

Otrzymywanie i charakterystyka glinokrzemianowych materiałów mezoporowatych do zastosowań w modyfikacji polimerów^{*)}

Dominika Czycz^{1), **)}, Jolanta R. Grzechowiak¹⁾, Jacek Pięłowski¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.824](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.824)

Streszczenie: Metodą syntezy bezpośredniej otrzymano mezoporowate glinokrzemianowe sita molekularne AISBA-15 (ang. *aluminum incorporated Santa Barbara Amorphous No. 15*) charakteryzujące się rozwiniętą powierzchnią właściwą, dużą średnicą mezoporów i dobrą stabilnością wynikającą ze zwiększonej grubości ścian. Określono wpływ rodzaju prekursora Al [izopropanolanu glinu (AIP) lub siarczanu(VI) glinu (AS)] oraz stosunku molowego Si/Al na: właściwości strukturalne syntetyzowanego AISBA-15 – scharakteryzowane metodami dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), analizy izoterm sorpcji N₂ i za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) – oraz skład oznaczany metodami atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego Al²⁷ z wirowaniem próbki pod kątem magicznym (Al²⁷ MAS NMR). Na podstawie wyników badań można sądzić, że otrzymane mezoporowate glinokrzemiany są obiecującymi materiałami do wykorzystania w charakterze aktywnych napełniaczy tworzyw polimerowych.

Słowa kluczowe: glinokrzemiany mezoporowate, modyfikacja polimerów, napełniacze, uniepalniacze.

Synthesis and characteristics of mesoporous aluminosilicate materials for modification of polymers

Abstract: The direct synthesis method was used to prepare mesoporous aluminosilicate molecular sieves AISBA-15 (*aluminum incorporated Santa Barbara Amorphous No. 15*) characterized by high surface area, large mesopores and good stability due to the increased thickness of mesopore walls. The effect of aluminum precursor type (aluminum isopropoxide – AIP, aluminum sulfate – AS) and Si/Al molar ratio on the structural parameters (determined using XRD, N₂ sorption isotherm analysis and TEM) as well as composition (analyzed by AAS and Al²⁷ MAS NMR) of AISBA-15 materials were investigated. From the results of these studies, it can be supposed that the synthesized mesoporous aluminosilicates are promising materials for the use as active fillers in polymer modification.

Keywords: mesoporous aluminosilicates, polymer modification, fillers, flame retardants.

MATERIAŁY MEZOPOROWATE STOSOWANE W MODYFIKACJI POLIMERÓW

Nanokompozyty polimerowe stanowią materiały hybrydowe składające się z fazy polimeru i rozproszonej w niej fazy nieorganicznego napełniacza o wymiarach nanometrycznych. Właściwości nanokompozytów są wypadkową właściwości faz składowych, zależą także

silnie od zdyspergowania napełniacza w osnowie polimerowej oraz od oddziaływań występujących na granicy faz. Rosnące zainteresowanie możliwością zastosowania krzemionkowych materiałów mezoporowatych jako napełniaczy nanokompozytów polimerowych wynika z ich korzystnych właściwości strukturalnych i powierzchniowych, takich jak: uporządkowany system porów, duża powierzchnia właściwa oraz duże stężenie grup silanowych na powierzchni nanoporów, umożliwiające ich łatwą funkcjonalizację. Obecność mezoporów {wg raportu Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) [1] – porów o średnicy w zakresie 2–50 nm} w strukturze napełniacza ułatwia jego oddziaływanie z fazą polimeru, co skutkuje występowaniem unikowych właściwości takich kompozytów, odmiennych od

