

УДК 541.183.2.678

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И СОЛЕЙ Mg И Al****И.Д.Ахмедов*, Н.Е.Мельникова*, М.Б.Мурадов**, Г.М.Эйвазова**,
А.З.Салахова**, А.М.Магеррамов******Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана****Бакинский государственный университет**E-mail: info@bsu.az*

Синтезированы гибридные наноконпозиты на основе слоистых двойных гидроокисей металлов и полиакриламида состава $Mg_2Al(OH)_6[-CH_2-CH(CONH_2)]_n \cdot nH_2O$. Их структура исследована методами дифрактометрии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии в дальней и средней областях. Морфология поверхности изучена методом атомной силовой микроскопии.

Ключевые слова: *сложные двойные гидроксиды, наноконпозиты, полиакриламид*

Самоорганизованные системы, сочетающие в своем составе компоненты природного происхождения с продуктами синтетической полимерной и нанохимии, переживают сейчас период своего бурного развития. Перспективность огромных возможностей их практического применения очевидна. Гибридные полимернеорганические наноконпозиты на основе слоистых двойных гидроокисей металлов (СДГ) представляют собой одну из разновидностей материалов этого класса.

Структура СДГ состоит из строго упорядоченных листов состава $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$, обладающих интеркаляционными свойствами. Исполняя роль «хозяина», они могут принимать в пространство между слоями разнообразных «гостей» - био- и органические анионные полимеры [1–4]. В результате чередования неорганических и органических структур по направлению укладки листов формируется наноконпозиция двух твердых фаз. При этом анионная обменная способность исходного СДГ переходит в катионную обменную способность благодаря отрицательно заряженным группам в полимерной структуре, которые не взаимодействуют с положительно заряженными слоями [2].

Несмотря на то, что это направление имеет недолгую историю, уже детально разработаны основные методологические подходы к синтезу гибридных наноконпозитов этого типа [5–8].

Метод прямого ионного обмена имеет кинетические ограничения для больших молекул, обусловленные низкими скоростями диффузии анионных макромолекул с достаточно высокими молекулярными массами. Эту проблему удается преодолеть внедрением в межплоскостное пространство самого мономера и его постинтеркаляционной полимеризацией [9–11].

Метод соосаждения обеспечивает рост монофазных наноконпозитов и позволяет проводить интеркаляцию полимеров с высокими молекулярными массами, таких, как полиакриловая кислота, поливинилсульфонат, полистиролсульфонат, поливиниловый спирт [12,13].

Свойство СДГ, прокалённых при умеренных температурах (300–500⁰С) с выходом соответствующих оксидов металлов, восстанавливать оригинальную структуру слоёв после обработки водными растворами полимеров, содержащими анионные частицы, положено в основу метода реконструкции двойного слоя [14,15]. Однако этим способом удаётся лишь частично интеркалировать полимерного «гостя». По этой причине метод реконструкции уступает методу соосаждения [14, 15].

Многочисленные исследования свидетельствуют, что химические и физические свойства гибридных наноконпозитов, такие как электропроводность, термо-

стабильность, реология, отличаются от таковых у «гостя» и «хозяина», находятся в

прямой связи с природой и молекулярной массой органического – полимерного – компонента и зависят от природы взаимодействия между композитными телами [13, 16]. Потому изучение структурной организации таких систем является задачей первоочередной важности [17].

На сегодня известно о возможном применении гибридных нанокомпозитов во многих областях, включая катализ [18], ионную/протонную проводимость [19], анионный обмен [20], антикислотную активность [21]. Высокие сорбционные каче

