследования гибридных наноструктур и механизма взаимодействия органических соединений с поверхностью наночастиц.

Целью настоящей работы был синтез и исследование органо-неорганических наноструктур на основе синтетических слоистых силикатов и азотсодержащих органических соединений.

Используемые в работе в качестве основы для получения органо-неорганических наноструктур слоистые силикаты (состав образцов см. таблицу) относятся к силикатам структурного типа 2:1 (согласно классификации слоистых и слоисто-ленточных силикатов [1]) и имеют пакетную структуру, состоящую из одного октаэдрического и двух тетраэдрических кремнекислородных слоев. Нестехиометрические замещения в структуре таких силика-

Составы и режимы синтеза слоистых силикатов

Обозначение образцов	Состав	Исходные реагенты	Условия гидротермальной обработки		
			продолжительность, ч	давление, МПа	температура, °С
1	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	$SiO_2, MgO, NaOH$	1	70	250
2	$(Al_{1,33}Mg_{0,67})Si_4O_{10}(OH)_2Na_{0,17} \cdot nH_2O$	$SiO_2, MgO, Al_2O_3, NaHCO_3$	3	70	300

тов компенсируются обменными катионами в межслоевом пространстве, способном изменять размеры в широком диапазоне значений при внедрении молекул воды или органических соединений. На поверхности слоистых силикатов с такой структурой имеется большой набор активных центров адсорбции различной природы. При этом следует учитывать, что отдельная частица слоистых силикатов рассматриваемого структурного типа имеет разные по свойствам поверхности: две на внешней стороне и одну внутри кристалла [2]. Внешними могут быть базальные поверхности и поверхности скола (оборванный край кристаллической решетки), а внутренними – базальные поверхности отдельных слоев, находящиеся в поле влияния соседних плоскостей, и поэтому по энергетическому состоянию отличающиеся от базальных плоскостей, свободных от такого влияния [2]. Помимо активных центров на поверхности, адсорбционную способность слоистых силикатов со структурой монтмориллонита повышает их склонность к образованию вторичной структуры – так называемой крипоструктуры. Образование крипоструктуры сопровождается агрегацией более мелких частиц в крупные агрегаты с пористой структурой.

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопического исследования образцов слоистых силикатов в исходном состоянии и обработанных органическими соединениями. Как видно из рис. 1, а, наличие вторичной структуры характерно для исходного образца 1. Образец 2 содержит большую долю отдельных наночастиц, не объединенных в крупные агрегаты. Такие различия могут быть связаны с составом образцов, разницей в размерах и режимах синтеза. На рис. 1, б, г, д, е представлены также электронные микрофотографии образцов 1 и 2, обработанных гексадециламином и дифениламином. В структуре этих образцов не отмечается каких-либо значительных изменений. Обработка образца 2 гексадециламином привела к появлению вторичной структуры (рис. 1, г, д). Это свидетельствует о том, что произошла адсорбция

гексадециламина на внешней поверхности частиц образца 2, которая привела к «склеиванию» частиц. Для образца 2, обработанного дифениламином, такого эффекта не наблюдается.

На рис. 2 и 3 приведены ИК спектры поглощения исследуемых образцов. Интенсивные полосы поглощения с максимумами в областях 1000–1100 и 460–480  $cm^{-1}$  вызваны колебаниями связи Si–O в тетраэдрах  $SiO_4$ . Полосы поглощения в областях 2620–2630, 2850 и 1470–1480  $cm^{-1}$  характеризуют колебания связи C–H, что свидетельствует о наличии в структуре органических соединений.

