

УДК 541.18

ОЛЕАТ НАТРИЯ КАК ТЕМПЛАТИРУЮЩИЙ АГЕНТ ПРИ СИНТЕЗЕ МЕЗОПОРИСТЫХ SiO₂-КОНТЕЙНЕРОВ: ОТ КАПСУЛ ДО “МОНОЛИТНЫХ” ЧАСТИЦ

© 2020 г. О. В. Дементьева¹, *, И. Н. Сенчихин¹, В. М. Рудой¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 24.12.2019 г.

Принята к публикации 30.12.2019 г.

Обсуждаются особенности синтеза мезопористых частиц-контейнеров из кремнезема с использованием в качестве темплатирующего агента олеата натрия – анионного ПАВ, являющегося эффективным ингибитором коррозии. Показано, что контейнеры, полученные в результате такого совмещения стадий их синтеза и загрузки, содержат чрезвычайно большое количество ингибитора. Проанализировано влияние состава дисперсионной среды и температуры процесса на структуру ассоциатов этого ПАВ и, как следствие, на морфологию образующихся частиц.

DOI: 10.31857/S0023291220030027

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания новых материалов с регулируемыми на наноуровне структурно-морфологическими характеристиками и строго заданными свойствами является весьма актуальной как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В этой связи значительное внимание исследователей привлекает золь–гель синтез мезопористых частиц оксидов металлов (в первую очередь, кремнезема) на темплатах из мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Такие частицы широко применяются в качестве сорбентов, носителей катализаторов, средств терапии опухолей, контейнеров для различных функциональных соединений, а также для решения других прикладных задач [1–5].

Как свидетельствует анализ литературных данных [1–6], в подавляющем большинстве случаев темплатирующими агентами при получении мезопористых частиц кремнезема (МЧК) служат катионные или неионные ПАВ¹. Показано, также [7–9], что в этом качестве могут выступать не только “инертные” ПАВ, но и дифильные функциональные соединения (лекарственные препараты, ингибиторы коррозии и др.). Это позволяет создавать частицы-контейнеры нового типа, ха-

рактеризующиеся очень высоким содержанием целевого вещества и чувствительностью к pH среды.

Существенно меньшее внимание уделяется задачам, связанным с формированием МЧК на ассоциатах анионных ПАВ [6, 10–12]. При этом основная часть работ в этой области посвящена созданию хиральных структур с применением довольно “экзотических” ПАВ – производных аминокислот (см., например, обзор [11] и приведенные в нем ссылки).

В данной работе впервые продемонстрирована возможность синтеза сферических МЧК с регулируемой структурой с использованием в качестве темплатирующего агента широко известного и доступного анионного ПАВ – олеата натрия (ОЛН). Отметим, что ОЛН является весьма эффективным и дешевым ингибитором коррозии [13, 14]. К сожалению, “прямое” его введение в полимерные покрытия приводит к сильному ухудшению адгезионных свойств последних, что сильно затрудняет использование этого ингибитора на практике. Один из способов решения этой проблемы – загрузка ОЛН в частицы-контейнеры той или иной природы. С учетом этого основное внимание в статье уделено установлению взаимосвязи между условиями синтеза, структурой МЧК и содержанием в них темплатирующего ПАВ.

¹ Это обусловлено способностью головных групп таких ПАВ сильно взаимодействовать с олигомерами кремниевой кислоты, что приводит к формированию частиц с упорядоченной системой пор.

Таблица 1. Условия синтеза МЧК

Номер образца	$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация ОЛН, мМ	Мольное соотношение ТЭОС/АПТЭС	Объемное соотношение вода/этанол	Мольное соотношение вода/этанол
1	23	3	1/1	26/9.5	9/1
2	50				
3	80				
4	23			30.75/4.75	20/1
5	80				
6	23				
7	80				

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования

В работе использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) и γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) марки ACS Reagent, Sigma-Aldrich, а также ОЛН марки “х. ч.”; перед синтезом частиц-контейнеров он был дополнительно очищен перекристаллизацией.

Растворителями служили свежеперегнанный абсолютный этанол и дистиллированная вода, дополнительно деионизированная на установке Agium 611 (Sartorius, Германия).

Размеры ассоциатов ОЛН определяли с помощью спектрометра динамического рассеяния света (ДРС) Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Измерения проводили при 25°C . Экспериментальные данные усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых включал 10–15 “прогонов”.

Полученные МЧК осаждали в центрифуге 320R (Hettich, Германия); их редиспергирование проводили в ультразвуковой ванне.

