

© Голубева О. Ю., Гусаров В. В.

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ СО СТРУКТУРОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА. ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2*

В гидротермальных условиях получены слоистые силикатные наноструктуры, отвечающие общей формуле природного минерала монтмориллонита. Показано, что условия гидротермального синтеза позволяют контролировать фазовый и химический составы, а также размеры частиц слоистых силикатов. Возможность контроля характеристик синтетических слоистых силикатов определяет перспективность их использования для получения полимернеорганических нанокompозитов с заданными свойствами.

Введение. Полимернеорганические нанокompозиты представляют собой класс материалов, полученных с использованием неорганических наночастиц, гомогенно диспергированных в полимерной матрице. Получение и изучение полимернеорганических нанокompозитов является в настоящее время одной из активно развивающихся областей химии и материаловедения. Это связано с уникальной структурой таких материалов и существенным улучшением ряда свойств по сравнению как с ненаполненными полимерами, так и с соответствующими макро- и микрокомпозитами.

Полимернеорганические нанокompозиты получают путем диспергирования в полимерной матрице небольшого количества (1—5 мас. %) неорганического наполнителя, частицы которого имеют один из размеров менее 100 нм. Всплеск интереса к полимернеорганическим нанокompозитам связан с работами ученых исследовательского центра Тоюта, которые начиная с 1987 г. опубликовали цикл статей, содержащих результаты исследования нанокompозитов на основе нейлона и глинистых минералов (например, [1]). Было обнаружено, что небольшие добавки слоистых силикатов, в частности монтмориллонита, приводят к значительному увеличению термической устойчивости и улучшения механических характеристик полимера. При этом для получения максимального эффекта, оказываемого на свойства введением в полимерную матрицу неорганического наполнителя, необходимо достижение полной эксфолиации, или расслаивания силикатных структур на отдельные слои. В кристаллах природных глинистых минералов с базисным размером 100—500 нм и толщиной 25—40 нм смежные слои, имеющие толщину около 1 нм, менее прочно связаны друг с другом. Полярные адсорбаты (вода, спирты, амины) способны внедряться в структуру таких минералов, значительно увеличивая расстояние между слоями

Материал доклада, сделанного на Международной конференции «Структурная химия частично упорядоченных систем, наночастиц и нанокompозитов» (27—29 июня 2006 г., Санкт-Петербург).

вплоть до их расслаивания. Эта особенность глинистых минералов и определила их широкое использование в качестве наполнителей для полимерных нанокомпозитов.

Таким образом, при использовании минералов со слоистой структурой в качестве наполнителей полимернеорганические нанокомпозиты на их основе представляют собой полимерные системы, содержащие усиливающие элементы в виде пластин толщиной около 1 нм с различным отношением длины к сечению. Такие нанокомпозиты обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими композитными материалами. Значительное улучшение целого ряда свойств — повышение прочности, высокая температура деструкции, снижение коэффициента теплового расширения, низкая газопроницаемость, повышенная химическая устойчивость и ионная проводимость — может быть получено при добавлении к полимеру лишь 2—3 мас. % неорганического наполнителя (например, [2—7]). При исследовании полимерных нанокомпозитов, полученных с использованием слоистых силикатов, было также обнаружено улучшение ряда свойств, которое не может быть реализовано при использовании каких-либо других наполнителей (например, устойчивость к распространению пламени или резкое увеличение барьерных свойств).

В то же время монтмориллонит как наполнитель для полимернеорганических нанокомпозитов обладает рядом недостатков. Так, природные глинистые минералы обычно представляют собой смесь нескольких минералов и, следовательно, являются неоднородными по химическому, фазовому и дисперсионному составу. Это обстоятельство усложняет задачу создания новых функциональных нанокомпозитов с заданными свойствами.

В настоящее время актуальной задачей в области исследования полимернеорганических нанокомпозитов является получение материалов не просто с улучшенными свойствами, но и обладающих рядом новых характеристик. Можно предположить, что химический состав, дисперсность, размер и морфология частиц наполнителя могут оказывать значительное влияние на свойства конечного полимернеорганического нанокомпозита. Направленный синтез слоистых наночастиц позволяет получать материалы заданного состава, размеров частиц, толщины слоев и величины межслоевого пространства. Варьирование химического состава позволит не только улучшать механические и термические свойства полимерной матрицы, но и придавать ей новые свойства, например магнитные и электрические.

В работе представлены результаты исследования возможностей использования синтетических слоистых силикатов в качестве наполнителей для полимерных нанокомпозитов.