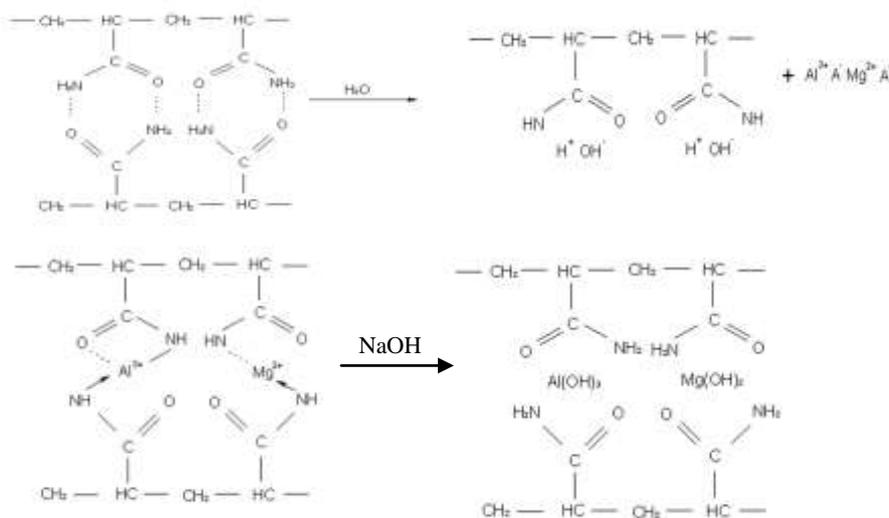
ства позволяют использовать их в качестве высокоточных активных избирательных сенсоров для распознавания, в частности, ионов Ca^{2+} , что крайне необходимо в таких областях, как клиническая диагностика, контроль качества воды и пищи [2]. Очевидно, что выявление связей между молекулярной архитектурой этих систем и свойствами генерируемых на их основе материалов позволит конструировать новые материалы с различными технически полезными свойствами и расширить спектр их практического применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные неорганические материалы, применяемые для синтеза СДГ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.». Полиакриламид (ПАА) промышленных марок (\overline{M}_n $2 \cdot 10^6$) переосаждали в спирте. NaOH применяли в виде раствора.

Синтез полимер-неорганического гидрогеля проводили по видоизмененной методике, предложенной Otiakhi с сотр. в работе [12]. Сначала 2.6 г ПАА растворяли в 150 мл деионизированной дистиллиро-

ванной воды с помощью магнитной мешалки. Затем в полимерный раствор добавляли 3.5 г (0.0133 моль) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2.5 г (0.0068 моль) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали до получения однородного раствора. Убедившись в полном растворении, в раствор добавляли при интенсивном перемешивании 2.92 г (0.0834 моль) NaOH . При этом в сосуде высаживается гидрогель состава $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Механизм формирования нанокомпозита можно представить схемой.



Полученную гелеобразную массу фильтровали через фильтр Шотта №2 для удаления остатков полимера и участвовавших в гелеобразовании солей металлов и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 40⁰С в течение 24 часов до постоянного веса. Выделенный готовый продукт представлял собой порошок белого цвета.

Для термогравиметрических исследований применялся Derivatograf Q 1500 D с фарфоровой кюветой объемом 10-20 мл, навеска образца 200 мг, скорость подъема

температуры 5⁰С/мин. ИК-спектроскопические исследования проводили на приборе Varian 3600 FT-IR, образцы таблетировали с КВг.

Дифрактограммы образцов снимались с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра ДРОН-2.

Морфологию поверхности синтезированного нанокompозита исследовали на атомно-силовом микроскопе Integra-Prima в контактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нанокompозиты были термически обработаны при температурах от 100⁰С до 1100⁰С (шагом 100⁰С), время термической обработки для каждой температуры 16 часов. На рис. 1 показаны фотографии образцов после термической обработки.