¹⁾ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

^{*)} Materiał zawarty w artykule prezentowano w ramach XXII Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, 21–23 września 2015 r. w Kudowie Zdroju.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: dominika.czycz@pwr.edu.pl

właściwości materiałów zawierających napełniacze nieporowate [2]. W celu zwiększenia dyspersji napełniacza w osnowie polimerowej oraz oddziaływań polimer-napełniacz powierzchnię materiałów mezoporowatych poddaje się funkcjonalizacji metodą post-syntezy lub metodą kokondensacji z udziałem krzemowych czynników sprzęgających, np. 3-aminopropylotrietoksylicjanu, 3-aminopropylotrimetoksylicjanu, winylotrietoksylicjanu, winylotrimetoksylicjanu i innych [3]. Kompozyty polimerowe zawierające mezoporowate napełniacze można otrzymywać na drodze mieszania w stanie uplastycznionym [4–7], mieszania w roztworze [8–11], polimeryzacji *in situ* [12–17], polimeryzacji inicjowanej na powierzchni napełniacza [18–20] oraz metodą zol-żel [21].

Opracowując formułę bezhalogenowych uniepalniaczy należy wziąć pod uwagę, by środki te nie pogarszały właściwości mechanicznych modyfikowanych polimerów, co można zaobserwować w wypadku zastosowania wodorotlenków metali (np. wodorotlenku glinu, wodorotlenku magnezu) [22]. W ostatnich latach ukazały się liczne interesujące publikacje [6, 13, 18, 20, 21, 23, 24] dotyczące wpływu krzemionkowych i glinokrzemianowych materiałów mezoporowatych na palność oraz właściwości termiczne i mechaniczne napełnianych nimi kompozytów polimerowych. Wpływ napełniaczy mezoporowatych na zmniejszenie palności kompozytów tłumaczy się adsorpcją lotnych produktów degradacji w porach materiału, powodującą spowolnienie ich dyfuzji [24]. Badano również synergiczny wpływ materiałów mezoporowatych na efektywność innych uniepalniaczy, takich jak pęczniący system uniepalniający (IFR – *intumescent flame retardant*), który podczas spalania tworzy porowatą warstwę koksu, stanowiącą barierę dla produktów pirolizy i gorącego powietrza [7, 22, 25]. W wypadku zastosowania materiałów mezoporowatych łącznie z IFR występuje efekt synergiczny, polegający na promowaniu tworzenia porowatej warstwy węglowej oraz zwiększeniu integralności warstwy koksu [7]. Poprawa właściwości mechanicznych (zwiększenie modułu sprężystości przy rozciąganiu, wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu) i termicznych (zwiększenie lub zanik temperatury zeszklenia) kompozytów polimerowych zawierających materiały mezoporowate, zgodnie z danymi literaturowymi [12, 13, 22, 24], jest wynikiem ich silnego oddziaływania z polimerem i ograniczenia ruchu segmentów polimeru w kanałach mezoporów (materiał mezoporowaty może pełnić funkcję czynnika pseudosieciującego). Istotne jest, że wytrzymałość mechaniczna kompozytów z udziałem materiałów mezoporowatych zwiększa się ze wzrostem powierzchni właściwej i średnicy mezoporów napełniacza. Jak wykazano w publikacjach [6, 12] zastosowanie materiałów mezoporowatych pozwala także na zwiększenie udarności kompozytów wynikające z kumulacji naprężeń w ścianach mezoporów.

Wpływ mezoporowatych krzemionek typu MCM-41 (ang. *Mobil Composition of Matter No. 41*) i SBA-15 (ang. *Santa Barbara Amorphous No. 15*) na efektywność uniepal-