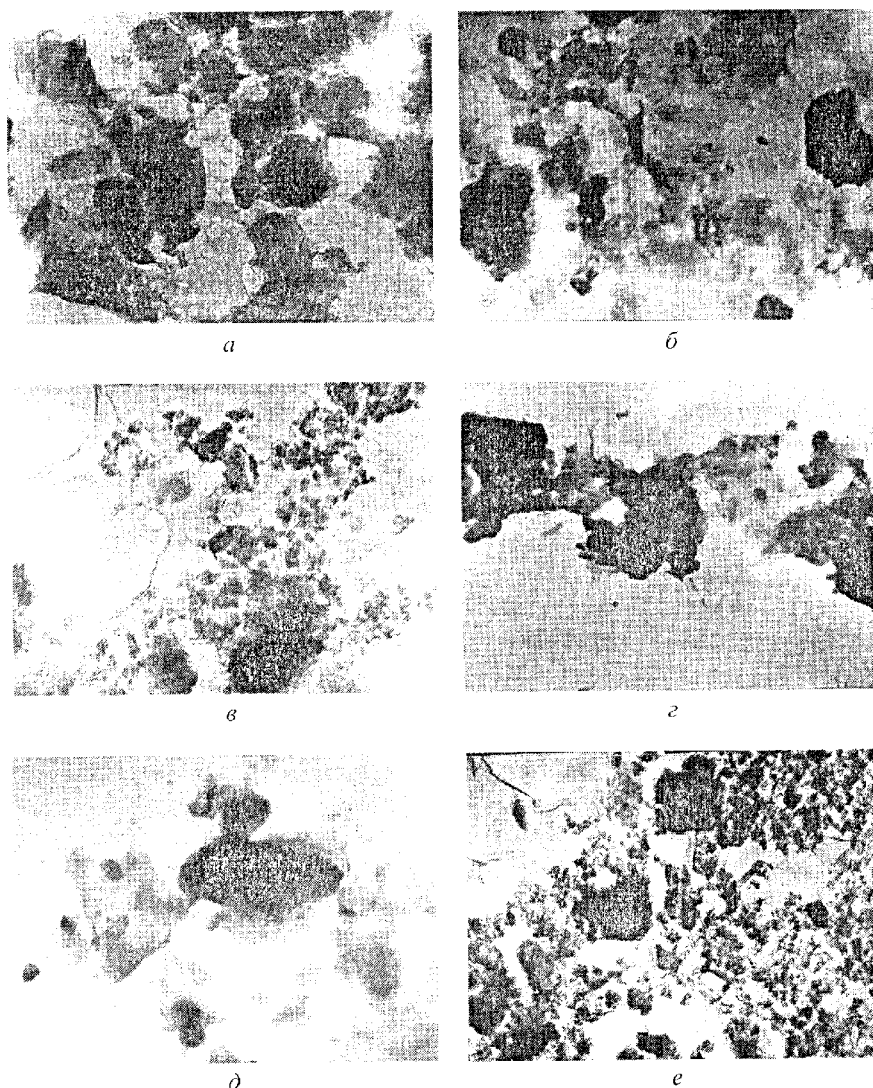
Важной составляющей слоистых силикатов является кристаллизационная вода и гидроксильные группы. Широкая полоса поглощения при 3400  $cm^{-1}$  соответствует валентным колебаниям, а полоса при 1640  $cm^{-1}$  – деформационным колебаниями адсорбированных молекул воды в межслоевом пространстве необработанных органикой образцов 1 и 2. На ИК спектрах образцов 1 и 2, обработанных гексадециламином и дифениламином, эти полосы поглощения отсутствуют, что свидетельствует о том, что молекулы органических соединений вошли в межслоевое пространство и вытеснили большую часть находящейся там воды.

Этот вывод подтверждается и результатами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), представленными на рис. 4–7. Из представленных результатов можно заключить, что обработанные органикой образцы содержат меньшее количество сорбированной воды, чем необработанные исходные образцы. Об этом свидетельствуют различия в массопотерях и величинах эндотермических эффектов в области 100°C. Сравнение кривых потерь массы исходных и обработанных образцов свидетельствует о том, что потери массы образцов модифицированных органикой в области температур 200–700°C обусловлены наличием в структуре слоистых силикатов органических соединений, адсорбированных на различных активных центрах поверхности. Потери массы в области температур в области 200–400°C могут быть частично связаны

для  
ия  
е-  
м-  
и-  
а,  
ги,  
зи-  
го  
ях  
че.  
пи-  
та-  
по-  
кая  
ц к  
ова-  
имо-  
тью

здо-  
ос-  
тсо-

для  
ктур  
ицу)  
(со-  
точ-  
гуру,  
тет-  
ехно-  
лика-



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии образцов. *a* – образец 1 исходный; *б* – образец 1, обработанный гексадециламином; *в* – образец 2 исходный; *г, д* – образец 2, обработанный гексадециламином; *е* – образец 2, обработанный дифениламином. 1 см на фотографии соответствует 110 нм.