Размеры и структуру частиц определяли в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМВР). Анализ образца 1 (см. табл. 1) проводили на приборе Technai G² 30 S-TWIN (FEI, США). Во всех остальных случаях использовали микроскоп Leo-912 AB Omega (K. Zeiss, Германия). Для этого каплю водной дисперсии МЧК помещали на медную сеточку, покрытую формваром, выдерживали ее в течение 1 мин, а затем удаляли фильтровальной бумагой.

На качественном уровне встраивание ОЛН в SiO_2 -контейнеры оценивали с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Electron Corp., США). Спектры регистрировали в режиме диффузного отражения в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$; число сканов составляло от 64 до 512.

Для определения количества содержащегося в МЧК ингибитора использовали термогравиметрический анализ (ТГА). Эксперименты проводи-

ли на приборе TGA Q500 (TA Instruments, США) в открытых платиновых тиглях в атмосфере аргона в температурном диапазоне $25\text{--}600^\circ\text{C}$; скорость нагрева составляла 10 град/мин . Предварительно образцы высушивали в течение суток при комнатной температуре в вакуумном шкафу VD 23 (Binder, Германия).

Синтез SiO_2 -контейнеров

Условия синтеза частиц-контейнеров приведены в табл. 1. Процесс проводили по следующей общей схеме. Навеску ОЛН массой 36 мг растворяли в 35.5 мл водно-этанольной смеси² при $T = 23\text{--}80^\circ\text{C}$ и добавляли заданное количество АПТЭС, а спустя пять минут – ТЭОС. Это приводило к быстрому (в течение примерно 5 мин) помутнению реакционной смеси, что свидетельствовало об образовании частиц. Дисперсию интенсивно перемешивали в течение суток.

По окончании синтеза частицы SiO_2 осаждали центрифугированием (60 мин, скорость вращения ротора – 14000 об./мин). Надосадочную жидкость отделяли, а осадок редиспергировали в деионизированной воде. Процедуру осаждения/редиспергирования повторяли еще дважды. На последней стадии отделяли часть осадка и сушили его в вакуумном шкафу для последующего анализа методами ИК-фурье-спектроскопии и ТГА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из основных задач при темплатном золь-гель синтезе МЧК на мицеллах анионных ПАВ является обеспечение взаимодействия между ионами темплата и олигомерами кремниевой кислоты, также несущими отрицательный заряд. (Наличие такого взаимодействия является обязательным условием формирования упорядочен-

² По аналогии с ранее выполненными работами [9, 12], концентрация ОЛН в реакционной системе в три раза превышала критическую концентрацию его мицеллообразования и составляла примерно 3 мМ.

ной кремнеземной мезофазы [6].) Наиболее распространенный способ решения этой задачи заключается в дополнительном введении в реакционную систему АПТЭС [10–12], способного не только взаимодействовать с анионами ОЛН по электростатическому механизму из-за наличия в его молекуле положительно заряженной аминогруппы, но и участвовать в образовании кремнеземной матрицы.

Эксперименты показали, что практически все использованные нами протоколы синтеза МЧК (см. табл. 1) позволяют получить сферические частицы, при этом их структура сильно зависит как от температуры синтеза, так и от содержания этанола в реакционной системе. Очевидно, что такая ситуация в значительной мере обусловлена поведением ОЛН в водных и водно-спиртовых растворах.

Так, согласно результатам ДРС, в водных растворах ОЛН с концентрацией (C) 3 мМ в основном образуются ассоциаты со средним размером ≈ 20 нм (рис. 1а). С учетом имеющихся в литературе данных (см., например, [15]) можно предположить, что это – стержневидные мицеллы.

Введение в систему заметных количеств этанола приводит к смещению гистограммы распределения в область значительно больших размеров. В частности, при мольном соотношении вода/этанол, равном $9/1^3$, основная часть ассоциатов ОЛН имеет средний диаметр примерно 300–400 нм (рис. 1б). В этой связи следует подчеркнуть, что концентрация этанола сильно влияет на его поведение в водном растворе ионогенного ПАВ [10, 16, 17]. При $C \leq 2.4$ М он играет роль со-ПАВ, встраиваясь в палисадный слой мицелл и способствуя увеличению степени их ионизации и уменьшению числа агрегации. В то же время при $C > 2.4$ М (именно такая ситуация и реализуется в этом эксперименте, для которого $C \approx 4.5$ М) этанол является соразтворителем, обеспечивая уменьшение диэлектрической постоянной дисперсионной среды, что приводит к уменьшению степени ионизации ассоциатов и образованию структур с меньшим радиусом кривизны [10, 16, 17]. Как свидетельствуют представленные ниже данные, в нашем случае можно говорить об образовании везикул.