niacza typu IFR stosowanego w modyfikacji polipropyle- nu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MA) określono w pracy [7]. W skład użytego IFR wchodził poli(fosforan amonu) (jako prekursor kwasu i poroforu) oraz pentaerytrytol (jako czynnik karbonizujący). Wykazano, że wprowadzenie do osnowy polimerowej MCM-41 i SBA-15 powoduje zwiększenie indeksu tlenowego wytworzonych kompozytów. W pionowym teście spalania (UL-94) kompozyty zawierające materiały mezoporowate otrzymały ocenę V-0, której nie uzyskiwały tworzywa z udziałem wyłącznie IFR. Analogiczny wpływ SBA-15 i MCM-41 na zmniejszenie palności, odpowiednio, polipropyle- nu (PP/IFR) i kauczuku naturalnego (NR/IFR) opisano w pracach [22, 25]. Synergizm działania SBA-15 modyfikowanego DOPO (tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfofenantrenu) i fosforanu trifenylu stosowanego w modyfikacji stopu poliwęglan/poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) (PC/ABS) stwierdzono w pracy [23]. W publikacji [24] wykazano, że wprowadzenie glinu do struktury SBA-15 powoduje zwiększenie jego efektywności jako uniepalniacza. Dodatek 0,5 % mas. AISBA-15 do PLA [poli(kwas mlekowy)] spowodował znaczne zwiększenie indeksu tlenowego (o 8), zmniejszenie wysokości piku maksimum szybkości wydzielania energii cieplnej (o 15,1 %) oraz istotnie ograniczyło wydzielanie dymu podczas spalania. W pionowym teście spalania (UL-94 V) kompozyt PLA/AISBA-15 otrzymał ocenę V-0. Stwierdzono ponadto, że kompozyty PLA z udziałem AISBA-15 charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż czysty PLA i kompozyt PLA/krzemionka nieporowata.

SYNTEZA MATERIAŁÓW MEZOPOROWATYCH

Mezoporowate krzemionkowe sita molekularne są otrzymywane z zastosowaniem wielkocząsteczkowej matrycy surfaktantu, której obecność umożliwia przestrzenne uporządkowanie produktów hydrolizy prekursorów krzemu w procesie ich polikondensacji. Wytworzone materiały charakteryzują się uporządkowaną strukturą mezoporów, nie wykazują jednak struktury krystalicznej. Morfologia micelarnych agregatów powstałych w wyniku samoorganizacji surfaktantu oraz oddziaływania wielkocząsteczkowej matrycy z fazą nieorganiczną silnie zależą od struktury surfaktantu (tj. długości łańcucha hydrofobowego i rodzaju grupy hydrofilowej) oraz warunków syntezy i składu roztworu syntezowego (tj. pH, stężenia reagentów, temperatury, czasu prowadzenia procesu, obecności współrozpuszczalników). Nawet niewielka zmiana parametrów syntezy może prowadzić do znacznych różnic w strukturze i morfologii otrzymywanych materiałów, co stwarza szeroki wachlarz możliwości modyfikacji produktów i projektowania nowych struktur.

Spośród materiałów mezoporowatych w preparatyce nanokompozytów polimerowych najczęściej są stosowane MCM-41 i SBA-15. Syntezę MCM-41 – mezoporowatej krzemionki o dwuwymiarowej strukturze heksagonalnie