с наличием органических компонентов, находящихся в свободном или слабосвязанном состоянии. Об этом свидетельствует ярко выраженный эндотермический эффект в области 200°C, отмечаемый на термограмме образца 1 (рис. 4, кривые 2, 3), обработанного гексадециламином, и характерного для чистого гексадециламина в свободном состоянии. Однако интенсивные потери массы в области температур 450–700 и 450–900°C, наблюдаемые соответственно для образцов 1 и 2, модифицированных органикой, свидетельствуют о вхождении органических соединений в структуру слоистых силикатов и образовании с ними прочных комплексов, разрушающихся лишь при высоких температурах. Учитывая данные ИК спектроскопии об отсутствии сорбированной воды в межслоевом пространстве обработанных органическими соединениями

образцов, можно сделать вывод о том, что получены органо-неорганические гибридные наноструктуры, содержащие органические соединения, интеркалированные в межслоевом пространстве как в свободном, так и в связанном состоянии, а также адсорбированные на внешней поверхности наночастиц.

На рис. 4 и 6 сопоставлены результаты (данные ДСК) обработки гексадециламином исходного образца 1 и образца 2, предварительно обработанного 1 М. раствором соляной кислоты. Как известно [3], кислотная обработка слоистых силикатов способствует активации их поверхности за счет появления новых активных центров. Такая обработка могла бы повысить эффективность взаимодействия гексадециламина с поверхностью силикатных наночастиц, однако, как можно заключить на основании дан-

ных, приведенных на рис. 4 и 6, такой эффект не был получен.

Характер кривых ДСК свидетельствует, что эффективность обработок слоистых силикатов ис-

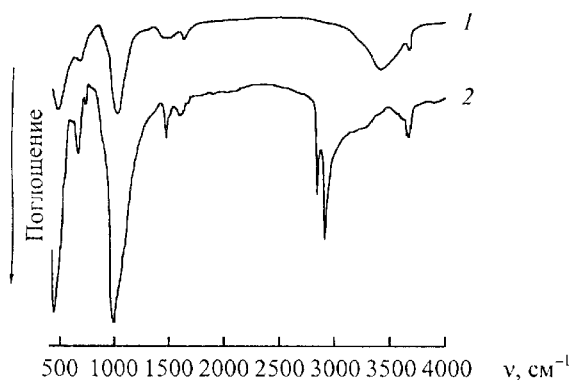


Рис. 2. ИК спектры поглощения образца 1: 1 – исходного; 2 – обработанного гексадециламином.

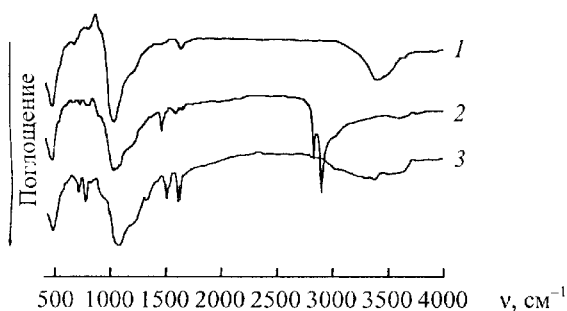


Рис. 3. ИК спектры поглощения образца 2: 1 – исходного; 2 – обработанного гексадециламином, 3 – обработанного дифениламиноном.

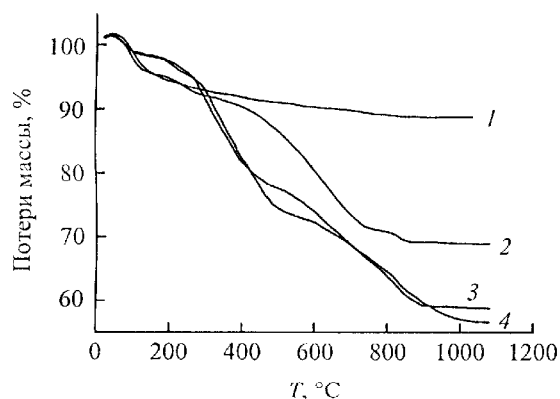


Рис. 4. Потери массы при нагревании образца 1: 1 – исходного; 2 – обработанного дифениламиноном, 3 – обработанного 1 М раствором соляной кислоты и гексадециламином, 4 – обработанного гексадециламином.

