



УДК 543-1, 54.03

Изучение термических свойств органонеорганических композитов с четвертичными аминогруппами на основе магадита

© 2021 Новикова Т.Н.^{1,2}, Roessner F.¹, Селеменев В.Ф.³¹Ольденбургский университет имени Карла фон Осецкого, Ольденбург, Германия²Воронежский государственный технический университет, Воронеж³Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 28.11.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3828

Магадит – слоистый силикат, слои которого состоят из тетраэдров SiO_4 и гидратированных подвижных катионов, находящихся между этими слоями; в большинстве случаев такими катионами являются катионы натрия. В его структуре присутствует 3 слоя силиконовых тетраэдров. Наличие у магадита в межслоевом пространстве подвижных катионов натрия делают его способным к химической модификации. Синтез органонеорганических композитов можно осуществлять через привитие аminosиланов к межслоевым гидроокисильным группам магадита. Неорганическая основа в виде слоистого магадита позволит использовать эти композиты в более широком диапазоне температур в отличие от их органических аналогов. Целью работы было изучение термических свойств органонеорганических композитов с четвертичными аминогруппами на основе магадита.

Объектами исследования являлись органонеорганические композиты с четвертичными аминогруппами на основе магадита НММСІ (магадит, модифицированный хлоридом N-триметоксисилпропил–N,N,N-триметиламмония) и НММІ (магадит, модифицированный иодидом N-диметилметоксисилпропил–N,N,N-триэтиламмония).

Термические свойства синтезированных композитов были исследованы с помощью термогравиметрического метода анализа и метода ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме «*in situ*» в процессе непрерывного нагревания образцов до достижения определенных температур. Выбор температур ИК-исследования обуславливался положением максимумов на термограммах гибридных материалов.

В работе были получены и проанализированы термогравиметрические кривые и ИК-спектры диффузного отражения магадита модифицированного аminosиланами с четвертичными аминогруппами. Определены предполагаемые этапы многостадийного процесса разложения органонеорганических композитов и их температурные диапазоны.

Предложено, что процесс разложения органонеорганических композитов с четвертичными аминогруппами на основе магадита состоит из дегидратации, деструкции привитого органического слоя с восстановлением свободных силанольных групп, распада связанных водородной связью силанольных групп с дальнейшим их дегидроксилированием. Максимальная температура, до которой исследуемые гибридные материалы сохраняют свои свойства, составила $T \leq 130^\circ\text{C}$, что практически почти в два раза выше температуры органических аналогов – анионообменников.

Ключевые слова: магадит, органонеорганические композиты с четвертичными аминогруппами, термические свойства, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия диффузного отражения.

Введение

Магадит – слоистый силикат, который впервые был обнаружен в 60-ых го-

дах прошлого столетия в бассейне соленого озера Магадии в Кении в виде природного минерала примерного химического состава $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [1]. Помимо природного магадита может быть и

синтетического происхождения [2]. Слои магадита состоят из тетраэдров SiO_4 и гидратированных катионов, находящихся между этими слоями; в большинстве случаев такими катионами являются катионы натрия. В его структуре присутствует 3 слоя силиконовых тетраэдров [1, 2].

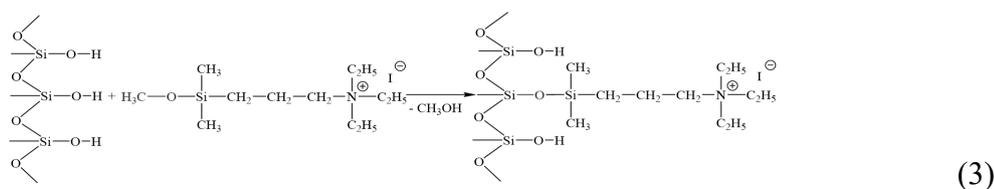
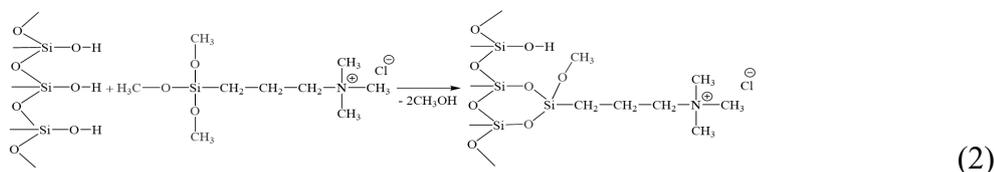
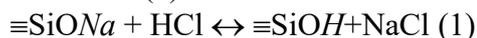
Наличие у магадита в межслоевом пространстве подвижных катионов натрия делают его способным к химической модификации посредством ионного обмена с внедрением, как неорганических, так органических структур [3, 4]. Более трудоёмким путем функционализации слоистого силиката является гидрометаллический синтез – изоморфное замещение в слоях атомов кремния [5, 6].