uporządkowanych cylindrycznych mezoporów – po raz pierwszy opisali badacze firmy Mobil w 1992 r. [26]. Materiał ten otrzymano na drodze syntezy hydrotermalnej w środowisku zasadowym z zastosowaniem nieorganicznych i organicznych prekursorów krzemu (tj. krzemianu sodu, tetraetyloortokrzemianu – TEOS, krzemianu tetrametyloamoniowego) w obecności surfaktantu jonowego – kationu cetylotrimetyloamoniowego. Syntezę SBA-15 z wykorzystaniem amfifilowych kopolimerów triblokowych i TEOS w środowisku kwaśnym w 1998 r. opisał D. Zhao i współpr. [27, 28]. Początkowo zakładano, że materiał ten jest szerokoporowatym analogiem MCM-41. Jak wykazano w kolejnych pracach [29–33], w strukturze SBA-15 oprócz głównego systemu mezoporów są obecne także pory komplementarne (mikro- i/lub mezopory), obecności których nie stwierdza się w strukturze MCM-41. Dzięki zastosowaniu niejonowego surfaktantu w syntezie SBA-15, materiał ten charakteryzuje się większą niż MCM-41 grubością ścian mezoporów (d_{Wall}), a w konsekwencji większą stabilnością struktury (termiczną i mechaniczną) [34]; w wypadku SBA-15 wartość d_{Wall} mieści się w przedziale 2–6 nm, natomiast w wypadku MCM-41 d_{Wall} najczęściej nie przekracza 2 nm. W literaturze opisano liczne modyfikacje syntezy SBA-15, m.in. wydłużenie czasu i zwiększenie temperatury obróbki hydrotermalnej [27, 28, 35, 36], zwiększenie stosunku ilości prekursora krzemu do kopolimerowej matrycy [37–40], zastosowanie katalizatorów hydrolizy i kondensacji prekursorów krzemu [41, 42] oraz użycie współrozpuszczalników, takich jak: 1,3,5-trimetylobenzen [27, 28, 43] i węglowodory parafinowe [44–46]. Dzięki takim modyfikacjom są możliwe regulacje wielkości średnicy mezoporów, powierzchni właściwej, grubości ścian mezoporów, objętości mikroporów oraz kształtu i wielkości cząstek materiału.

Jak wspomniano wcześniej wprowadzenie glinu do struktury SBA-15 pozwala na zwiększenie efektywności jego działania uniepalniającego [24]. Mezoporowaty glinokrzemian AISBA-15, charakteryzujący się umiarkowaną kwasowością oraz strukturą analogiczną do struktury SBA-15, może być otrzymywany metodą syntezy bezpośredniej [34, 47, 48] lub metodą post-syntezy [49, 50]. Kluczowym problemem w preparatyce AISBA-15 jest dobór warunków syntezy (pH, rodzaj i stężenie prekursora glinu), pozwalających zarówno na zwiększenie efektywności izomorficznej substytucji krzemu przez glin, jak i na otrzymanie materiału o dobrze uporządkowanej strukturze, dużej powierzchni właściwej (S_{BET}) i szerokich mezoporach (d_{Mez}).

Przedmiotem przedstawionych niżej badań były glinokrzemianowe materiały mezoporowate typu SBA-15. Ze względu na ich potencjalne zastosowanie w modyfikacji polimerów w charakterze napełniaczy, celem było otrzymanie materiałów charakteryzujących się małym stosunkiem Si/Al, rozwiniętą powierzchnią właściwą, dużą średnicą mezoporów oraz zwiększoną grubością ścian. Na podstawie wyników pracy [24] założono, że zwiększenie zawartości glinu w otrzymanych materiałach zwiększy efektywność ich działania uniepalniają-

cego. Pozostałe z wymienionych parametrów, według danych literaturowych [6, 12, 13, 22, 24], wywierają istotny wpływ na właściwości mechaniczne polimerowych kompozytów z udziałem materiałów mezoporowatych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

AISBA-15 otrzymywano z zastosowaniem handlowo dostępnych surowców: kopolimeru triblokowego poli-(glikol etylenowy)-*block*-poli(glikol propylenowy)-*block*-poli(glikol etylenowy) (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, masa molowa 5800 g · mol⁻¹; Sigma-Aldrich), tetraetyloortokrzemianu (TEOS, cz.d.a., Sigma-Aldrich), izopropanolanu glinu (AIP, > 97,5 % mas., POCh), siarczanu(VI) glinu (AS, > 99 % mas., POCh), HCl (35–38 % mas., POCh), NH₄OH (25 % mas., POCh).