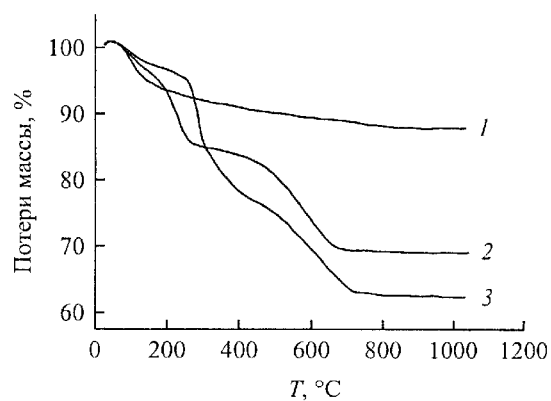


Рис. 5. Потери массы при нагревании образца 2: 1 – исходного; 2 – обработанного дифениламиноном, 3 – обработанного гексадециламином.

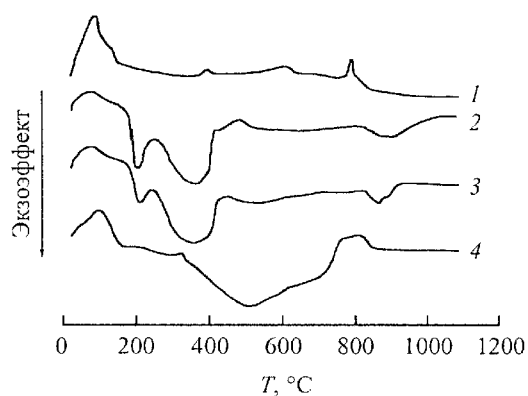


Рис. 6. Термограммы образца 1: 1 – исходного; 2 – обработанного дифениламиноном; 3 – обработанного 1 М раствором соляной кислоты и гексадециламином; 4 – обработанного гексадециламином.

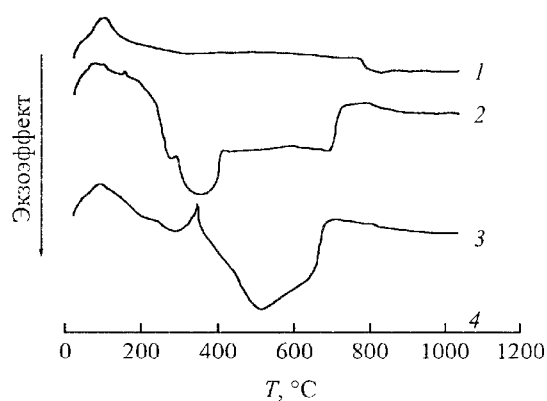


Рис. 7. Термограммы образца 2: 1 – исходного; 2 – обработанного дифениламиноном; 3 – обработанного гексадециламином.

пользуемыми алифатическими и ароматическими аминами несколько различна. Как следует из кривых потери массы, в структуру обоих исследуемых образцов удалось ввести большее количество гексадециламина, чем дифениламина. Такой результат согласуется с обсуждаемыми ранее результатами электронномикроскопического исследования, согласно которым обработка гексадециламином образца 2 привела к появлению кригтоструктуры, чего не произошло при обработке дифениламином. Таким образом, гексадециламин адсорбировался как на внешней, так и на внутренней поверхности силикатных наноструктур, в то время как большая часть дифениламина вошла в межслоевое пространство исследуемых образцов. При этом существенной разницы в эффективности обработки органическими соединениями образцов 1 и 2, имеющих разный состав и сильно различающиеся величины емкости катионного обмена, не наблюдается.

