

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МАГНИЕВО-СИЛИКАТНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ДЛЯ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© О.Ю.Голубева, Э.Н.Корыткова, В.В.Гусаров

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 7 сентября 2004 г.

Представлены результаты изучения влияния условий гидротермального синтеза на выход магнево-силикатного монтмориллонита общей формулы $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Изучено влияние на качество получаемого продукта таких характеристик, как температура, продолжительность синтеза, характер реакционной среды и природа исходных реагентов. Определены условия синтеза, оптимальные для получения монтмориллонита заданного состава с размером частиц 50–100 нм.

В настоящее время одним из наиболее эффективных путей разработки новых типов конструкционных материалов становится создание гибридных полимер-неорганических наноконструкций. Наноконструкции привлекают к себе внимание исследователей из-за улучшенных физических и механических характеристик по сравнению с микро- и макрокомпозициями, содержащими такое же и даже большее количество неорганического наполнителя.

Всплеск интереса к полимер-неорганическим наноконструкциям на основе слоистых силикатов был связан с работами ученых исследовательского центра Toyota, которые начиная с 1987 г. опубликовали цикл статей, содержащих результаты исследования наноконструкций на основе нейлона и глинистых минералов [1]. Было обнаружено, что небольшие добавки слоистых силикатов, в частности монтмориллонита, приводят к значительному увеличению термической и механической устойчивости полимера.

В дальнейшем исследованию полимерных наноконструкций с использованием слоистых силикатов в качестве наполнителей было посвящено значительное число работ [2–6]. Было установлено, что полимер-силикатные наноконструкции характеризуются повышенной прочностью, высокой температурой деструкции, пониженным коэффициентом теплового расширения, низкой газопроницаемостью, повышенными химической устойчивостью и ионной проводимостью по сравнению с исходным полимером. 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 [7]). Отмеченные улучшения свойств материалов не сопровождались заметным повышением плотности или снижением светопропускания [8].

Возможность улучшения ряда свойств привела к рас-

ширению использования полимер-неорганических наноконструкционных материалов в ряде областей, таких как автомобильная, легкая промышленность, электроника, аэрокосмическая промышленность [9].

В работах, посвященных получению и исследованию полимер-неорганических наноконструкций, авторы использовали различные полимерные материалы: полиэстер, полиуретан, полистерен, полипропилен, полиэтилен, полибутадиев, полианалин и многие другие [10]. В качестве наполнителя во всех работах использовали практически один материал – монтмориллонит, являющийся представителем слоистых силикатов.

Слоистые силикаты являются очень удобным материалом для получения наноконструкций (наноконструкцией – композицией, в которой наполнитель, диспергированный в полимерной матрице, имеет по крайней мере один из размеров нанометрового порядка). Силикатные слои, обладая толщиной порядка 1 нм и шириной 100–1000 нм, позволяют получать наноконструкции с большой площадью взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей. Распределение частиц и взаимодействие силикатных слоев с полимерной матрицей и определяют изменения свойств получаемого композита. Минералы монтмориллонитовой группы в свою очередь в силу структурных особенностей являются наиболее подходящими слоистыми силикатами для получения наноконструкций.

Монтмориллониты являются природными глинистыми минералами общей формулы $(Na, Ca, K)_{x+y} \times (Si_{y-x}Al_x)(Al_{2-y}Mg_y)O_{10} \cdot (OH)_2$, $x=0.05-0.45$, $y=0.05-0.65$. Среди минералов монтмориллонитовой группы известно до 20 различных наименований, из которых наиболее распространен собственно монтмориллонит. Для кристаллической структуры этих минералов характерно слоистое расположение катионов и анионов (рис. 1). Пакеты монтмориллонита имеют плоскость симметрии и обращены друг к другу од-

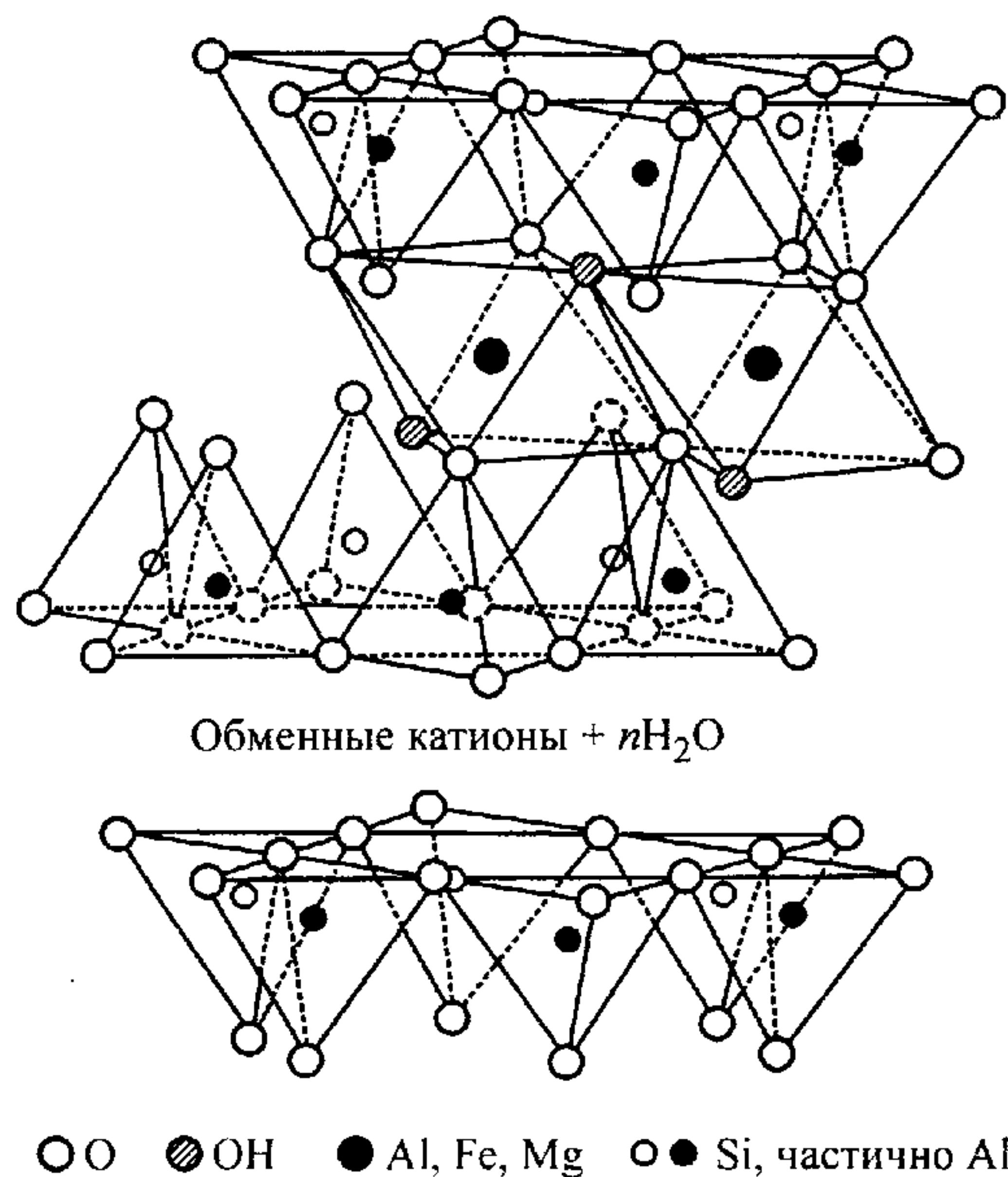


Рис. 1. Кристаллическая структура монтмориллонита.