Повышение температуры сопровождается постепенным разрушением везикул ОЛН. В частности, при 50°C в системе сосуществуют ассоциаты нескольких типов (рис. 1в). При этом наряду с везикулами в ней, по-видимому, присутствуют и мицеллы несферической формы, о чем свидетельствует появление на гистограмме интенсив-

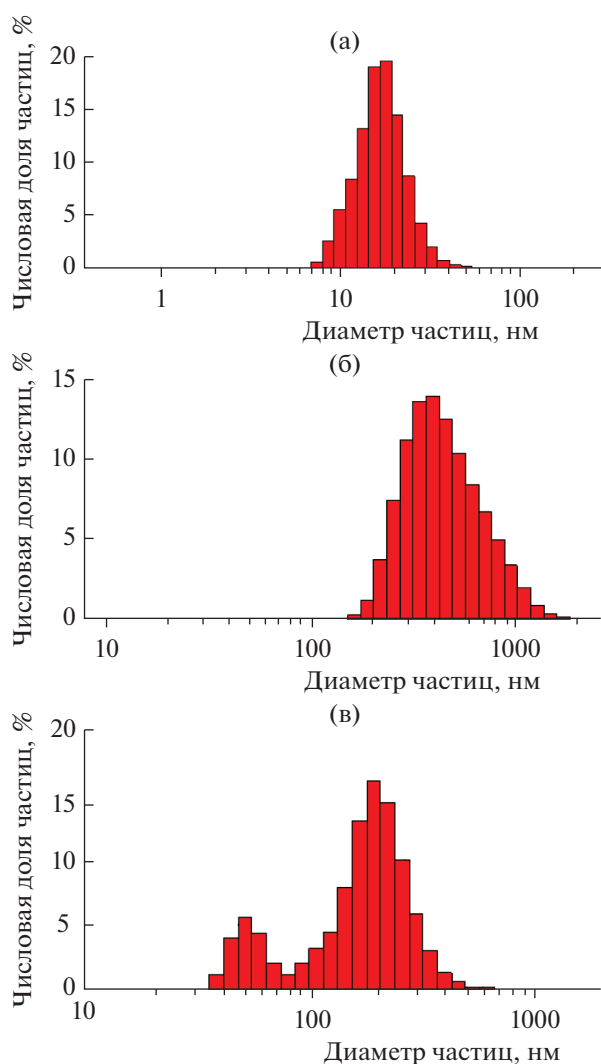


Рис. 1. Определенные методом ДРС гистограммы распределения по размеру ассоциатов ОЛН в водной (а) и водно-спиртовой среде (б, в). Пояснения в тексте.

ного пика в области малых (примерно 50 нм) размеров.

Обратимся теперь к анализу структуры МЧК, полученных в разных условиях.

На рис. 2 приведены микрофотографии МЧК, синтезированных по протоколам 1–3, т.е. при максимальном содержании спирта в системе (см. табл. 1). Видно, что при комнатной температуре образуются частицы-капсулы со средним диаметром примерно 350 нм. Аналогичную картину мы наблюдали ранее при изучении особенностей синтеза МЧК на везикулах бактерицидного препарата декаметоксина [9, 18]. Очевидно, в данном случае формирование кремнеземной матрицы происходит именно на везикулах ОЛН.

При повышении температуры процесса морфология МЧК кардинально изменяется. Так,

³ Такое мольное соотношение вода/этанол было выбрано по аналогии с нашей предыдущей работой, выполненной с использованием в качестве темплатирующего агента другого анионного ПАВ – олеилсаркозината натрия [12].