Синтез органо-неорганических композитов можно осуществлять через привитие аминсиланов к межслоевым гидроксильным группам магадита [7, 8]. Такие гибридные материалы способны проявлять сорбционные свойства [9]. Неорганическая основа в виде слоистого мага-

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В работе были исследованы органо-неорганические композиты на основе магадита НММСІ (магадит, модифицированный хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония) и НММІ (магадит, модифицированный иодидом N-диметилметоксисилилпропил-N,N,N-триэтиламмония).

Синтез органо-неорганических композитов осуществлялся модификацией магадита в два этапа. На первом этапе образцы магадита в Na-форме с помощью ионного обмена переводились в H-форму (1). На втором этапе к силанольным группам, образовавшимся на поверхности слоев силикатов, прививали аминсиланы -хлорид N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (2), иодид N-диметилметоксисилилпропил-N,N,N-триэтиламмония (3).



дита позволит использовать эти композиты в более широком диапазоне температур в отличии от их органических аналогов. Например, анионообменники только органической природы с аминогруппами различной основности сохраняют свои свойства при температуре не выше 70°C [10].

В настоящей работе проводилось изучение термических свойств органо-неорганических композитов на основе магадита с четвертичными аминогруппами.

H-магадит. H-магадит (HM) был получен согласно методики [11].

Модификация H-магадита. H-магадит предварительно активировали в течение 12 часов при температуре 110°C в потоке азота для устранения адсорбированной воды. Далее осуществляли химическую модификацию подготовленного H-магадита хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ABCRC Company, Германия) и иодидом N-диметилметоксисилилпропил-N,N,N-триэтиламмония (синтезирован Dr. A. Schäfer, кафедра неорганической химии,

Ольденбургский университет им. Карл фон Осецкого, Германия). Н-магадитт помещали с трёхгорлую круглодонную колбу добавляли метанол и модифицирующий агент, постоянно контролируя скорость перемешивания и температуру. Количество модификатора составляло 1.1 ммоль на 1 г Н-магадита. Температура реакции – 25°C, время реакции – 4 часа. Полученные композиты промывали 100 см³ СН₃ОН и далее 100 см³ С₆Н₁₄. Образцы сушили в течение 4 часов при температуре 60°C.

Термические свойства синтезированных композитов были исследованы с помощью термогравиметрического метода анализа и метода ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме «*in situ*» при непрерывном нагревании образцов до определенных температур. Выбор температур обуславливался расположением максимумов на термограммах гибридных материалов.

Термогравиметрический метод анализа. Определение термической стабильности проводилось с помощью термогравиметрического метода анализа на TGA/DSC анализаторе (Mettler, Toledo GmbH, Германия) в токе азота, в диапазоне температур: 25-1000°C. Скорость нагревания составляла 5°C в минуту.

ИК-спектроскопия диффузного отражения. Измерения выполнялись на спектрометре «IRAffinity 1s» (Shimadzu, Japan), оснащенный ячейкой «Praying Mantis™» в токе азота. Скорость потока

азота – 90 см³/мин. Образец при заданной температуре выдерживался не менее 5 минут. Температурный режим задавался и поддерживался с помощью термоконтроллера «Jumo dTRON 316». Скорость нагрева образцов составляла 5°C/мин. Пробы анализировали в форме порошка, разбавленного КВг в соотношении 1:20.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены термогравиметрические кривые модифицированного магадита.

Максимумы на полученных термограммах указывают на многостадийный процесс разложения модифицированного магадита, который состоит из трех предполагаемых этапов. На I-ом этапе происходит десорбция воды ($T \leq 50^\circ\text{C}$), на II-ом этапе для НММІ, НММСІ наблюдается разрушение органического слоя, привитых аminosиланов, с восстановлением свободных силанольных групп ($T=140\dots 230^\circ\text{C}$), III этап сопровождается распадом связанных водородной связью силанольных групп с дальнейшим дегидроксилированием ($T=370\dots 510^\circ\text{C}$).