Preparatyka AISBA-15

Warunki preparatyki AISBA-15 metodą bezpośrednią opracowano na podstawie metody opisanej przez A. Vinu i współpr. [34]. Ze względu na cel pracy, z wykorzystaniem danych literaturowych oraz wyników badań wstępnych, wprowadzono kilka istotnych zmian w procedurze. Syntezę realizowano w obecności kopolimeru triblokowego Pluronic P123. Stosowano dwa różne stosunki molowe Si/Al, tj. 7 i 20 – przy udziale tetraetyloortokrzemianu jako prekursora krzemu oraz izopropanolanu glinu lub siarczanu(VI) glinu jako prekursorów glinu. Oznaczenia próbek AISBA-15 przedstawiono w tabeli 1. Obróbkę hydrotermalną (HT) prowadzono w temp. 120 °C. Skrócono czas obróbki HT z 48 h [34] do 24 h, a w celu eliminacji wpływu rodzaju i ilości prekursora glinu na zmianę pH odczyn mieszaniny reakcyjnej regulowano do stałej wartości równej 1,8 dodatkiem odpowiedniej ilości 1,6 M HCl – w wypadku syntezy z udziałem AIP lub 25 % mas. NH₄OH – w wypadku syntezy z udziałem AS. W pracy [34] rozważano wpływ rodzaju prekursora Al na zmiany pH wynikające z hydrolizy prekursorów glinu: w toku syntezy z udziałem izopropanolanu glinu pH zwiększa się do wartości ok. 2,1, natomiast w toku syntezy z udziałem siarczanu glinu – zmniejsza się do wartości pH < 0,7. Wartość pH = 1,8 wybrano na podstawie wyników wstępnie przeprowadzonych badań. Przy wyborze kierowano się wpływem tego parametru zarówno na grubość ścian otrzymanych materiałów, jak i na inkorporację glinu. Ze wzrostem pH zwiększa się efektywność inkorporacji glinu [34], można się więc spodziewać poprawy działania uniepalniającego otrzymanych materiałów [24]. Zmniejszenie pH na skutek wzrostu szybkości kondensacji i hydrolizy prekursorów krzemu w syntezie SBA-15 może natomiast prowadzić do zwiększenia grubości ścian [41], a w konsekwencji do poprawy właściwości mechanicznych tego typu materiałów [6, 12].

T a b e l a 1. Wpływ rodzaju i ilości użytego prekursora glinu oraz stosunku Si/Al na skład i właściwości strukturalne syntetyzowanego AISBA-15

T a b l e 1. Effect of aluminum precursor type and Si/Al ratio on the composition and structural parameters of AISBA-15 materials

Próbka	Prekursor Al	Si/Al w żelu	Si/Al AAS	Al _{tet} %	$d_{BJH}^{1)}$ nm	S_{BET} m ² · g ⁻¹	V_T cm ³ · g ⁻¹	V_{Mic} cm ³ · g ⁻¹	d_{100} nm	$a_0^{2)}$ nm	$d_{Wall}^{3)}$ nm
7AIP	AIP	7	36	60	7,8	751	1,14	0,06	10,6	12,2	4,4
20AIP	AIP	20	172	62	7,8	899	1,35	0,09	10,8	12,4	4,6
7AS	AS	7	84	62	7,8	761	1,11	0,07	10,4	12,0	4,2
20AS	AS	20	132	63	6,5	988	1,26	0,15	10,2	11,7	5,2

¹⁾ Obliczono z krzywej adsorpcji izoterm sorpcji N₂.

¹⁾ Calculated from N₂ sorption isotherm curve.

²⁾ $a_0 = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3}$.

³⁾ $d_{Wall} = a_0 - d_{BJH}$.

Metodyka badań

– Uporządkowanie struktury AISBA-15, odległości międzyplaszczynowe (d_{100}) i wartości parametru komórki elementarnej (a_0) oznaczano metodą XRD w zakresie małokątowym za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'pert PRO MPD Panalytical. Jako źródło stosowano CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm).

– Strukturę mezoporów oraz właściwości strukturalne AISBA-15: powierzchnię właściwą S_{BET} , całkowitą objętość porów V_T , objętość mikroporów V_{Mic} , średnicę mezoporów d_{BJH} określano metodą sorpcji N₂ na sorptometrze Autosorb-1C Quantachrom. Grubość ścian mezoporów (d_{Wall}) obliczano z różnicy a_0 i d_{BJH} .