Видно, что белый порошкообразный образец после 200⁰С меняет цвет, начинает темнеть. При температуре 300⁰С нанокompозит окончательно обугливается. После этой температуры начинается процесс сгорания и деградации с формированием – вплоть до 1100⁰С – оксидов металлов (MgO, MgAl₂O₄):

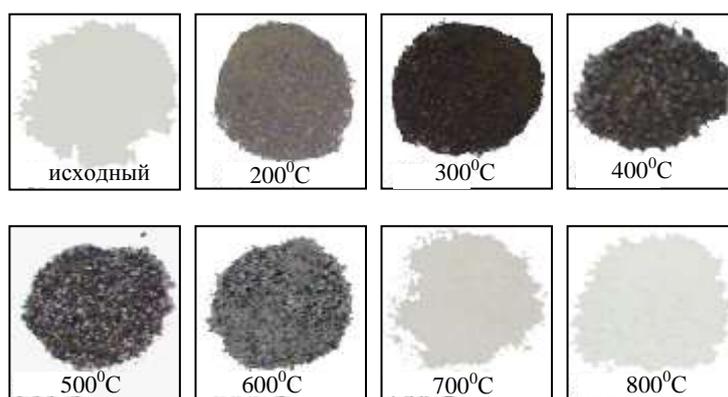
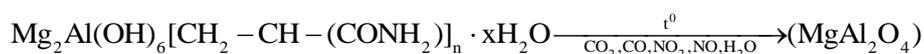


Рис. 1. Фотографии образцов нанокompозита ПАА/СДГ – исходного и прошедших термическую обработку.

Эти наблюдения подтверждаются результатами комплексных исследований структуры синтезированного нанокompозита.

На рис.2 приведены дифрактограммы образцов – исходного и прошед-

ших термическую обработку при температурах от 100⁰С до 1100⁰С.

Рентгенофазовые исследования показывают, что в образцах, прокаленных до 200⁰С, никаких структурных изменений не наблюдается. С увеличением температуры до 300⁰С пики исчезают. Дифрактограммы

образцов, прошедших термическую обработку в интервале 400–1100⁰С, показывают разложение карбоната, о чем сообщают и

авторы [4]. Фаза шпинели появляется при прокаливании образцов до 900⁰С.

При дальнейшем нагревании до 1100⁰С пики значительно обостряются.

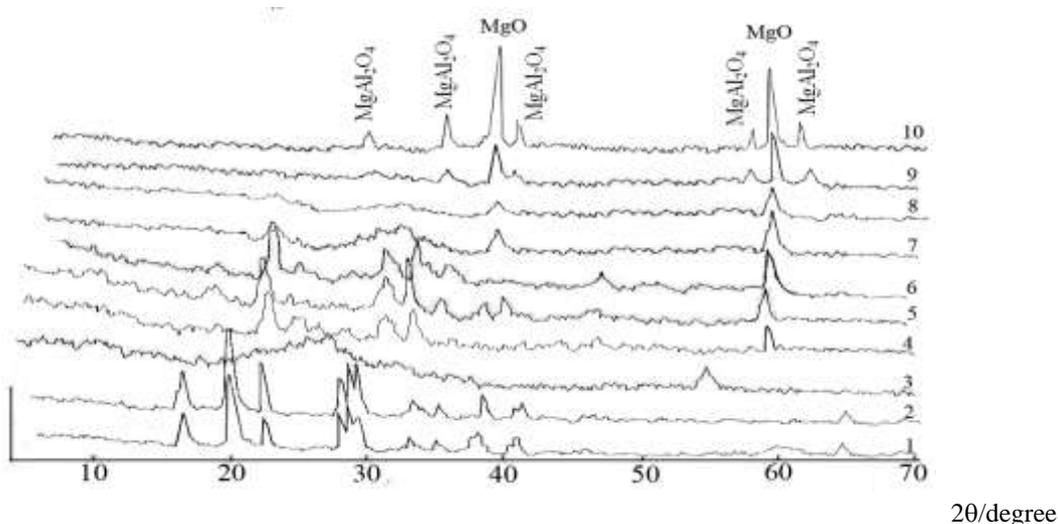


Рис. 2. Дифрактограммы образцов нанокompозита ПАА/СДГ – исходного и прошедших термическую обработку: 1- исходный; 2- 200⁰С; 3- 300⁰С; 4- 400⁰С; 5- 500⁰С; 6- 600⁰С; 7- 700⁰С; 8- 800⁰С; 9 - 900⁰С; 10 - 1100⁰С