Экспериментальная часть. Слоистые силикатные наночастицы со структурой монтмориллонита синтезированы в гидротермальных условиях. Составы, продолжительность синтеза и размеры частиц по данным электронной микроскопии приведены в таблице.

Исходные вещества, взятые в соответствии со стехиометрией силикатов, составы которых приведены в таблице, обрабатывали в гидротермальных условиях растворами NaOH и NaHCO₃ при 300 °C и давлении 70 МПа. Продолжительность синтеза изменяли от 1 до 24 ч. В качестве исходных реагентов использовали высушенные и измельченные силикагель (SiO₂·nH₂O), MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, а также Mg(OH)₂ и Al(OH)₃, осажденные из растворов MgCl₂ и AlCl₃ соответственно.

Состав исследуемых в работе слоистых силикатов отвечает общей формуле минералов группы монтмориллонита Na_{0,33}X₂₋₃Y₄O₁₀(OH)₂·nH₂O, где X = Al, Mg, Fe, Co, Ni; Y = Si, Al, Fe. Проведен синтез слоистых силикатов, состав которых отвечает крайним членам изоморфного ряда минералов группы монтмориллонита, сапониту Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O (образец 1) и бейделлиту Al₂(Si_{3,33}Al_{0,67})O₁₀(OH)₂Na_{0,67}·nH₂O (образец 6). Получены также образцы с различной степенью замещения магния на алюминий (образцы 3—5) и образец, в октаэдрических слоях которого часть магния заменена на железо (образец 2).

Состав, условия синтеза и размер частиц исследуемых слоистых силикатов

Номер образца	Состав	Время гидротермальной обработки, ч	Средний размер частиц, нм
1	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	1	25—50
2	$(Fe_{0.17}Mg_{1.83})Si_4O_{10}(OH)_2Na_{1.83} \cdot nH_2O$	20	25—50
3	$(Al_{1.33}Mg_{0.67})Si_4O_{10}(OH)_2Na_{0.17} \cdot nH_2O$	24	~25
4	$(Al_{1.33}Mg_{0.67})Si_4O_{10}(OH)_2Na_{0.17} \cdot nH_2O$	3	~5
5	$(Al_{1.83}Mg_{0.17})Si_4O_{10}(OH)_2Na_{0.17} \cdot nH_2O$	3	~5
6	$Al_2(Si_{3.33}Al_{0.67})O_{10}(OH)_2Na_{0.67} \cdot nH_2O$	3	~5

С целью придания гидрофобных свойств поверхности наночастиц и повышения ее сродства к полимерным материалам было проведено модифицирование поверхности ряда образцов органическими соединениями — (аминоэтиламинометил)фенил-триметоксисиланом, гексадециламином и дифениламино.

Синтезированные и поверхностно-модифицированные слоистые силикаты были исследованы методами электронной просвечивающей микроскопии (электронный микроскоп ЭМ-125, $U_{уск} = 75$ кВ), рентгеновской дифракции (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, CuK_{α} -излучение), дифференциальной сканирующей калориметрии (калориметр STA 429, NETZSCH).

Результаты и обсуждение. Синтез слоистых наполнителей для полимернеорганических нанокомпозитов предоставляет возможность получения материалов заданного фазового и химического составов. Так, на рис. 1 представлены дифрактограммы ряда исследуемых слоистых силикатов и образца природного монтмориллонита.

Как следует из сравнения дифрактограмм, синтетические образцы отличаются от природного аналога отсутствием в них примесей, таких, например, как кварц и ректорит, мешающих дальнейшему их использованию для получения нанокомпозитов с