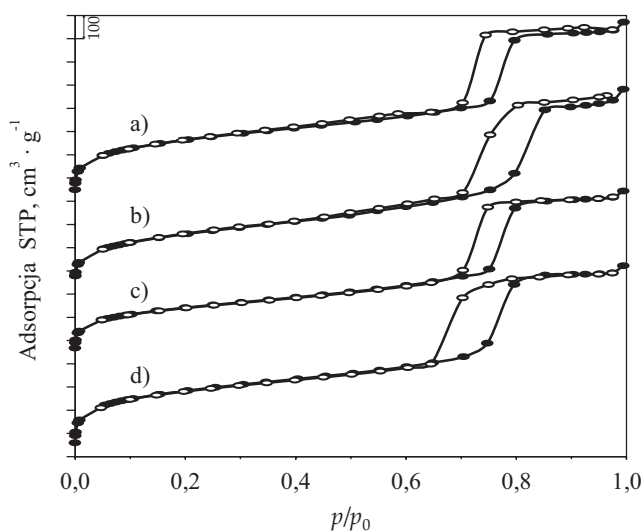
– Teksturę próbek analizowano metodą TEM z zastosowaniem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego FEI Tecnai G² 20 X-TWIN.

– Zawartość Al w materiałach po kalcynacji oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) z atomizacją w płomieniu za pomocą spektrometru SOLAAR M6 Unicam Atomic Absorption.

– Liczba koordynacyjna glinu (Al_{tet}, glin w koordynacji tetraedrycznej) w próbkach po kalcynacji określano na podstawie widm ²⁷Al MAS NMR rejestrowanych spektrometrem Bruker Avance III 400 MHz (częstotliwość 104,26 MHz, liczba skanów 512 lub 1024, opóźnienie relaksacji 2 s).

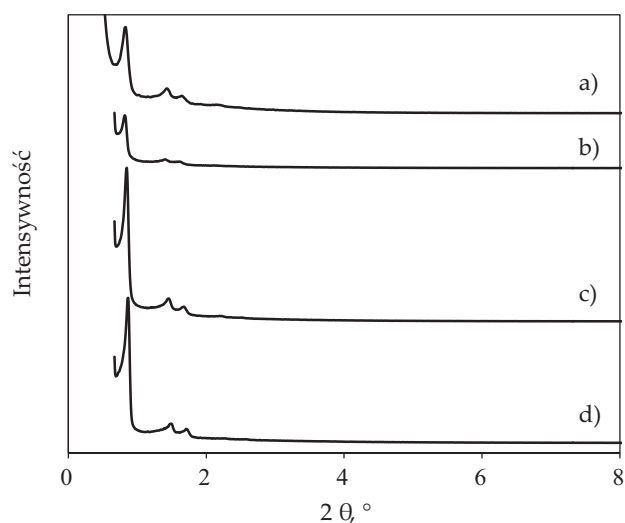
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wszystkie otrzymane materiały charakteryzują się typową dla SBA-15, dwuwymiarową strukturą heksagonalnie uporządkowanych cylindrycznych mezoporów (grupa przestrzenna p6mm), o czym świadczy przebieg izoterm sorpcji N₂ (typ IVa z pętlą histerezy H1; rys. 1) oraz obecność przynajmniej trzech refleksów hkl (100), (110) i (200) w małokątowych widmach XRD (rys. 2). W wypadku próbki 7AIP dobre uporządkowanie struktury potwierdzono także za pomocą techniki TEM (rys. 3). Wpływ na uporządkowanie struktury miały: rodzaj użytego prekursora glinu i stosunek Si/Al. W wypadku AISBA-15, syntetyzowanego z udziałem izopropanolanu