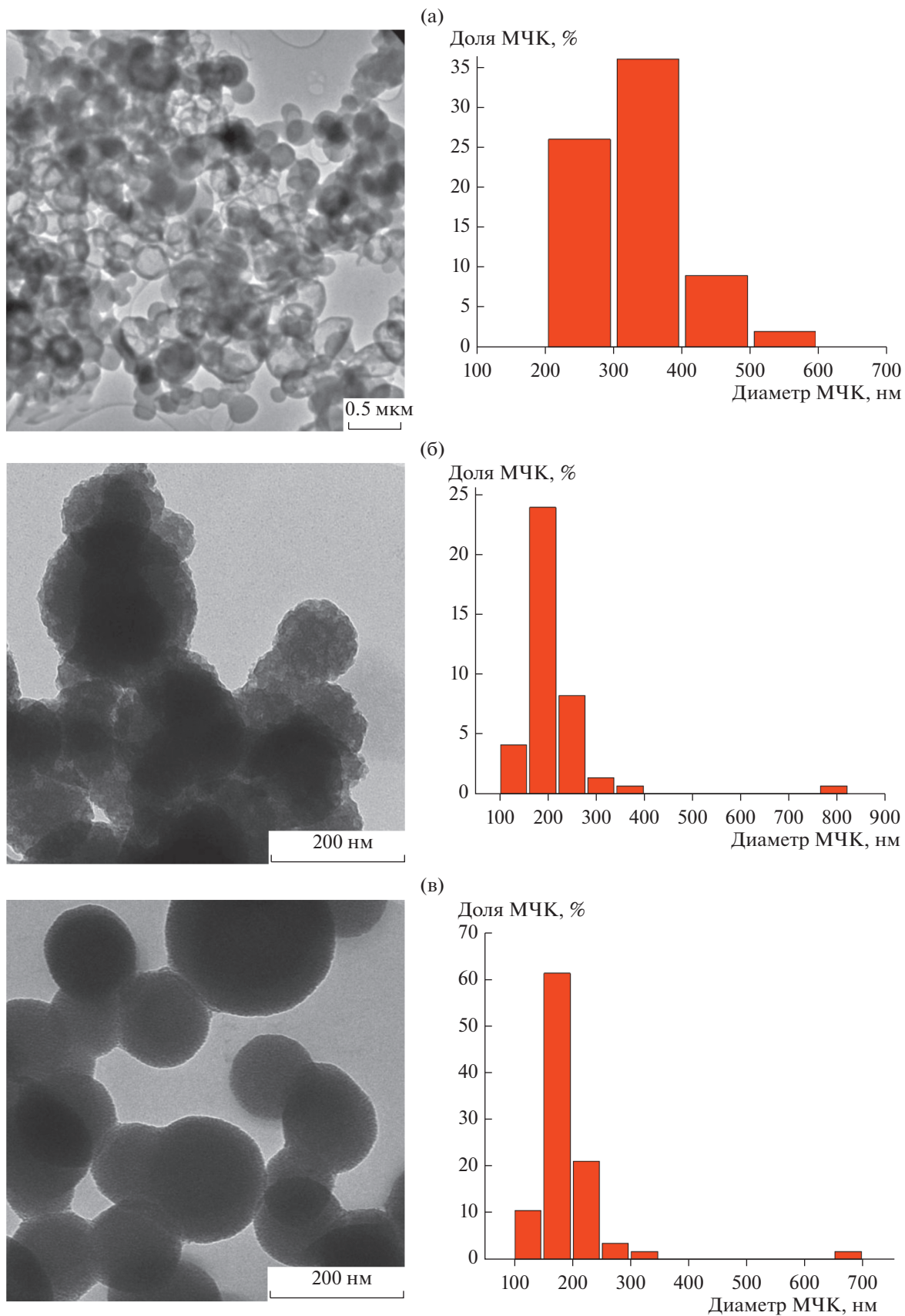


Рис. 2. ПЭМВР-изображения МЧК, синтезированных при 23 (а), 50 (б) и 80°C (в), и соответствующие гистограммы распределения частиц по размеру.