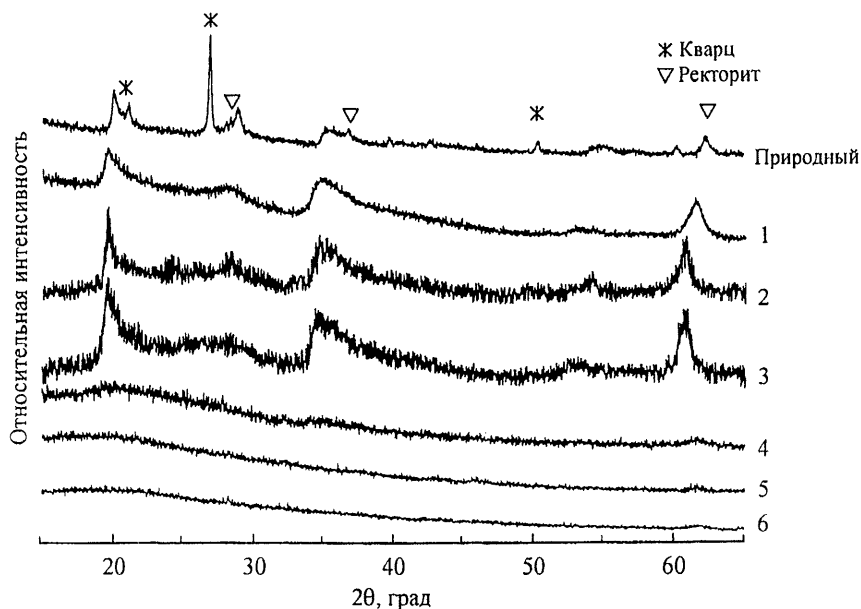


Рис. 1. Дифрактограммы образцов природного монтмориллонита и синтетических слоистых силикатов (1—6) (см. таблицу).

улучшенными свойствами. Следует отметить, что в природных условиях монтмориллонит образуется при выветривании различных пород и поэтому его состав всегда отличается от теоретического, приведенного выше. Кроме того, в состав природных монтмориллонитов обычно входит несколько глинистых минералов, причем их состав различен для разных месторождений.

Размытые и сильно уширенные пики на дифрактограммах ряда синтезированных образцов свидетельствуют о высокой степени дисперсности полученных кристаллов. Согласно данным электронной микроскопии (рис. 2), получены наночастицы слоистых силикатов с размерами от 5 до 25 нм. Размер частиц определяется условиями синтеза и химическим составом. Как можно заключить на основании данных, приведенных в таблице, увеличение продолжительности гидротермальной обработки с 3 до 24 ч для образцов ряда составов с изоморфными замещениями в октаэдрических слоях позволяет увеличить размер их частиц от 5 до 25 нм (образцы 3 и 4). В то же время размер частиц образца 1, в составе которого нет изоморфных замещений, составляет 25—50 нм после гидротермальной обработки в течение всего 1 ч. Более точное определение размеров затруднено склонностью частиц данного состава к агломерации.

Положение рефлекса d_{001} на рентгенограмме слоистых силикатов в области углов $2\theta = 0 \div 8$ характеризует базальное пространство между кремнекислородными слоями. Для достижения эффективного расслаивания слоистых силикатов в полимерной матрице их предварительно подвергают модифицированию, которое заключается в обработке слоистых силикатов органическими соединениями. Благодаря большим размерам органические молекулы взаимодействуют только с поверхностью силикатов, оставляя в основном неизменными состав и структуру кристалла. В зависимости от размеров органической молекулы и расположения функциональных групп в меж-

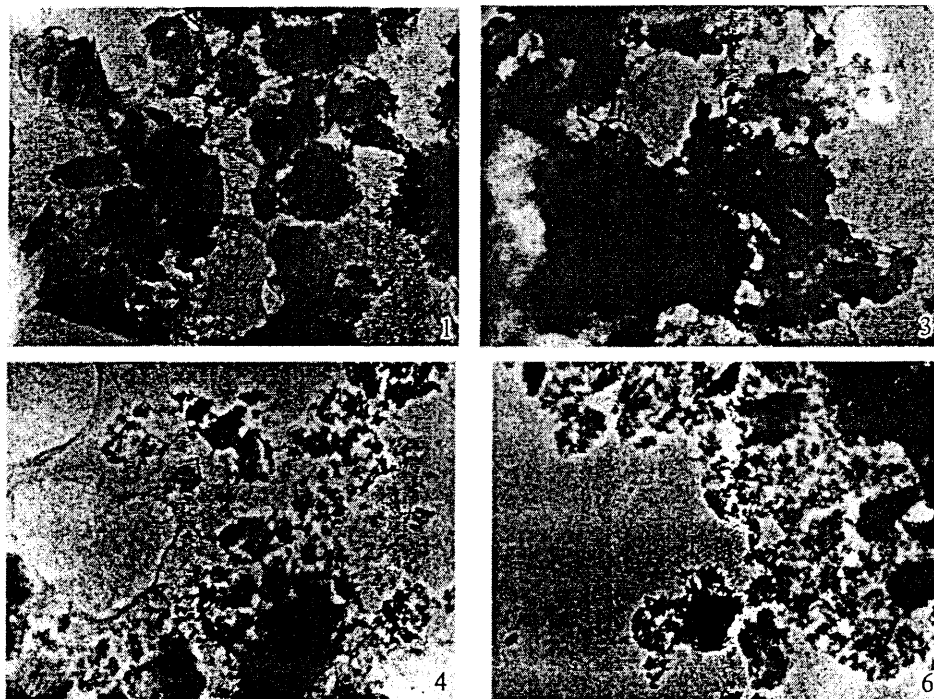


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов синтетических слоистых силикатов (1, 3, 4 и 6).