Данные термогравиметрии согласуются с ИК спектрами диффузного отражения в режиме «*in situ*». Полученные ИК-спектры композитов НММСІ и

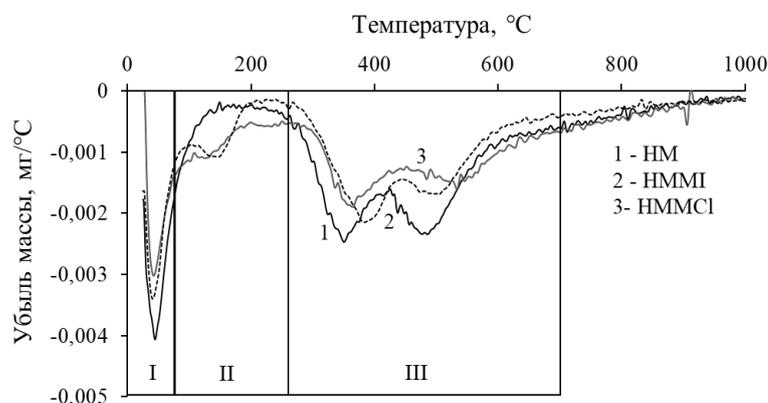


Рис. 1. ДТГ-кривые НМ (1), НММІ (2), НММСІ (3) в токе азота.
Fig. 1. DTG curves of НМ (1), НММІ (2), НММСІ (3) in a nitrogen flow.

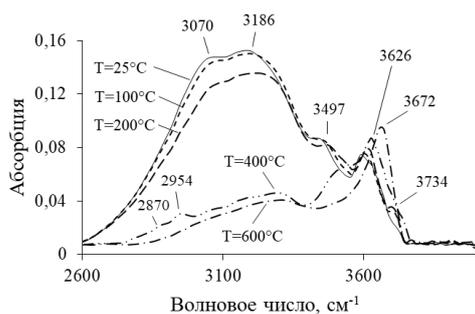


Рис.2. ИК-спектры диффузного отражения НММСІ в режиме «*in situ*» при 25, 100, 200, 400 и 600°C в токе азота.

Fig. 2. *In situ* DRIFT spectra of HMMCl at 25, 100, 200, 400 and 600°C in a nitrogen flow.

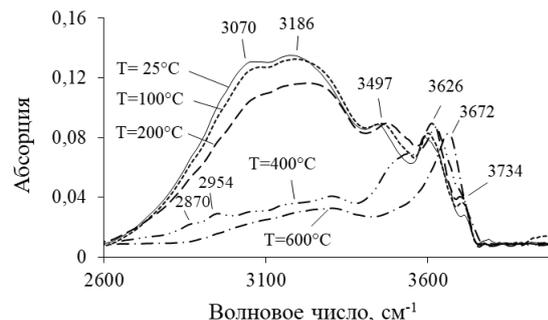


Рис.3. ИК-спектры диффузного отражения НММІ в режиме «*in situ*» при 25, 100, 200, 400 и 600°C в потоке азота.

Fig. 3. *In situ* DRIFT spectra of HMMI at 25, 100, 200, 400 and 600°C in a nitrogen flow.

НММІ представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

На ИК-спектрах композитных материалов с повышением температуры наблюдается снижение интенсивности полос валентных колебаний ОН-связей водородно-связанных силанольных групп с внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связью в диапазоне 3070-3672 см⁻¹, появление полосы валентных колебаний свободных силанольных групп (3734 см⁻¹) и полос слабой интенсивности валентных колебаний СН-групп аminosиланов при 2870 см⁻¹, 2954 см⁻¹ [12], что, вероятнее всего, свидетельствует в пользу предложенных этапов разложения композитов на основе кривых термогравиметрического анализа, а именно: дегидратации, деструкции привитого аminosилана, распаду связанных

водородной связью силанольных групп с дальнейшим их дегидроксилированием.

Заключение

Таким образом, были изучены термические свойства органо-неорганических композитных материалов с четвертичными аминогруппами на основе магадита. Предложено, что процесс разложения композитов состоит из дегидратации, деструкции привитого органического слоя с восстановлением свободных силанольных групп, распада связанных водородной связью силанольных групп с дальнейшим их дегидроксилированием. Максимальная температура, до которой исследуемые гибридные материалы сохраняют свои свойства, составила $T \leq 130^\circ\text{C}$, что практически почти в два раза выше температуры органических аналогов – анионообменников.

Авторы выражают благодарность Prof. Dr. Schwieger, University of Nuremberg – Erlangen, Germany за предоставленные для исследования образцы синтезированного Na-Магадита.

Проект выполнен при финансовой поддержке Германской службы академических обменов (DAAD) в рамках программ «Михаил Ломоносов», «Научно-исследовательские стипендии» и по проектам Министерства образования и науки РФ государственного заказа №.11.7137.2013, 4.10002.2017/5.2 (730000Ф.99.1.БВ10АА000006).