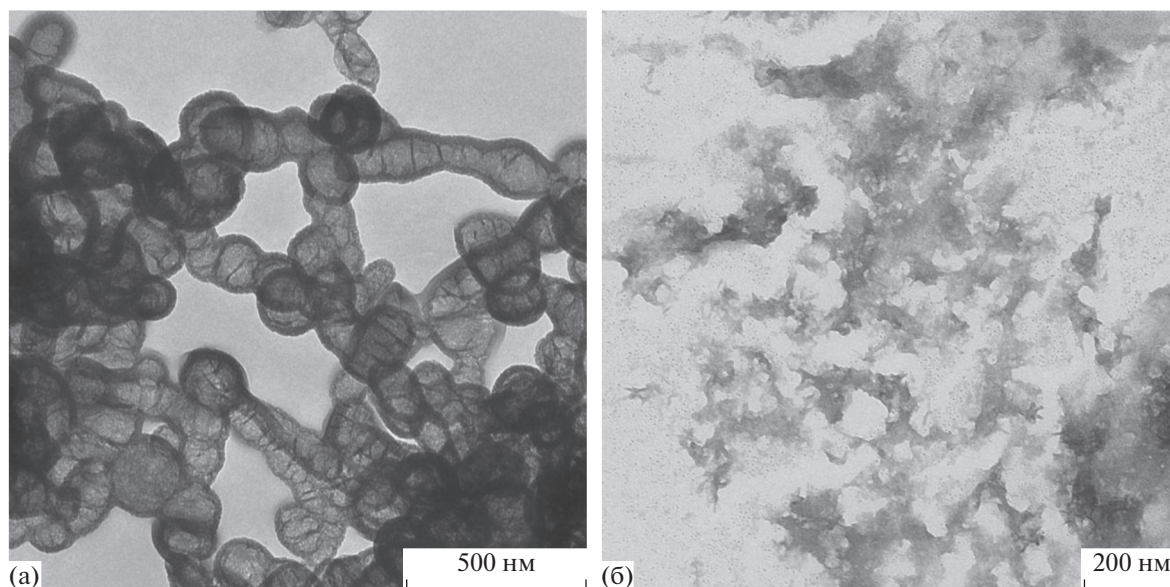


Рис. 3. ПЭМВР-изображения МЧК образцов 4 (а) и 6 (б).

темплатный синтез на сосуществующих при 50°C ассоциатах ОЛН разного типа вполне ожидаемо приводит к получению “монолитных” частиц с широким распределением по размеру и неупорядоченной пористой структурой (рис. 2б). В то же время при 80°C формируются монодисперсные МЧК с радиально ориентированными порами (рис. 2в). (Согласно данным [16], такое расположение пор типично для частиц, полученных в системах с высоким содержанием этанола.) На наш

взгляд, в этих условиях темплатом служат мицеллы ОЛН.

Уменьшение количества этанола в системе также существенно сказывается на характеристиках МЧК. Это особенно заметно, когда синтез частиц проводится при комнатной температуре. В частности, увеличение мольного соотношения вода/ этанол примерно в два раза относительно исходного (образец 4 в табл. 1) приводит к образованию в ходе золь–гель синтеза полых частиц не-

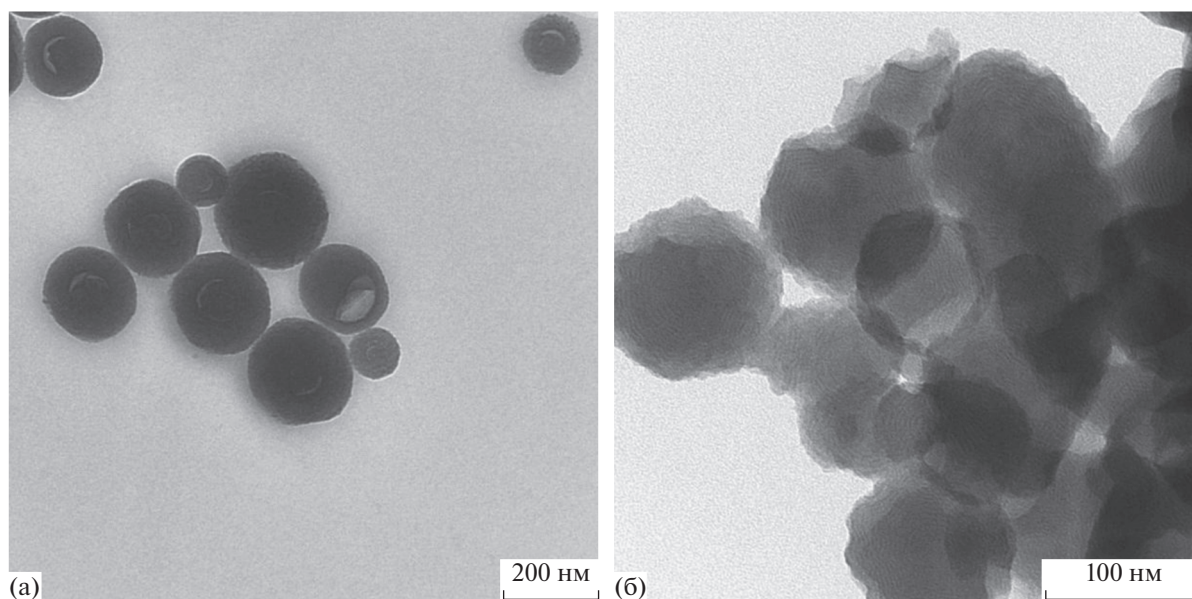


Рис. 4. ПЭМВР-изображения МЧК образцов 5 (а) и 7 (б).