1 см на фотографии соответствует 110 нм.

пакетном пространстве слоистых силикатов образуются комплексы, состоящие из двух, трех и более слоев [8], что отражается на значении d_{001} на рентгенограмме. В случае использования алифатических соединений эта величина может увеличиваться для однослойного комплекса от 1.3 до 5 нм при наклонном или нормальном к поверхности расположении углеродной цепи. Увеличение межслоевого пространства в ходе предварительного модифицирования силикатов способствует дальнейшему процессу расслаивания слоистого наполнителя в полимерной матрице. При полном расслаивании на рентгенограмме композитного материала рефлекс d_{001} отсутствует.

Результаты рентгеновской дифрактометрии образца 1, обработанного (аминоэтил)аминометил)фенэтил-триметоксисиланом, показали, что рефлекс в области угла $2\theta = 7.55$ ($d_{001} = 1.2$ нм) сместился в область меньших углов. Положение рефлекса в области угла $2\theta = 6.31$ соответствует увеличению межслоевого расстояния до 1.4 нм. При расслаивании таких образцов в полимерной матрице будет получен композит, содержащий нанопластины с размером 50 нм и толщиной около 1 нм. Полагают [9], что именно отношение длины к толщине наполняющих полимер нанопластин определяет улучшение ряда характеристик, в частности механических. В таком случае возможность варьирования размера частиц слоистых силикатов является их важным преимуществом и позволяет исследовать влияние размеров наполнителя на свойства полимерного композита.

На дифрактограммах исходных образцов 3—6, имеющих размер менее 50 нм, не удалось обнаружить ярко выраженный рефлекс d_{001} , т. е. эффективность модифицирования поверхности исследуемых слоистых силикатов не подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии. В то же время, результаты дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствуют об образовании органо-неорганических гибридных материалов на основе этих образцов.

На рис. 3—4 представлены результаты исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии образца 4 в исходном состоянии и обработанного алифатическими и ароматическими аминами. Из представленных результатов следует, что обработанные органическими соединениями образцы содержат меньшее количество сорбированной воды, чем необработанные исходные образцы. Об этом свидетельствуют различия в потерях массы и величинах эндотермических эффектов в области 100°C . Сравнение кривых потерь массы исходного и обработанных органическими соединениями образцов свидетельствует о том, что потери массы модифицированных образцов в области температур $200\text{—}700^\circ\text{C}$ обусловлены наличием

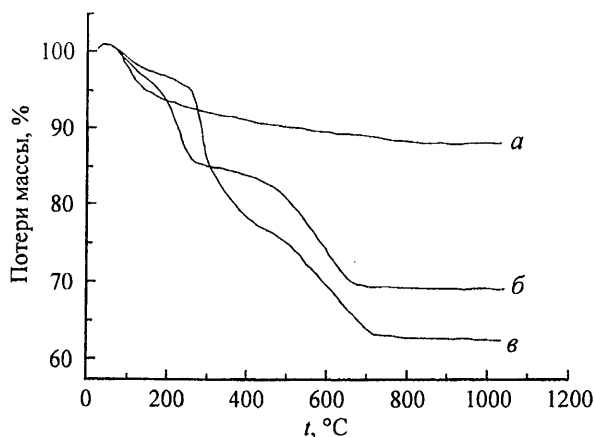


Рис. 3. Потери массы при нагревании образца 4.

а — исходный, б — обработанный дифениламином, в — обработанный гексадециламином.

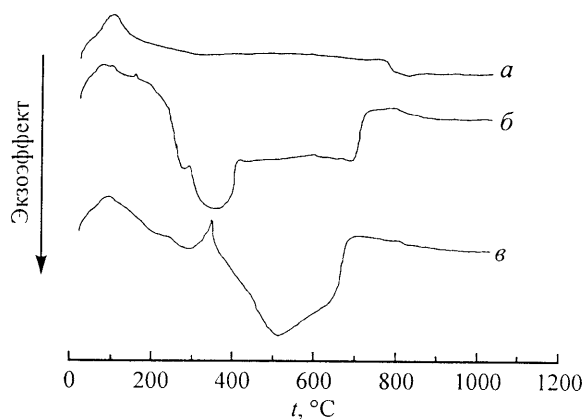


Рис. 4. Термограммы образца 4.

a — исходный, *б* — обработанный дифениламином, *в* — обработанный гексадециламином.