Образец	Средний размер частиц, нм	Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г
1	~50	10
2	~5	80

Считается, что определяющей величиной при проведении поверхностной модификации слоистых силикатов структурного типа 2:1 органическими соединениями является величина емкости катионного обмена. Емкость обмена катионов обусловлена входением в межслоевое пространство катионов для компенсации отрицательных зарядов, появляющихся в решетках слоистых силикатов, а также для компенсации зарядов, появляющихся на сколах и гранях кристалла. Образец 1 является слоистым силикатом, в октаэдрическом слое которого, представляющем собой магниевый-кислородно-гидроксильный слой, отсутствуют изоморфные замещения. Величина его емкости катионного обмена при этом определяется только нескомпенсированным зарядом на сколах поверхности частиц и является довольно низкой. В октаэдрическом слое образца 2 часть магния заменена на алюминий, что приводит к увеличению емкости катионного обмена.

Несмотря на низкое значение емкости катионного обмена, образец 1 был эффективно обработан как алифатическими, так и ароматическими азотсодержащими соединениями. При этом результаты исследования показали, что органические соединения

находятся в структуре образца 1 в связанном состоянии. Это свидетельствует о том, что ионный обмен с межслоевыми катионами в структуре слоистых силикатов не является единственным механизмом взаимодействия органических соединений с внутренней поверхностью силикатов структурного типа 2:1, а процесс образования органо-неорганических гибридных комплексов требует дальнейшего изучения.

### Экспериментальная часть

Для получения органо-неорганических гибридов были использованы слоистые силикатные наночастицы со структурой монтмориллонита. Синтез проводили в гидротермальных условиях. Состав наночастиц, условия их синтеза приведены в таблице. Подробно выбор режимов синтеза и методы исследования силикатных наночастиц описаны в работе [4].

Средний размер частиц определяли на основании данных электронномикроскопического исследования образцов и расчета по формуле Шеррера [5] по данным исследования частиц методом рентгеновской дифракции. Емкость катионного обмена синтезированных силикатов оценивали методом, который относится к наиболее распространенным методам определения обменной емкости сильнокислых катионитов [6]. Метод заключается в переводе натриевой формы исследуемых силикатов в кальциевую путем помещения пробы исследуемых образцов в 0.1 н. раствор хлористого кальция. Содержание кальция в равновесном растворе определяли путем титрования пробы трилоном Б. Равновесную обменную емкость вычисляли в мг-экв/г по разности содержания кальция в исходном и равновесном растворе.

Синтезированные слоистые силикаты интеркалировали гексадециламином  $C_{16}H_{33}NH_2$  и дифениламином  $C_{12}H_{10}NH$  (Merck Schuchardt OHG).

Интеркаляция органических молекул в структуру слоистых силикатов была проведена с помощью методики, предложенной в работе [3] для поверхностной модификации глинистых минералов, в основе которой лежит принцип ионного обмена. 0.6 г гексадециламина или дифениламина смешивали с 0.6 мл концентрированной соляной кислоты (37%) и 20 мл дистиллированной воды. Полученный раствор добавляли к 50 мл водной суспензии, содержащей 1.5 г силикатных наночастиц. Полученную смесь тщательно перемешивали при 80°C. Через 1 ч

осадок отфильтровывали и многократно промывали холодной и горячей (80°C) водой, а затем высушивали.

Модифицированные органикой слоистые силикаты исследовали методами электронной просвечивающей микроскопии (электронный микроскоп ЭМ-125,  $U_{\text{уск}}$  75 кВ), ИК спектроскопии поглощения (спектрофотометр Specord M-80) и дифференциальной сканирующей калориметрии (калориметр STA 429, Netzsch).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-00202-а), молодых кандидатов наук Санкт-Петербурга (грант PD06-1.3-26) и Санкт-Петербургского научного центра Российской академии наук.

### Список литературы

- [1] Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наук. думка, 1996. 130 с.
- [2] Арипов Э.А., Аззамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: Фан, 1983. 164 с.
- [3] Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1970. 320 с.
- [4] Голубева О.Ю., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 1. С. 26.
- [5] Русаков В.В. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.
- [6] Солдадзе К.М., Паишков А.Б., Титов В.С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М.: Изд. хим. лит., 1960. 356 с.