но именно заряженными слоями кислородных атомов, в результате чего кремнекислородные слои и алюмо-(магнево)-кислородно-гидроксильные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса.

Вода и другие полярные жидкости легко проникают между пакетами кристаллической решетки монтмориллонита, раздвигая последние на большие или меньшие расстояния в зависимости от количества поглощенной жидкости. Это свойство и способствует использованию монтмориллонита в качестве наполнителя для нанокомпозитов, так как для достижения требуемых характеристик слоистый наполнитель должен быть полностью эксфолирован* в полимерной матрице.

В то же время природный монтмориллонит как наполнитель для полимер-неорганических нанокомпозитов имеет ряд недостатков. Так, природные глинистые минералы обычно представляют собой смесь нескольких природных соединений и являются неоднородными по химическому, фазовому и дисперсионному составу. Это усложняет задачу создания функциональных нанокомпозитов на основе наноматериалов с заданными свойствами.

Во всех известных работах, посвященных исследованию монтмориллонитовых полимер-неорганических нанокомпозитов, использовали природные глинистые минералы, при этом обычно не указывался их состав и редко – размер используемых частиц.

Это обстоятельство не позволяет по имеющимся в литературе экспериментальным данным установить определенную зависимость между составом исходного наполнителя, размером его частиц и свойствами получаемого нанокомпозита. Установление такой зависимости тем более важно, так как в настоящее время еще не выработано определенной теории, объясняющей наблюдаемые резкие изменения характеристик полимеров уже при небольших (2–3%) добавках монтмориллонита.

Поэтому представляет научный и практический интерес получение синтетического монтмориллонита определенного состава с узким распределением частиц по размерам для дальнейшего его использования в качестве наполнителя для полимер-неорганических нанокомпозитов.

Экспериментальная часть

Целью настоящей работы является получение магнево-силикатного монтмориллонита общей формулы $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аналога природного сапонита) с размером частиц около 100 нм в гидротермальных условиях.

Отработка условий синтеза преследовала достижение двух целей: получение однофазного продукта заданного состава и получение частиц строго определенных размеров. Было изучено влияние на выход и качество получаемого продукта таких характеристик, как температура, продолжительность синтеза, химический состав реакционной среды и исходных реагентов.

В качестве исходных реагентов использовали высушенные и измельченные силикагель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, осажденный из раствора MgCl_2 .

Исходные вещества, взятые в соответствии со стехиометрией монтмориллонита $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, обрабатывали в гидротермальных условиях раствором NaOH различной концентрации при 250–350°C и давлении 70 МПа. Продолжительность синтеза варьировали от 0.5 до 7 ч.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu}_{K\alpha_{\text{ср}}}$ -излучение), кристаллооптическим методом (микроскоп МИН-8), методом просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп ЭМ-125, $U_{\text{уск}}=75$ кВ).

Условия синтеза и характеристики получаемого продукта представлены в таблице.

Как следует из данных таблицы, основной примесной фазой при гидротермальном синтезе монтмориллонита является брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При некоторых комбинациях условий синтеза в конечном продукте

* От англ. exfoliate – отслаиваться.

Условия и результаты гидротермальной обработки исходных реагентов
Давление 70 МПа

№ опыта	Исходные реагенты		T, °C	τ, ч	Продукт реакции	$I_{\text{ММТ}}/I_{\text{бр}}^*$	Характеристика полученного продукта**	
	твёрдофазные реагенты	гидротермальный раствор c_{NaOH} , мас%						
1	MgO+SiO ₂	2.5	250	2	ММТ+брусит+MgO	–	Крупные частицы (до 0.2–0.3 мм)	
2	MgO+SiO ₂	2.5	250	4	ММТ+брусит	1.2		
3	MgO+SiO ₂	3.0	250	4	То же	0.7		
4	MgO+SiO ₂	3.5	250	4	» »	0.75		
5	MgO+SiO ₂	4.0	250	4	» »	1.1		
6	MgO+SiO ₂	2.5	300	2	ММТ+брусит+MgO	–	Большой разброс частиц по размерам, самые крупные достигают 0.25 мм	
7	MgO+SiO ₂	2	300	4	ММТ+брусит	1.7		
8	MgO+SiO ₂	2.5	300	4	ММТ	–		
9	MgO+SiO ₂	4.0	300	4	ММТ+брусит	0.8		
10	MgO+SiO ₂	4.0	300	5	ММТ+хризотил+следы брусита	–		Большое количество примесной фазы
11	MgO+SiO ₂	3.0	300	7	ММТ+брусит	1.9		Преобладает тонкодисперсная фракция в виде отдельных частиц и конгломератов (70–90%), есть и крупные частицы в виде пластинок
12	MgO+SiO ₂	3.0	350	0.5	ММТ+брусит+SiO ₂	–		
13	MgO+SiO ₂	3.0	350	0.75	То же	–		
14	MgO+SiO ₂	3.0	350	1	ММТ+брусит	0.7		
15	MgO+SiO ₂	1.0	350	1	ММТ+брусит+MgO	–		
16	MgO+SiO ₂	2.0	350	1	ММТ+брусит	0.8	Большой разброс частиц по размерам, самые крупные 0.2–0.3 мм	
17	Mg(OH) ₂ +SiO ₂	2.5	300	2	То же	0.5		
18	Mg(OH) ₂ +SiO ₂	3.0	300	1	» »	0.7		

* $I_{\text{ММТ}}/I_{\text{бр}}$ – соотношение между количествами монтмориллонита (ММТ) и брусита (бр) в продуктах реакции оценивали по данным рентгеновской дифрактометрии как соотношение интенсивностей характеристических пиков монтмориллонита ($2\theta=60.5$, $I_{\text{отн}}^{\text{hkl}}=100\%$) и брусита ($2\theta=38$, $I_{\text{отн}}^{\text{hkl}}=100\%$).

** Представлены характеристики продуктов синтеза, не подвергнутых кислотной обработке, по данным кристаллооптического анализа.

присутствуют и другие примеси, такие как оксид магния, кварц, хризотил (рис. 2).