Таблица 2. Характерные полосы поглощения ОЛН и содержащих его МЧК

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение полос [19]	ОЛН	МЧК
3000–2800	Валентные колебания связи С–Н в алканах и алкенах	+	+
1680–1620	Валентные колебания несопряженной связи С=C	+	+
1715–1690	Колебания связи С=О в ненасыщенных карбоновых кислотах	+	+
1650–1690	Деформационные колебания связи N–H в первичных аминах		+
1040, 1200	Валентные колебания связи Si–O–Si		+
960	Деформационные колебания связи Si–OH		+

регулярной формы (рис. 3а). При дальнейшем увеличении этого соотношения до 120/1 (образец б) в системе присутствуют только бесструктурные частицы неправильной формы (рис. 3б).

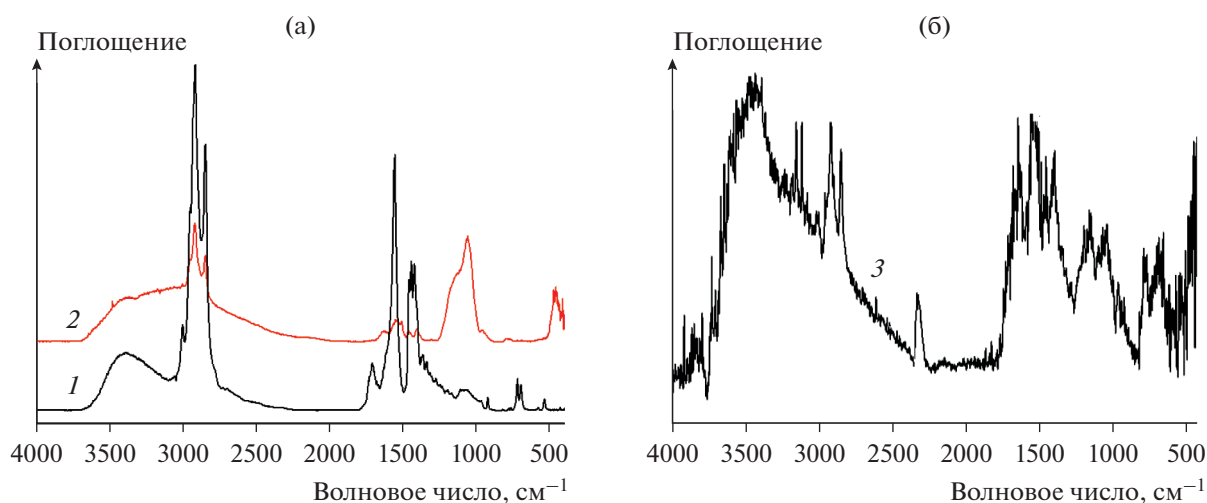
Для выяснения такого поведения реакционной системы необходимы дальнейшие исследования, выходящие за рамки данной работы. При этом помимо упоминавшегося выше влияния этанола на структуру ассоциатов ОЛН следует учитывать, что для синтеза частиц мы используем два прекурсора с существенно различающейся растворимостью в воде. Так, АПТЭС растворим очень

хорошо, тогда как ТЭОС практически нерастворим. Этот факт должен сильно сказываться на степени вовлеченности ТЭОС (точнее, продуктов его гидролиза) в “строительство” кремнеземной матрицы. В частности, при минимальном содержании спирта в системе ТЭОС, по-видимому, практически не участвует в этом процессе. В то же время высокая растворимость АПТЭС в воде и несимметричное строение его молекулы препятствуют образованию прочной сетки связей Si–O–Si и, как следствие, нуклеации и росту МЧК.

Повышение температуры синтеза до 80°C, очевидно, способствует увеличению растворимости ТЭОС, что приводит к формированию достаточно качественных мезопористых частиц сферической формы (рис. 4). Следует, однако, подчеркнуть, что структура МЧК в образцах 5 и 7 существенно отличается от наблюдающейся для образца 3. В частности, частицы образца 7 имеют структуру луковицы с концентрическим расположением пор.

На наш взгляд, указанное различие в значительной мере обусловлено разным соотношением продуктов гидролитической конденсации ТЭОС и АПТЭС в составе кремнеземной матрицы. На правочерность этого вывода указывают данные ИК-фурье-спектроскопии и ТГА.