ем в составе слоистых силикатов органических соединений, адсорбированных на различных активных центрах поверхности. Потери массы в области температур в области 200—400 °С могут быть частично связаны с органическими соединениями, находящимися в свободном или слабосвязанном состоянии. Однако интенсивные потери массы в области температур 450—700 °С, наблюдаемые для модифицированных образцов, свидетельствуют о вхождении органических соединений в структуру слоистых силикатов и образовании с ними прочных комплексов, разрушающихся лишь при высоких температурах. Таким образом, можно сделать вывод о том, что получены органо-неорганические гибридные наноструктуры, содержащие органические соединения, интеркалированные в межслоевое пространство как в свободном, так и в связанном состоянии, а также адсорбированные на внешней поверхности наночастиц.

Как следует из данных электронной микроскопии (рис. 2), в случае частиц с размерами около 5 нм (рис. 2, образцы 4, 6) их форма близка к сферической, и они не склонны к образованию агломератов в отличие от более крупных частиц того же состава (рис. 2, образец 3). Этот факт позволяет предположить, что полученные частицы представляют собой наноструктуры, состоящие всего лишь из нескольких пакетов, содержащих два тетраэдрических и один октаэдрический слой. Такая особенность структуры позволяет использовать полученные наночастицы в качестве наполнителей для полимернеорганических нанокомпозитов без их обязательного расслаивания в полимерной матрице. В работе [10] было показано, что полное расслаивание не всегда обязательно для получения композитного материала с улучшенными свойствами. Наоборот, структуры, состоящие из 2—10 слоев, могут быть однородно диспергированы в полимерной матрице с получением однородного композитного материала. Следует отметить, что обеспечение полного расслаивания и равномерного распределения нанопластин по полимерной матрице является одной из основных трудностей при получении полимернеорганических нанокомпозитов с использованием глинистых минералов. При этом использование синтетических наноразмерных слоистых силикатов в качестве наполнителей полимерных матриц позволит не только избежать стадии их модифицирования с целью увеличения межслоевого расстояния, но и придать полимерным материалам новые свойства за счет возможностей варьирования их состава в широком диапазоне.

Заключение. Использование синтетических слоистых силикатов в качестве наполнителей для полимерных нанокомпозитов характеризуется рядом преимуществ перед использованием природных глинистых минералов.

Синтез в гидротермальных условиях позволяет получать слоистые силикаты заданного фазового состава.

Слоистые силикаты обладают большой склонностью к изоморфным замещениям атомов в структуре, что позволяет проводить направленный синтез наночастиц заданного состава.

Путем варьирования условий синтеза, можно получать слоистые наночастицы определенного размера с различным количеством слоев в структуре.

Использование синтетических частиц с определенными характеристиками даст возможность решения задачи получения полимерных композитных материалов не просто с улучшенными, но и с заданными новыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32780-а), Санкт-Петербургского научного центра РАН и гранта правительства Санкт-Петербурга для молодых кандидатов наук.

Список литературы

1. Okada A., Kamasumi M. Synthesis and characterization of a nylon-6 clay hybrid // *Polym. Prepr.* 1987. V. 28. P. 447—448.
2. Abdalla M. O., Dean D. D., Campbell S. Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polyimide-clay nanocomposite // *Polym.* 2002. V. 43. P. 5887—5893.
3. Tyan H., Wu C., K. Wei. Effect of montmorillonite on thermal and moisture absorption properties of polyimide of different chemical structures // *Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 81. P. 1742—1747.
4. Wang Z. M., Chung T. C., Gilman J. W., Manias E. Melt-processable syndiotactic polystyrene/montmorillonite nanocomposites // *Polym. Sci.* 2003. V. 41. P. 3173—3187.
5. Delozier D. M., Orwoll R. A., Cahoon J. F., Jonston N. J., Smoth J. G., Connell J. W. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites // *Polym.* 2002. V. 43. P. 813—822.
6. Manias E., Touny L., Strawhecker K., Lu B., Chung T. C. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3516—3523.
7. Yudin V. E., Divoux G. M., Otaigbe J. U., Svetlichnyi V. M. Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites // *Polym.* 2005. V. 46. P. 10866—10872.
8. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1966. 130 с.
9. Чвалун С. Н. Полимерные нанокompозиты // *Природа.* 2000. №7. С.22-30.
10. Fischer H. R., Gielgens L. H., Kostger T. P. Nanocomposites from polymers and layered minerals // *Acta Polym.* 1999. V. 50. P. 122—126.