Увеличение основности гидротермального раствора при ведении процесса при 250 и 300°C приводит сначала к снижению количества монтмориллонита в конечном продукте и увеличению в нем содержания брусита (см. таблицу, серии опытов № 2, 3 и 7–9), а затем к изменению соотношения монтмориллонит/брусит в продуктах реакции в сторону увеличения доли монтмориллонита (опыты № 4, 5). При использовании раствора с концентрацией 1 мас% NaOH при 350°C (опыт № 15) в продуктах реакции присут-

ствует также MgO, который отсутствует при проведении реакции в тех же условиях, но с применением гидротермального раствора, содержащего 3 мас% NaOH (опыт № 14). Также MgO обнаружен в продуктах синтеза в случае использования растворов, содержащих 2.5 мас% NaOH, при температурах как 250, так и 300°C и продолжительности синтеза 2 ч (опыты № 1 и 6). При проведении синтеза в тех же условиях, но с большей продолжительностью синтеза (4 ч, опыты № 2 и 8) в конечном продукте содержатся лишь монтмориллонит и брусит. Использование растворов с более высокой основностью (4 мас%

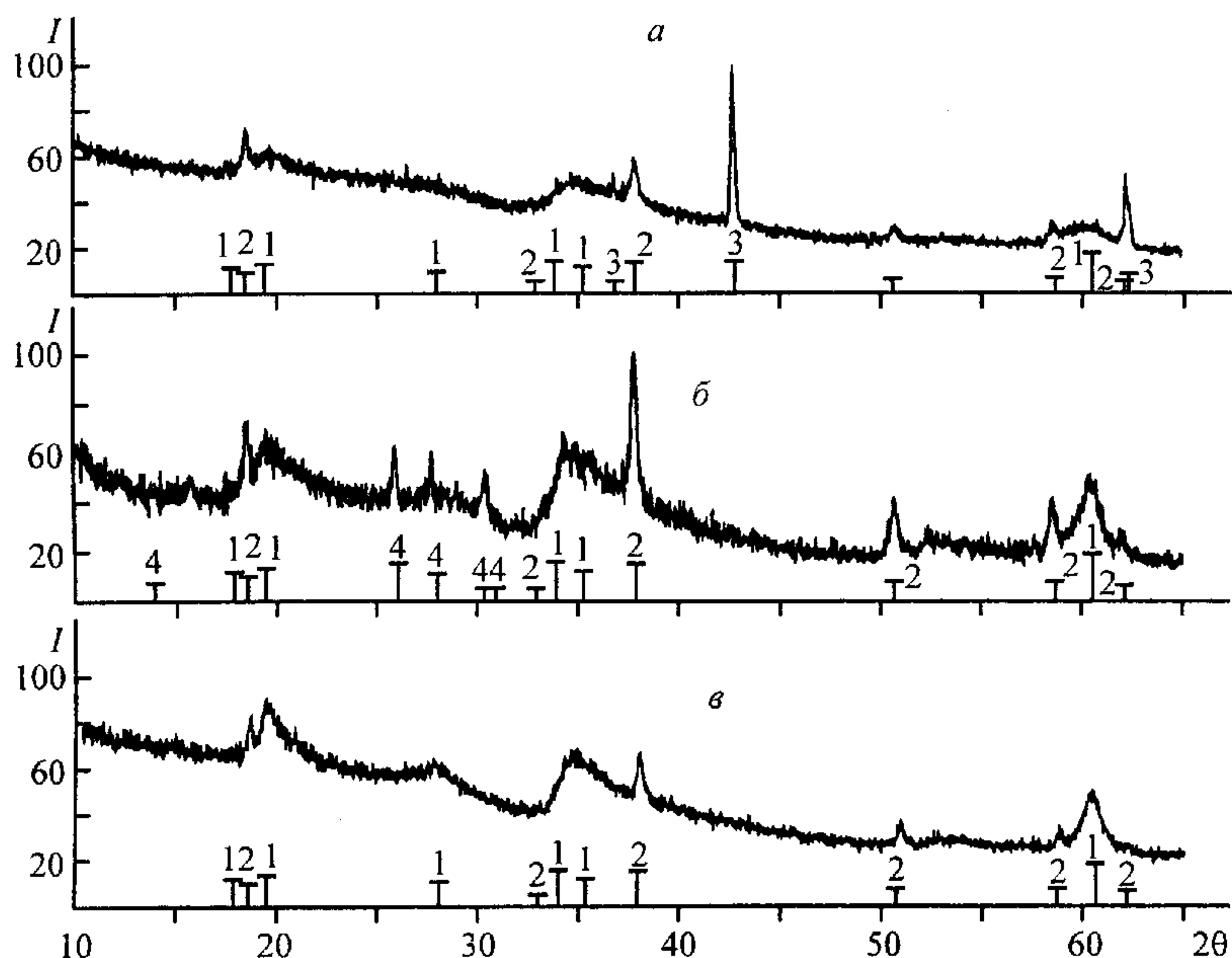


Рис. 2. Сравнение дифрактограмм образцов монтмориллонита, полученных в различных условиях синтеза, и штрих-диаграмм стандартов.

I – интенсивность, 2θ – угол Брэгга (град); то же для рис. 3, 5, 6.

a – 250°C, 2 ч, 2.5% NaOH, $б$ – 350°C, 0.5 ч, 3.0% NaOH, $в$ – 300°C, 4 ч, 3.5% NaOH.

1 – $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, 2 – $Mg(OH)_2$, 3 – MgO , 4 – SiO_2 .

NaOH) приводит к тому, что в продуктах реакции наблюдается значительное количество брусита, а при увеличении продолжительности синтеза до 5 ч в качестве одного из продуктов реакции обнаруживается хризотил (опыт № 10).

Согласно термодинамическим расчетам (IVTANTHERMO) гидроксид магния является устойчивым соединением в рассматриваемой области температур и давлений, поэтому обнаруживаемый в продуктах реакции MgO , вероятнее всего, относится к непрореагировавшим исходным компонентам шихты, а не образуется в результате разложения уже образовавшегося брусита $Mg(OH)_2$.

Как известно [11, 12], растворимость кремнезема резко возрастает, если в гидротермальный раствор вводят щелочной оксид. Таким образом, повышение величины pH раствора приводит к переходу значительной части SiO_2 в жидкую фазу. При растворении кремнезема в системе $Na_2O-SiO_2-H_2O$ могут образоваться три фазы: кварц, раствор силиката натрия и водный раствор кремнекислоты. Последние две фазы – жидкие (флюиды), и их состав является функцией температуры и давления [11]. Таким образом,

при проведении синтеза монтмориллонита с использованием щелочных растворов за счет нахождения значительной части SiO_2 в растворе может отмечаться некоторый недостаток кремнезема в твердой фазе относительно заданного стехиометрического состава монтмориллонита. Это в свою очередь может привести к образованию наряду с монтмориллонитом твердых фаз с меньшим относительным содержанием SiO_2 , чем в монтмориллоните, например хризотила (см. таблицу, опыт № 10), и способствовать сохранению в непрореагировавшем состоянии некоторого количества брусита.