Исследования термических свойств нанокompозита, полученного интеркаляцией ПАА в СДГ на основе Mg(NO₃)₂·6H₂O и Al(NO₃)₃·9H₂O, проводили термолизом до 950⁰С. Согласно полученным термограммам и кривым потери веса, представленным на рис.3, при температуре до 100⁰С выявляется чёткий эндоэффект, при этом

потеря веса составляет 0.2%. Это связано с выходом адсорбированных газов и воды с поверхности и изнутри образца. В интервале температур 100-250⁰С обнаруживается экзоэффект и фиксируется потеря веса на 1.2%. Происходит удаление воды из межслойных галерей и распад части NH₂-групп боковых цепей ПАА с последующей межмолекулярной сшивкой.

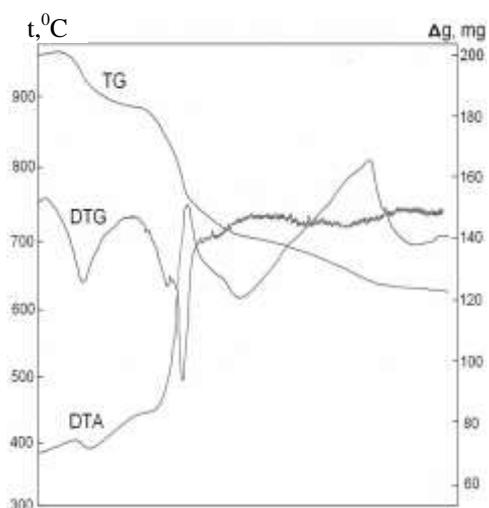


Рис. 3. Дериватограмма нанокompозита ПАА/СДГ

В интервале температур 250–420⁰С начинается выгорание и обугливание ПАА. Максимальный экзоэффект наблюдается при 350⁰С. При 460⁰С выявляется большой эндоэффект с потерей веса образца на 3.8 %. В интервале температур 420–570⁰С начинается окислительное устранение обуглившегося каменноугольного остатка композита. За счёт дегидроксилирования высвобождается и удаляется вода. Потеря веса образца составляет при этом 4.0 %. Выход ОН-групп полностью завершается при температуре выше 570⁰С. Органиче-

ская часть образца полностью окисляется до CO₂ и NO₂ при 600–700⁰С. Формирование фаз окислов магния и алюминия различного состава завершается при температурах от 600⁰С до 770⁰С.

Общая потеря веса образца при проведении термоллиза до 950⁰С составляет 19%.

Для ИК-спектроскопических исследований применяли образцы, прокаленные от 200 до 950⁰С (шагом 100⁰С) в течение 16 часов.