Исследования, проводились с использованием оборудования кафедры технической химии 2 института химии Ольденбургского университета имени Карла фон Осецкого, Ольденбург, Германия и ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

Список литературы/References

1. Beneke K., Lagaly G., Weiss A., *American Mineralogist*, 1975, Vol. 60, pp. 642-649. Available at: http://www.minsocam.org/ammin/AM60/AM60_642.pdf
2. Fletcher R.A. Bibby D.M., *Clays and Clay Minerals*, 1987, Vol. 35, No 4, pp. 318-320. DOI: 10.1346/CCMN.1987.0350410.
3. Brindley G.W., *American Mineralogist*, 1969, Vol. 54, pp. 1583-1591. Available at: http://www.minsocam.org/ammin/AM54/AM54_1583.pdf
4. Hipassia M., Mouraa Heloise O., *Pastore Dalton Transactions*, 2014, Vol. 43, pp. 10471-10483. DOI: 10.1039/C3DT53571A.
5. Supronowicz W., Roessner F., XVIIth Zeolite Forum, Bedlewo, 2010, pp. 53-58.
6. Borbély G.H. Beyer K., Karge G., Schwieger W. et al., *Clays and Clay Minerals*, 1991, Vol. 39, No 5, pp. 490-497. DOI: 10.1346/CCMN.1991.0390504
7. Shinobu Okutomo, Kazuyuki Kuroda, Makoto Ogawa, *Applied Clay Science*, 1999, Vol. 15, Iss. 1-2, pp 253-264. DOI: 10.1016/S0169-1317(99)00010-1.
8. Sea-Fue Wang, Ming-Liang Lin, Yaw-Nan Shieh, Yuh-Ruey Wang, Shea-Jue Wang, *Ceramics International*, 2007, Vol. 33, Iss.4, pp 681-685. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.12.005.
9. Rômulo B. Vieiraa, Pedro A.S. Mourab, Enriquer Vilarrasa-Garciab, Diana C.S. Azevedob, Heloise O., *Pastore Journal of CO₂ Utilization*, 2018, Vol. 23, pp. 29-41. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.11.004.
10. Kotova D.L., Selemenev V.F., *Thermicheskiy analys ionnoobmennikh materialov*, M., Nauka Publ., 2002, 156 p.
11. Nefedova T.N., Thomé A.G., Schroeter F., Selemenev V.F. et al., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2017, Vol. 17, No 5, pp. 741-749. DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/434.
12. Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd Edition, Academic Press, 1975, 536 p.

Study of the thermal properties of organo-inorganic composites with quaternary amino groups based on magadiite

© 2021 Novikova T.N.^{1,2}, Roessner F.¹, Selemenev V.F.³

¹Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

²Voronezh State Technical University, Voronezh

³Voronezh State University, Voronezh

Magadiite is a layered silicate, the layers of which consist of SiO₄ tetrahedra and hydrated mobile cations located between these layers; in most cases, these cations are sodium cations. Its structure contains 3 layers of silicone tetrahedrons. The presence of mobile sodium cations in magadiite in the interlayer space makes it capable of chemical modification. The synthesis of organo-inorganic composites can be carried out through the grafting of aminosilanes to the interlayer hydroxyl groups of magadiite. The inorganic base in the form of layered magadiite will allow to use these composites in a wider temperature range than their organic counterparts (anion exchangers). The aim of this study was the investigation of the thermal properties of organo-inorganic composites with quaternary amino groups based on magadiite.

The objects of study were organo-inorganic composites with quaternary amino groups based on magadiite HMMCl (magadiite modified with N-trimethoxysilylpropyl-N, N, N-trimethylammonium chloride) and HMMI (magadiite modified with N-dimethylmethoxysilyl-N-trimethylammonium iodide).

The thermal properties of the synthesized composites were investigated using the thermogravimetric analysis (TGA) and "in situ" DRIFT- spectroscopy in the process of continuous heating of samples until certain temperatures were reached. The choice of temperatures for the IR study was determined by the position of the maxima on the thermograms of hybrid materials.

It was proposed that the process of decomposition of organo-inorganic composites with quaternary amino groups based on magadiite consists of dehydration, destruction of the grafted organic layer with the

restoring of free silanol groups, decomposition of hydrogen-bonded silanol groups with their further dehydroxylation. The maximum temperature up to which the studied hybrid materials retain their properties is $T \leq 130^\circ\text{C}$, which is almost twice higher than the temperature of the organic analogues – anion exchangers.

Keywords: magadiite, organo-inorganic composites with quaternary amino groups, thermal properties, TGA, DRIFT-spectroscopy.

Новикова Татьяна Николаевна – доцент кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Roessner Frank – профессор, зав. каф. технической химии 2, института химии, Ольденбургского университета имени Карла фон Осецкого, Ольденбург, Германия

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор каф. аналитической химии, Воронежский государственный Университет, Воронеж

Novikova Tatiana N. – assistant professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; e-mail: TNephedova@gmail.com

Roessner Frank – professor, head of the Department of Industrial Chemistry 2, Institute of Chemistry, Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany; e-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

Selemenev Vladimir F. – professor of the department of Analytical Chemistry, faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: common@chem.vsu.ru