Согласно классификации слоистых силикатов [13], в основе которой лежит конституция слоя, существуют две главные группы минералов, для которых характерно общее расположение тетраэдрических и октаэдрических сеток в слое 1:1 и 2:1. В слоистых силикатах типа 1:1, к которым относится хризотил, одна двумерная сетка кремнекислородных тетраэдров сочленяется с двумерной сеткой магнево-кислородных октаэдров. Монтмориллонит относится к слоистым силикатам типа 2:1, и для его структуры характерно расположение магнево-кислородной октаэдрической

кой сетки между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров (рис. 1). Таким образом, перевод части кремнезема в раствор может способствовать образованию хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, требующего на свое построение меньшего количества SiO_2 , чем для образования монтмориллонита $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$.

Анализируя влияние величины рН гидротермального раствора на кристаллизацию монтмориллонита, можно сделать вывод о существовании двух тенденций, сопровождающих увеличение концентрации NaOH в растворе. Увеличение содержания SiO_2 в растворе может приводить к нарушению заданной стехиометрии монтмориллонита, что ведет к образованию хризотила и брусита. В то же время после образования зародышеобразующих центров, которыми для слоистых силикатов могут быть слои магний-кислородных октаэдров в брусите, лимитирующим процессом при образовании монтмориллонита является перенос SiO_2 в зону реакции. Поэтому увеличение концентрации NaOH и соответствующее повышение растворимости SiO_2 в гидротермальном растворе должно приводить к возрастанию массопереноса SiO_2 , а следовательно, и скорости образования монтмориллонита.

Кроме того, увеличение основности раствора приводит к образованию силикатов с высокоассоциированными кремнекислородными комплексными полианионами $[SiO_3]^{2-}$, $[Si_2O_5]^{2-}$ [11]. Такие силикаты, вступая в реакцию, способствуют образованию силикатов с бесконечными кремнекислородными радикалами, т.е. слоистых силикатов. Существование такой тенденции подтверждается тем, что по мере увеличения концентрации NaOH в гидротермальном растворе от 2.5 до 4 мас% при 250°C и продолжительности синтеза 4 ч (см. таблицу, опыты № 2–5) отмечается сначала снижение количества образующегося монтмориллонита (опыты № 2–4, изменение концентрации NaOH от 2.5 до 3.5 мас%), а затем его увеличение относительно количества брусита (опыт № 5, 4 мас% NaOH).

Таким образом, в условиях использования растворов с низкой основностью – 1 мас%, а также 2.5 мас% NaOH в случае небольшой продолжительности синтеза (2 ч) – реакция между исходными компонентами не проходит до конца. Использование же растворов с высокой основностью (3–4 мас% NaOH) может способствовать стабилизации в реакционной системе хризотила. Для максимального выхода монтмориллонита при синтезе в гидротермальных условиях оптимальной концентрацией щелочного раствора следует считать 2–2.5 мас% NaOH (при продолжительности синтеза более 2 ч и температурах менее 350°C).

Повышение температуры синтеза от 250 до 300°C при продолжительности синтеза 4 ч (см. таблицу,

опыты № 5 и 9) приводит к некоторому увеличению доли монтмориллонита и снижению доли $Mg(OH)_2$ в конечном продукте. Таким образом, повышение температуры активизирует реакции взаимодействия исходных компонентов, способствуя образованию сначала брусита, а затем монтмориллонита.

Такая же тенденция наблюдается при увеличении продолжительности синтеза. Увеличение продолжительности синтеза от 2 до 4 ч при 250 и 300°C с использованием гидротермальных растворов с концентрацией NaOH 2.5 мас% (опыты № 1, 2 и 6, 8) приводит к возрастанию доли монтмориллонита в конечном продукте и снижению в нем количества $Mg(OH)_2$ вплоть до полного его исчезновения и получения однофазного монтмориллонита (опыт № 8 – 300°C, 2.5 мас% NaOH, 4 ч).

На основании полученных результатов можно сделать следующие заключения о механизме образования монтмориллонита в гидротермальных условиях. Как следует из приведенных результатов исследования влияния величины рН гидротермального раствора, температуры и продолжительности синтеза на процесс образования монтмориллонита, в щелочных растворах на начальных стадиях процесса происходит гидратация оксида магния с образованием брусита и частичное растворение SiO_2 . На следующем этапе $Mg(OH)_2$ взаимодействует с кремнеземом с образованием гидросиликатов магния, в частности монтмориллонита. Таким образом, стадия образования $Mg(OH)_2$ предшествует образованию монтмориллонита, что можно объяснить строением этих соединений. Брусит является слоистым соединением, слои которого представлены октаэдрической магниев-кислородной сеткой [13]. Такие слои структурно подобны магниев-кислородной октаэдрической сетке, заключенной между тетраэдрическими сетками в слоях монтмориллонита. По-видимому, $Mg(OH)_2$ является зародышеобразующим центром для формирования монтмориллонита. Образование монтмориллонита при этом можно представить как процесс формирования кремнекислородных слоев между уже существующими бруситовыми слоями путем осаждения на слои магниев-кислородных октаэдров кремнезема содержащего компонента из гидротермального раствора.

Рассмотрение влияния продолжительности синтеза указывает на существование двух тенденций. Увеличение продолжительности синтеза приводит, с одной стороны, к снижению количества брусита в продуктах реакции, с другой – к увеличению размера частиц.

Поскольку целью работы является определение условий получения материала не только заданного состава, но и с определенным размером частиц, был проведен ряд экспериментов по получению монт-