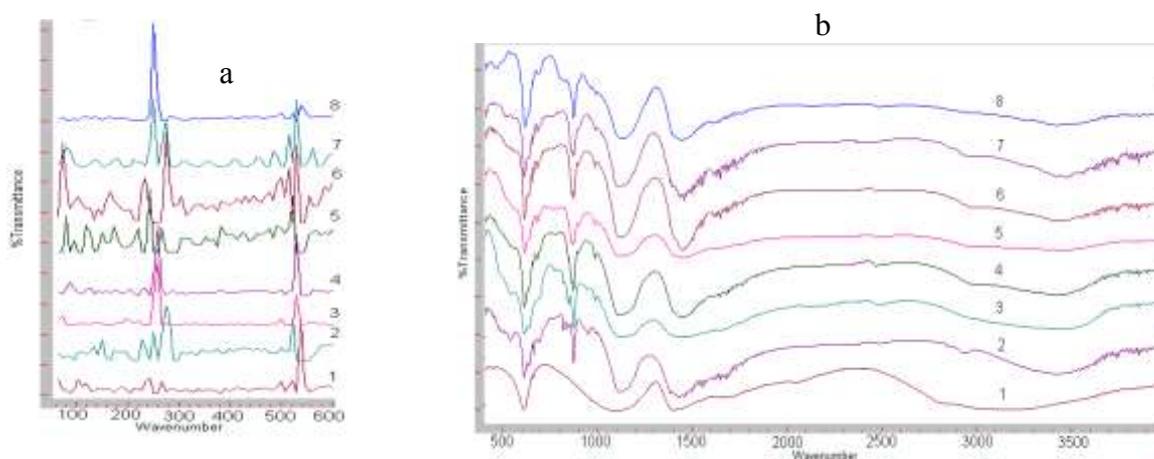


Рис. 4. ИК-спектры нанокompозита ПАА/СДГ – исходного и прошедшего термическую обработку: 1-исходный; 2-200⁰С; 3-300⁰С; 4-400⁰С; 5-500⁰С; 6- 600⁰С; 7- 700⁰С; 8- 800⁰С

В дальней ИК-области (рис.4 а) в исходном ПАА выявляются характерные полосы поглощения при 229, 280 см⁻¹, а также полосы при 510, 558 см⁻¹, ответственные за связи О, N, С. В нанокompозите интенсивность этих полос увеличивается, они несколько смещаются вправо. Наблюдается появление новых полос при 219, 190, 245, 337, 490, 551 см⁻¹, соответствующих как связям Me-O, так и связям Me-NH₂, что свидетельствует о взаимодействии молекул гидроокисей Mg (OH)₂ и Al(OH)₃ с амидными группами макромолекулы ПАА. В соответствии с концепциями теории Льюиса, утратившие электроны Al³⁺ и Mg²⁺ по отношению к находящимся в окружении атомам и группам ведут себя как акцепторы. Таким образом, возникающее взаимодействие происходит благодаря созданию донорно-акцепторной связи между обладающей высокой основностью амидной группой и положительно

заряженными ионами металлов. Стерических препятствий для такого взаимодействия не существует, так как ПАА хорошо растворим в воде, имеет линейную структуру и макромолекула находится в процессе синтеза в развернутом состоянии. С другой стороны, возможно взаимодействие ОН-групп двойного гидроксида с карбонильной группой -C=O за счет водородной связи и формирования фрагмента -O-N-O=C-. В результате такого взаимодействия частицы двойного гидроксида в составе геля, полученного интеркалированием ПАА, имеют наноразмеры.

Исследования нанокompозита в средней ИК-области (500-4600 см⁻¹) (рис. 4 б) обнаруживают присутствие характерных для ПАА пиков поглощения при 616,35; 1108; 1402.47; 1703.14 см⁻¹. В диапазоне 2500 – 3600 см⁻¹ наблюдается широкий пик с максимумами при 2933, 3034, 3151 см⁻¹,

отвечающий за фрагменты $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ и $-\text{CONH}_2$ макромолекулы ПАА.

В спектре прокаленного нанокompозита выявляется полоса, отвечающая за связь Мт-О. Для образца, прокаленного при 300°C , она занимает позицию при 617 см^{-1} и присутствует в спектрах всех прокаленных (вплоть до 800°C) образцов, несколько смещаясь до $619-621\text{ см}^{-1}$. С увеличением температуры прокаливания координация металла с кислородом усиливается.

Пик в спектре нанокompозита при 2049 см^{-1} свидетельствует о присутствии карбоксильных групп $-\text{COOH}$, образующихся в результате гидролиза части NH_2 - в группе $-\text{CONH}_2$, и наличии водородных связей с макромолекулой ПАА.

В средней ИК-области (рис. 4b) в спектре нанокompозита наблюдаются определенные сдвиги характерных для ПАА полос и появляются новые полосы поглощения – при $618, 878, 956, 1447, 1675, 2113, 2499, 2932,5$ и 3440 см^{-1} . Пик, ответственный за амидную группировку при 1108 см^{-1} , в композите расщепляется на 2 пика - 1126 см^{-1}) и $956,7\text{ см}^{-1}$. После термообработки композита при 300°C полоса 878 см^{-1} сохраняется, полоса при 1126 см^{-1} переходит в полосу 1135 см^{-1} . Полоса при 878 см^{-1} остается и после прокаливания образца до 800°C , полосы при 1126 и 1135 см^{-1} также сохраняются, претерпевая лишь небольшие изменения.