В качестве примера на рис. 5 (кривая 2) приведен ИК-спектр образца 1. Видно, что наряду с интенсивной полосой поглощения, свидетельствующей об образовании сетки связей Si–O–Si, в спектре присутствуют несколько групп полос, характерных для молекул ОЛН (сравните кривые 1 и 2); эти данные суммированы в табл. 2. Интенсивность этих полос достаточно высока, что гово-

**Рис. 5.** ИК-фурье-спектры диффузного отражения ОЛН (1), а также частиц образцов 1 (2) и 7 (3).

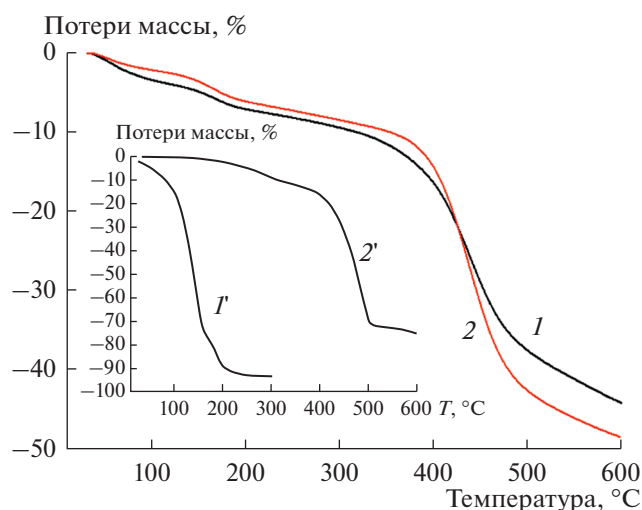


Рис. 6. ТГА-кривые частиц образцов 1 (I) и 2 (2). На вставке приведены ТГА-кривые АПТЭС (I') и ОЛН (2').

рит о встраивании в МЧК большого количества ингибитора.

Отметим, что спектры практически всех синтезированных МЧК полностью идентичны зарегистрированному для образца 1. Единственным исключением являются частицы золя 6, полученного при минимальном количестве спирта и комнатной температуре. Как уже отмечалось, в таких МЧК формирующаяся сетка силоксановых связей сильно дефектна. И действительно, интенсивность полосы в диапазоне $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, отвечающей этим связям, значительно уменьшается (сравните спектры 2 и 3 на рис. 5). В то же время полосы в диапазоне $1650\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний аминогрупп, весьма интенсивны. Это подтверждает высказанное выше предположение о том, что в формировании частиц участвует в основном АПТЭС.

Обратимся, в заключение, к результатам ТГА. В качестве примера на рис. 6 приведены ТГА-кривые для частиц образцов зольей 1 и 3. Видно, что потеря массы образцами происходит в несколько этапов. При нагревании МЧК до примерно 150°C основной причиной потерь является десорбция воды. В температурном интервале $150\text{--}250^\circ\text{C}$ имеет место разложение аминопропильных групп АПТЭС (см. кривую I' на вставке к рис. 6). Наибольшие потери массы, обусловленные термодеструкцией ОЛН, наблюдаются при $T = 350\text{--}500^\circ\text{C}$ (табл. 3).

Следует подчеркнуть, что для образцов, полученных при минимальном содержании этанола в системе, потери массы в области деструкции АПТЭС оказываются значительно более высокими по сравнению с наблюдающимися для МЧК всех остальных типов (см. рис. 7 и табл. 3). С уче-

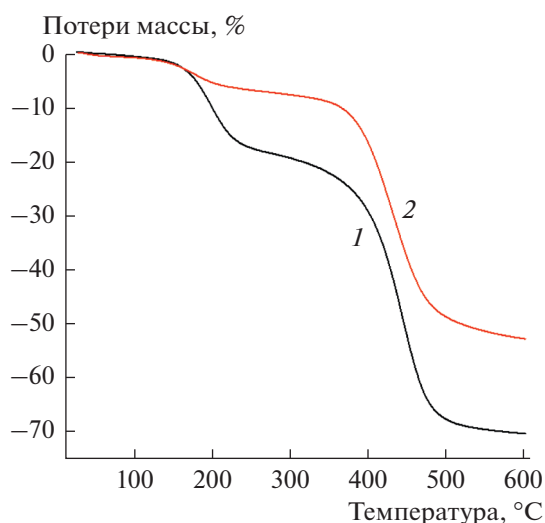


Рис. 7. ТГА-кривые частиц образцов 6 (I) и 7 (2).