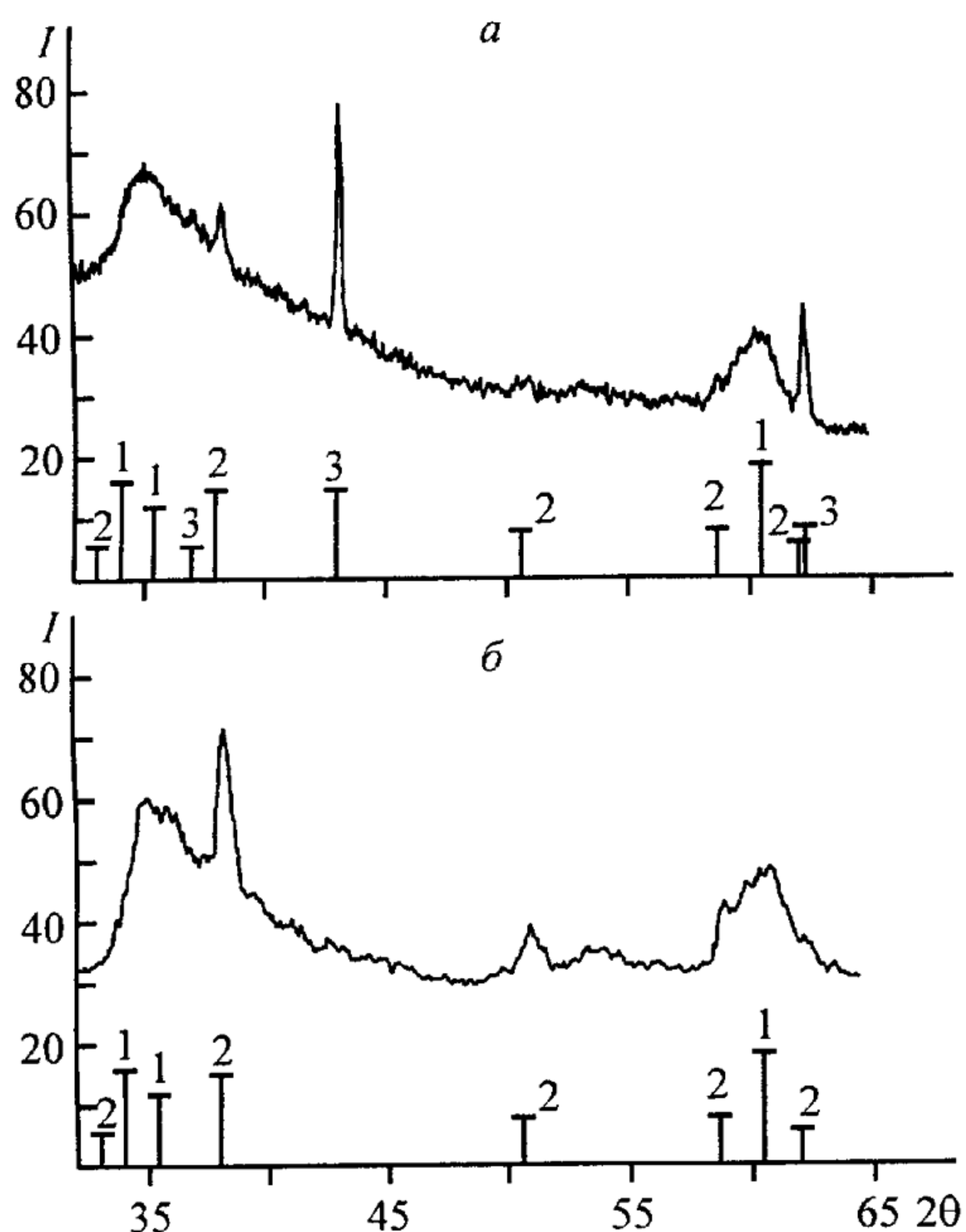


Рис. 3. Сравнение дифрактограмм образцов монтмориллонита, синтезированных с использованием MgO (а) и Mg(OH)₂ (б) (см. таблицу, опыты № 6 и 17).
 $T=300^{\circ}\text{C}$, $\tau=2$ ч, $c_{\text{NaOH}}=2.5$ мас%.
 1 – монтмориллонит $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2 – Mg(OH)₂, 3 – MgO.

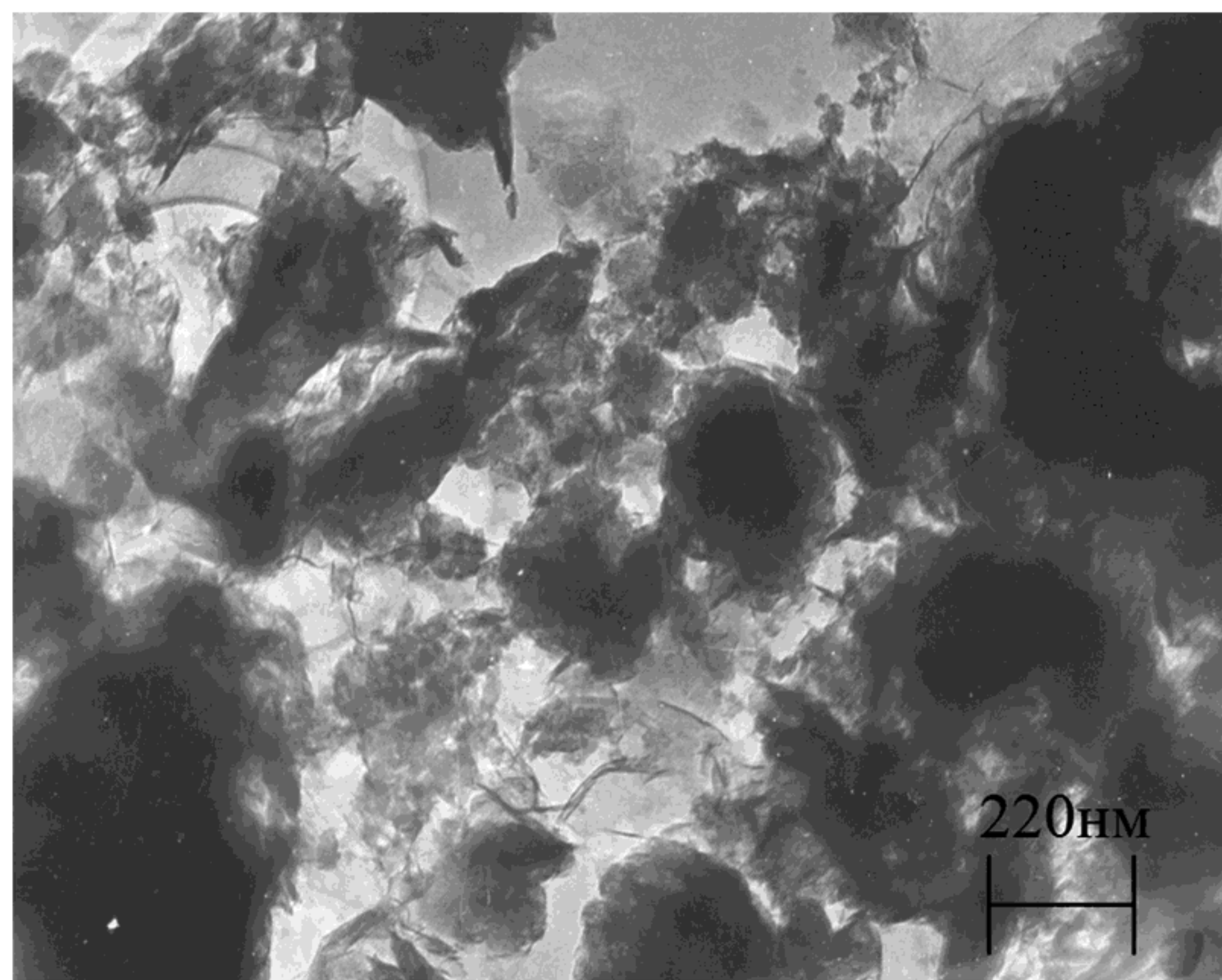


Рис. 4. Электронная микрофотография синтетического монтмориллонита, полученного в гидротермальных условиях. монтмориллонита при более высокой температуре (350°C) и малой продолжительности синтеза (от 0.5 до 1 ч) с различными концентрациями гидротермальных растворов. Анализ полученных образцов показал, что при использовании гидротермального раствора с концентрацией NaOH 3 мас% (см. таблицу, опыты № 12, 13) в продуктах реакции содержатся две примесные фазы – Mg(OH)₂ и SiO₂. По данным рент-