Присутствующие в спектре ПАА широкие полосы при 1402 см^{-1} (N-H и C-N), 1703

см^{-1} (C=O) в композите переходят, соответственно, в 1674 см^{-1} и 1147 см^{-1} . Эти изменения свидетельствуют о взаимодействии положительно заряженного иона металла СДГ с отрицательно заряженным ПАА. Они сохраняются и после термообработки: при 300°C их интенсивность уменьшается, при 400°C вновь формируются новые пики.

При сравнении спектров исходного ПАА и синтезированного нанокompозита выявляются изменения в позициях полос поглощения, ответственных за карбонильные и карбоксильные группировки. Пик при 1703 см^{-1} , ответственный за группировку C=O в ПАА, в композите отмечается при 1675 см^{-1} . Пик, ответственный за карбоксильную группировку, отмечаемый в исходном ПАА при 2049 см^{-1} , в композите почти полностью исчезает. Площадь широкого пика поглощения в диапазоне $2500 - 3600\text{ см}^{-1}$ в композите уменьшается, он превращается в полосу поглощения при 3940 см^{-1} .

Анализ изложенного материала по ИК-спектроскопическим исследованиям позволяет заключить, что в нанокompозите, благодаря донорно-акцепторному взаимодействию между стабилизирующей макромолекулой ПАА и СДГ, а также за счёт водородных связей образуется стабильный нанокompозит.

На рис. 5 показано АСМ изображение нанокompозитов – исходного и прошедшего термическую обработку.

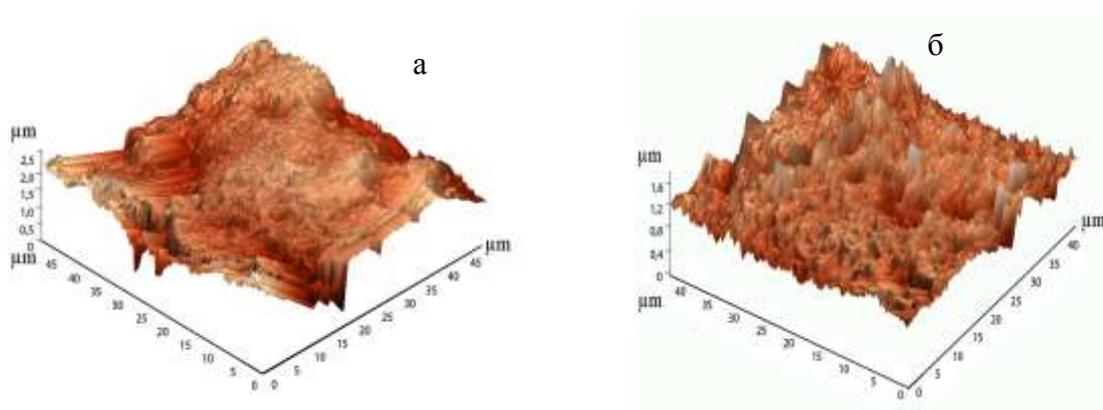


Рис. 5. Морфология поверхности нанокompозита ПАА/СДГ – исходного (а) и прокаленного (б) при 1100°C