том сказанного выше такой результат вполне ожидаем.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что количество ОЛН, встраивающегося в кремнеземную матрицу на стадии синтеза частиц, во всех случаях весьма велико и составляет от 26 до 46 мас. % (табл. 3), или $0.35\text{--}1.1\text{ г}$ ОЛН в расчете на 1 г SiO_2 . При этом содержание ингибитора в МЧК, имеющих структуру капсул, закономерно несколько меньше по сравнению с регистрируемым для “сплошных” частиц. Очевидно, что эта информация является принципиально важной с точки зрения капсулирования ОЛН с целью последующего его введения в защитные полимерные покрытия. Отметим, что преимущества покрытий, полученных с использованием МЧК, содержащих другой анионный ингибитор коррозии, — олеилсаркозинат натрия, уже были продемонстрированы нами ранее [12].

Таблица 3. Анализ результатов ТГА

Номер образца	Доля компонента в общей потере массы образцом, %		
	H ₂ O	АПТЭС	ОЛН
1	4.98	3.20	26.00
2	3.37	2.63	30.46
3	3.55	2.52	38.29
4	3.47	5.24	33.88
5	2.77	5.96	27.22
6	1.88	15.45	45.90
7	1.42	4.75	40.21

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше данные свидетельствуют о возможности совмещения стадий синтеза мезопористых частиц-контейнеров и их загрузки анионным ингибитором коррозии – олеатом натрия – путем его использования в качестве темплатирующего агента. Показано, что полученные частицы-контейнеры содержат очень большое количество ингибитора, до 1.1 г в расчете на 1 г SiO₂. Кроме того, структурой таких частиц можно управлять за счет изменения температуры синтеза и содержания этанола в дисперсионной среде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарны проф. Ю.И. Кузнецову (ИФХЭ РАН), любезно предоставившему образец олеата натрия, и А.С. Джалаевой за помощь в синтезе МЧК, а также к.ф.-м.н. А.С. Кумскову (ИК РАН) и к.т.н. С.С. Абрамчуку за проведение ПЭМВР-измерений.

Мы также благодарны за возможность использования при проведении экспериментов оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00703).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fernández-Reyes B., Ortiz-Martínez K., Lasalde-Ramírez J.A., Hernández-Maldonado A.J.* // Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater / Ed. by Hernández-Maldonado A.J., Blaney L. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 3.
2. *Yamashita H., Mori K., Kuwahara Y., Kamegawa T., Wen M., Verma P., Che M.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 8072.
3. *Chen F., Hableel G., Zhao E.R., Jokerst J.V.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 521. P. 261.
4. *Chakraborty I., Mascharak P.K.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 234. P. 409.
5. *Bagheri E., Ansari L., Abnous K., Taghdisi S.M., Charbgo F., Ramezani M., Alibolandi M.* // J. Control. Release. 2018. V. 277. P. 57.
6. *Wan Y., Zhao D.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2821.
7. *Trewyn B.G., Whitman C.M., Lin V.S.-Y.* // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 2139.
8. *He Q., Gao Y., Zhang L., Zhang Z., Gao F., Ji X., Li Y., Shi J.* // Biomaterials. 2011. V. 32. P. 7711.
9. *Dement'eva O.V., Naumova K.A., Zhigletsova S.K., Klykova M.V., Somov A.N., Dunaytsev I.A., Senchikhin I.N., Volkov V.V., Rudoy V.M.* // Colloids Surf. B. 2020. V. 185. P. 110577.
10. *Wang J.-G., Xiao Q., Zhou H.-J., Sun P.-C., Ding D.-T., Chen T.-H.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 323. P. 332.
11. *Han L., Che S.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3740.
12. *Дементьева О.В., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Рудой В.М., Кузнецов Ю.И.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 498.
13. *Розенфельд И.Л., Лоскутов А.И., Кузнецов Ю.И., Попова Л.И., Олейник С.В., Алексеев В.Н.* // Защита металлов. 1981. Т. 17. С. 699.
14. *Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Чиркунов А.А.* // Коррозия: материалы, защита. 2018. С. 27.
15. *Huang J., Zhang S., Feng Y., Li J., Yan H., He F., Wang G., Liu Y., Wang L.* // Colloids Surf. A. 2016. V. 500. P. 222.
16. *Tan B., Rankin S.E.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 20122.
17. *Li W., Han Y.-C., Zhang J.-L., Wang B.-G.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. P. 186.
18. *Дементьева О.В., Наумова К.А., Сенчихин И.Н., Румянцева Т.Б., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 402.
19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.