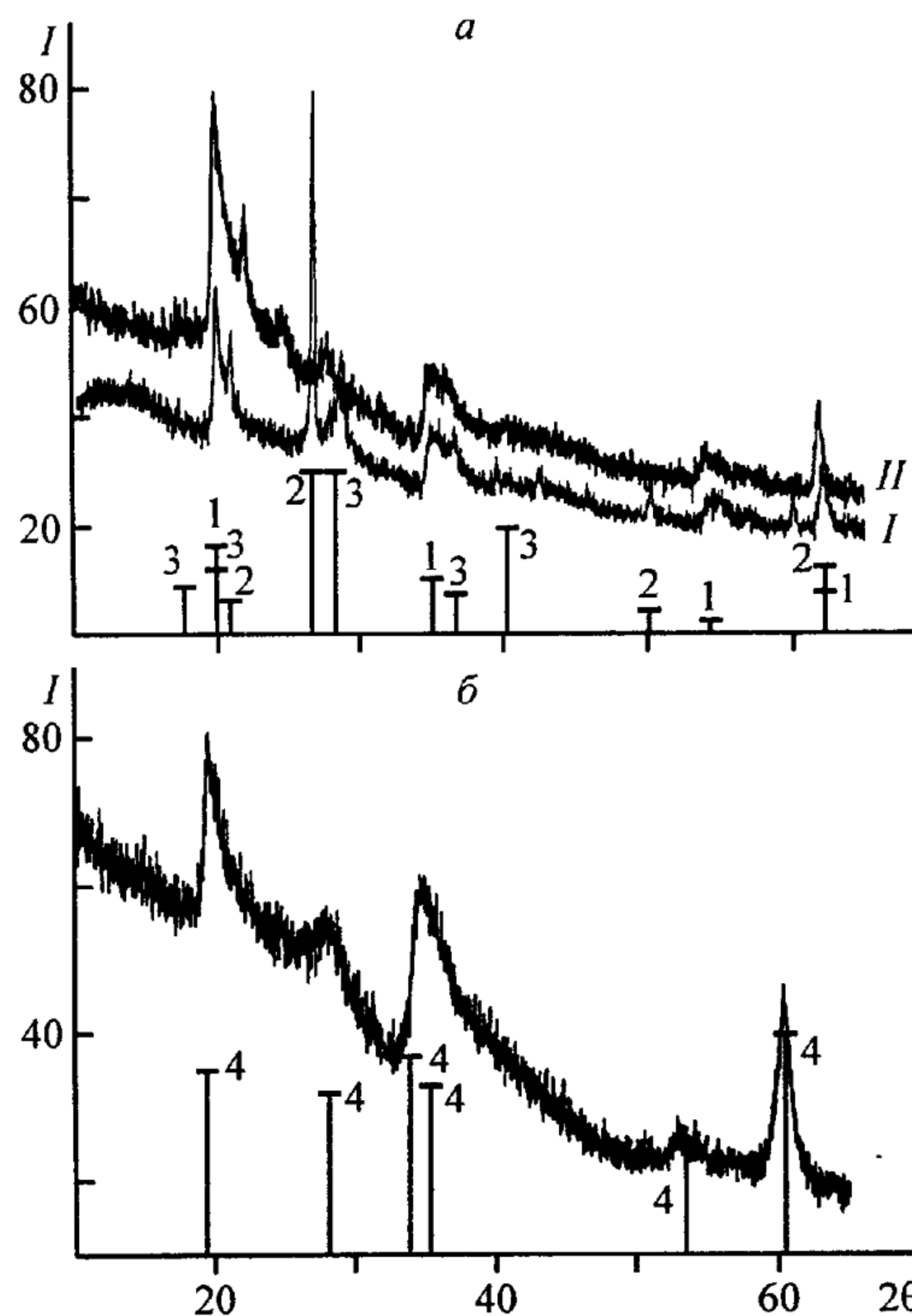


Рис. 5. Сравнение дифрактограмм природного (I) и обогащенного монтмориллонита MMT-Na⁺ (II) (а), а также синтезированного монтмориллонита (см. таблицу, опыт № 8) (б).

1 – монтмориллонит $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 2 – кварц SiO₂, 3 – ректорит $\text{K}_{1.2}\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 – монтмориллонит $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

генофазового анализа обнаруженный в продуктах реакции SiO₂ является нестабильной промежуточной фазой кремнезема SiO₂-X₂. Известно [14, 15], что процесс гидротермальной кристаллизации аморфного кремнезема в кварц является сложным и сопровождается образованием промежуточных фаз. Введение в реакционную среду достаточного количества щелочи приводит к синтезу промежуточных фаз, представляющих собой катионнаполненные кристаллические формы кремнезема (SiO₂-X, кенияит, SiO₂-Y, магадит). При дальнейшей гидротермальной обработке промежуточные кристаллические фазы кремнезема превращаются в кварц.

При использовании раствора NaOH концентрацией 2 мас% при 350°C и продолжительности синтеза 1 ч был получен монтмориллонит с наименьшим количеством примесной фазы Mg(OH)₂ с преобладанием тонкодисперсной фракции (до 90%). Этот результат согласуется со сделанными ранее выводами о влиянии концентрации гидротермального раствора, температуры и продолжительности синтеза на характеристики монтмориллонита.