Синтезированный нанокompозит продемонстрировал высокие сорбционные свойства в процессах сорбции ионов тяжелых металлов – Cu(II) и Cd(II) .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Casal B. //J. Mater. Chem., 1992. 2. pp.581.
2. Darder M., Lopez-Blanco M., Aranda P., Leroux F., Ruiz-Hitzky E. // Chem. Mater., 2005. 17 (8). pp.1969-1977.
3. Khan A.I., Lixu Lei, Norquist A.J. and O'Hare D. //Chem. Commun., 2001. 22. p.2342.
4. Kovanda F., Jindova E., Dousova B. et al. //Acta Geodyn. Geomater., 2009.6(1). pp.111-119.
5. Leroux F., Besse J.-P. //Y.Chem. Mater., 2001. 13 (10). pp.3507-3515
6. Carlino S. //Solid State Ionics. 1997. 98 (1-2). pp.73-84.
7. Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R. //Eur. J. Inorg. Chem., 1998. 10. pp.1439.
8. Whilton N.T., Vickers P.J., Mann S. //J. Mater. Chem., 1997. 7. pp.1623-1630.
9. Sugahara Y., Yokoyama N., Kurado K., Kato C. //Ceram. Int., 1998. 14. pp.163-167.
10. Challier T., Slade R.C.T. //J.Mater. Chem., 1994. 4. pp.367-371.
11. Moujahid E.M., Besse J.-P. and Leroux F. //J.Mater. Chem., 2002. 12. pp.3324-3330.
12. Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M. //J.Mater. Chem., 1996. 6. pp.103-107.
13. Messersmith P.B., Stupp S.I. //Chem. Mater., 1995. 7. pp.454-460.
14. Kooli F., Depege C., Ennaqadi A., De Roy A., Besse J. – P. //Clays and Clay Miner., 1997. 45 (1). pp.92-98.
15. Rives V. (Ed.). Layered double hydroxides: present and future. Nova Science Publishers Inc., New York. 2001. 493 p.
16. Oriakhi C.O., Farr I.V. and Lerner M. //Clays and Clay Minerals. 1997. 45 (2). pp. 194-202.
17. Помогайло А.Д. Рос. хим. журн. (Ж. Рос.хим.об-ва им Д.И. Менделеева). 2002. т.XLVI. №5. С.64-73.
18. Reichle W.T. //J. Catal., 1985. 94. pp.547-557.
19. De Roy A., Besse J.-P., Bondot P. // Mater. Res. Bull., 1985. 20. pp.1091-1098.
20. Meyn M., Beneke K., Lagaly G.. //Eur. J.Inorg.Chem., 1990. 29. pp.5201-5207.
21. Playle A.C., Gunnung S.R., Llewellyn A.F. //Pharm. Acta Helv., 1974. 49. pp.298-302.

POLIAKRİLAMİD VƏ Mg, Al DUZLARI ƏSASINDA HİBRİD NANOKOMPOZİTİN SİNTEZİ VƏ QURULUŞUNUN TƏDQIQI

İ.D.Əhmədov, N.Y.Melnikova, M.B.Muradov, G.M.Eyvazova, A.Z.Salahova, A.M.Məhərrəmov

Laylı ikiqat metal hidrokisidləri və poliakrilamid əsasında $Mg_2Al(OH)_6[-CH_2-CH(CONH_2)]_n \cdot nH_2O$ tərkibli hibrid nanokompozit sintez edilmişdir. Nanokompozitin quruluşu rentgenoqrafik, termoqravimetrik və İQ-spektroskopik üsullarla tədqiq edilmişdir, ilkin nanokompozitin səth morfoloqiyası atom güc mikroskopu ilə öyrənilmişdir.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF NANOCOMPOZITES ON THE BASIS OF POLYACRYLAMIDE AND Mg AND Al SALTS

I.D.Akhmedov, N.Y.Melnikova, M.B.Muradov, G.M.Eyvazova, A.Z.Salakhova, A.M.Magerramov

Hybrid nanocomposites on the basis of double layered hydroxides of metals and polyacrylamide consisting of $Mg_2Al(OH)_6[-CH_2-CH(CONH_2)]_n \cdot nH_2O$ have been synthesized. Their structure studied by means of X-ray powder diffraction methods, thermal analyses and IR-spectroscopy. The morphology of the surface analysed by atomic force microscope methods.