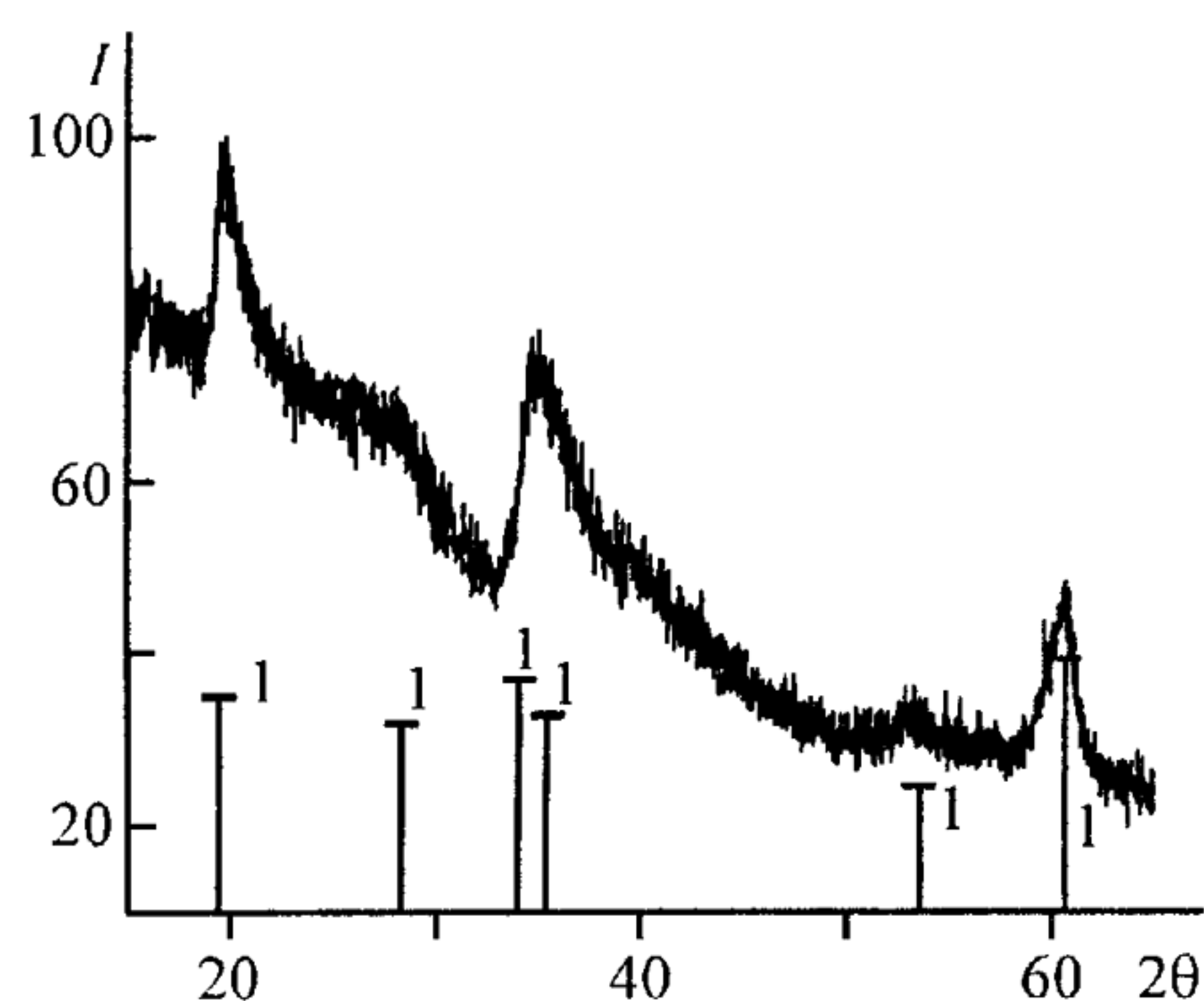


Рис. 6. Дифрактограмма синтетического монтмориллонита (см. таблицу, опыт № 12), подвергнутого кислотной обработке.

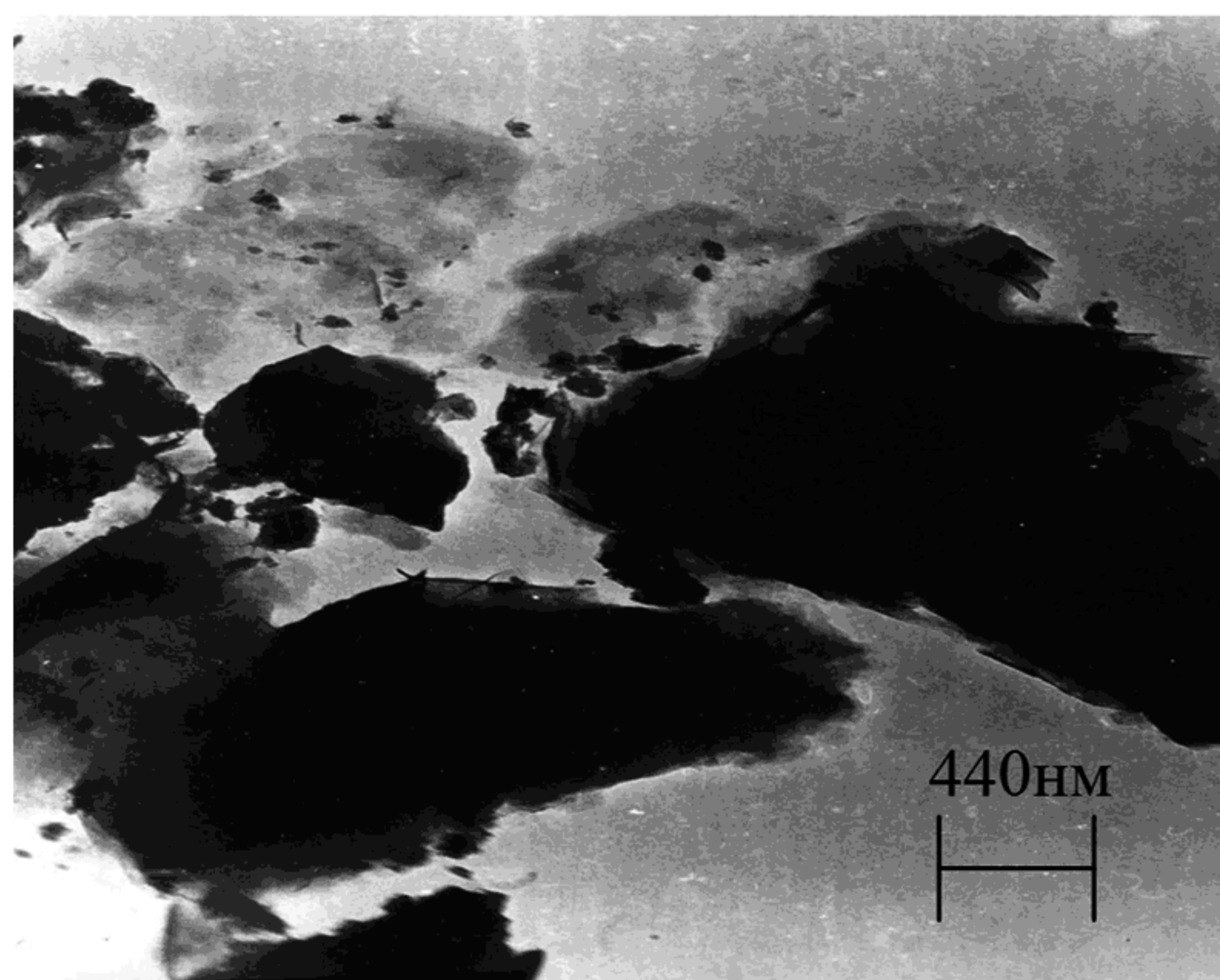
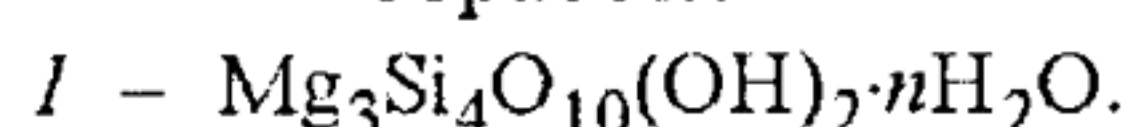


Рис. 7. Электронная микрофотография частиц природного монтмориллонита.

Поскольку брусит, как было показано выше, является зародышеобразующим центром для формирования монтмориллонита, представлялось целесообразным использовать в качестве исходного реагента $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вместо MgO для повышения выхода конечного продукта и ускорения процесса образования монтмориллонита (см. таблицу, опыты № 17, 18). Образцы, полученные с использованием $\text{Mg}(\text{OH})_2$, по данным кристаллооптического анализа, содержали относительно большое количество крупнодисперсной фракции, даже в случае малой продолжительности синтеза (1 ч, опыт № 18). Такой результат может быть связан с возможной агрегацией частиц исходного гидроксида магния. Этот вывод подтверждается результатами расчета среднего размера частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в продуктах синтеза по данным рентгенофазового анализа с использованием формулы Шеррера [16]. Результаты расчета показали, что средний размер частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в продуктах реакции, проведенной при 300°C в течение

2 ч с использованием гидротермального раствора с концентрацией NaOH 2.5 мас% (см. таблицу, опыт № 17), составляет 46 нм. При проведении реакции в тех же условиях, но при использовании в качестве исходного реагента MgO (опыт № 6) были получены частицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ со средним размером 90 нм, т.е. в 2 раза крупнее. На рис. 3 показано сравнение дифрактограмм образцов монтмориллонита, полученных с использованием MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в качестве исходных реагентов.

С целью получения однофазного мелкодисперсного монтмориллонита синтезированные образцы были подвергнуты обработке в 1 м. растворе соляной кислоты. Такая обработка позволяет растворить примеси в случае их образования, в то же время кислотная обработка глин снижает их механическую прочность [17], которая является суммарным выражением энергии взаимодействия отдельных частиц. В результате происходит снижение сил взаимодействия частиц, а также сил, связанных с действием адсорбированных молекул воды, которые образуют прочные связи между отдельными слоями. Потеря связности между частицами способствует их диспергированию в полимере при дальнейшем использовании для получения нанокомпозитов.

В результате кислотной обработки монтмориллонита, полученного в различных условиях синтеза, были получены однофазные образцы магниево-силикатного монтмориллонита с размером частиц 50–100 нм (рис. 4).

Как уже отмечалось, авторы работ, посвященных получению и исследованию полимер-неорганических нанокомпозитов, используют либо природный монтмориллонит, либо дополнительно обогащенные образцы [2–10]. И те, и другие представляют собой смесь нескольких природных соединений.

На рис. 5, 6 представлены дифрактограммы образцов природного монтмориллонита и образца обогащенного природного монтмориллонита MMT-Na^+ (Southern Clay Products, Inc.), наиболее часто используемого для получения нанокомпозитов [4, 5], а также образцов монтмориллонита, синтезированных в данной работе (рис. 5, б; рис. 6). Как следует из сравнения дифрактограмм (рис. 5, б), синтезированный монтмориллонит выгодно отличается от его природных аналогов отсутствием в нем примесей. Кроме того, как показали результаты электронно-микроскопического исследования образцов, размер частиц синтетического монтмориллонита находится в пределах 50–100 нм, в то время как для образцов природного монтмориллонита характерен более широкий разброс частиц по размерам – от 50 до 250 нм и выше (рис. 4, 7).

Выводы

1. Образование магнево-силикатного монтмориллонита в щелочных растворах идет через стадию образования брусита $Mg(OH)_2$, который можно рассматривать как зародышеобразующую фазу при формировании слоев монтмориллонита.

2. Скорость образования монтмориллонита определяется концентрацией NaOH в гидротермальном растворе, что связано с переводом в раствор части SiO_2 . Увеличение концентрации NaOH и соответствующее повышение растворимости SiO_2 в гидротермальном растворе приводит к росту скорости образования монтмориллонита. В то же время увеличение содержания SiO_2 в растворе может нарушать заданную стехиометрию монтмориллонита и приводить к образованию хризотила и брусита. Для максимального выхода монтмориллонита оптимальной концентрацией щелочного раствора следует считать 2–2.5 мас% NaOH.

3. Повышение температуры синтеза активизирует реакции взаимодействия исходных компонентов, способствуя образованию сначала брусита, а затем монтмориллонита.

4. Оптимальными для получения магнево-силикатного монтмориллонита заданного состава и размеров частиц являются следующие параметры гидротермального синтеза: $c_{NaOH}=2.5-3.0$ мас%, температура 300–350°C, продолжительность синтеза 0.5–1 ч – с последующей обработкой продуктов реакции 1 м. раствором соляной кислоты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-81005-Бел2004-а), гранта для молодых кандидатов наук Санкт-Петербурга (PD04-1.3-24) и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Okada A., Kamasumi M. // Polym. Prepr. 1987. V. 28. P. 447–448.
- [2] Abdalla M.O., Dean D.D., Campbell S. // Polymer. 2002. V. 43. P. 5887–5893.
- [3] Tyan H., Wu C., Wei K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. P. 1742–1747.
- [4] Wang Z.M., Chung T.C., Gilman J.W., Manias E. // J. Polym. Sci. 2003. V. 41. P.3173–3187.
- [5] Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F. et al. // Polymer. 2002. V. 43. P. 813–822.
- [6] Manias E., Touny L., Strawhecker K. et al. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3516–3523.
- [7] Strawhecker K., Manias E. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1943–1946.
- [8] Vaia R.A. Polymer melt intercalation in mica-type layered silicates: PhD Thesis. USA: Cornell University, 1995. 110 p.
- [9] Ranade A., D'Souza N.A., Gnade B. // Polymer. 2002. V. 43. P. 3759–3766.
- [10] Sur G.S., Sun H.L., Lyu S.G., Mark J.E. // Polymer. 2001. V. 43. P. 9793–9789.
- [11] Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука, 1984. 184 с.
- [12] Корыткова Э.Н., Чепик Л.Ф., Мащенко И.А. и др. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 3. С. 1–10.
- [13] Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. Думка, 1988. 245 с.
- [14] Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1980. 234 с.
- [15] Мицюк Б.М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев: Наук. думка, 1974. 79 с.
- [16] Русаков В.В. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.
- [17] Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1970. 320 с.