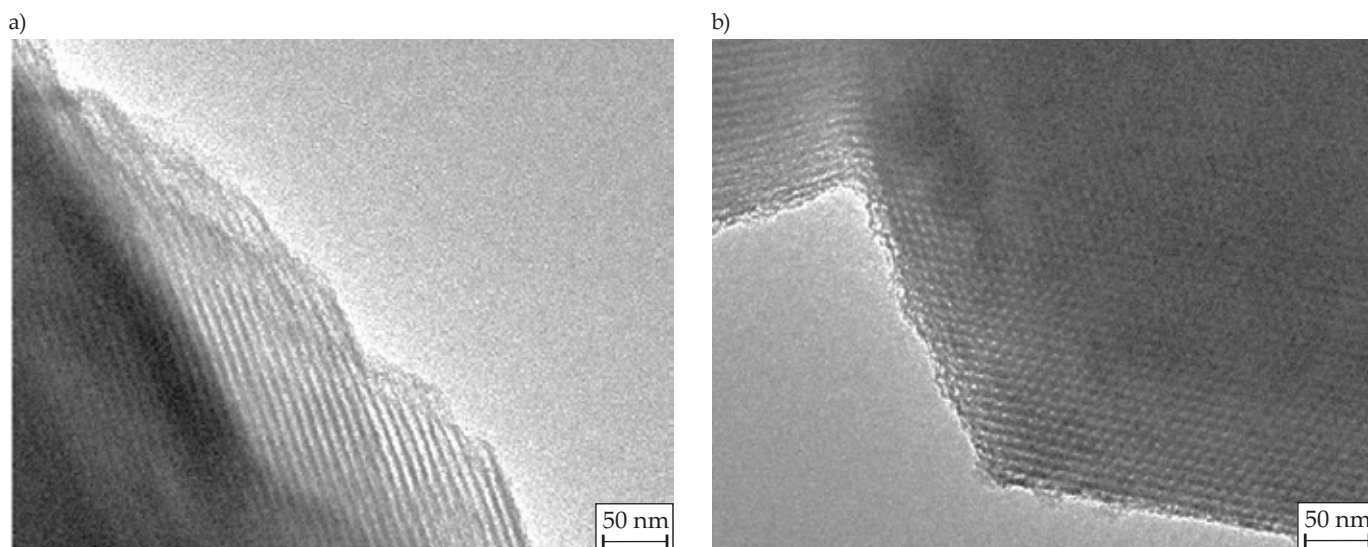
Rys. 1. Izotermy sorpcji azotu AISBA-15 syntetyzowanego z udziałem: a) 7AIP, b) 20AIP, c) 7AS, d) 20AS

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of AISBA-15 synthesized using: a) 7AIP, b) 20AIP, c) 7AS, d) 20AS



Rys. 2. Widma XRD AISBA-15 syntetyzowanego z udziałem: a) 7AIP, b) 20AIP, c) 7AS, d) 20AS

Fig. 2. XRD patterns of AISBA-15 synthesized using: a) 7AIP, b) 20AIP, c) 7AS, d) 20AS



Rys. 3. Mikrografie TEM AISBA-15 syntetyzowanego z udziałem 7AIP: a) przekrój podłużny, b) przekrój poprzeczny
 Fig. 3. TEM micrographs of AISBA-15 synthesized using 7AIP, taken from: a) longitudinal, b) transverse sections

glinu zwiększenie założonego stosunku molowego Si/Al z 7 do 20 prowadziło do obniżenia stopnia uporządkowania struktury [zanik refleksu hkl (210), zmniejszenie intensywności refleksów hkl (100), (110), (200)]. Wynikało to ze zmniejszenia stężenia kationów Al^{3+} wraz ze zmniejszeniem ilości prekursora Al i było zgodne z danymi literaturowymi [34].

Materiały otrzymane z zastosowaniem siarczanu(VI) glinu charakteryzowały się większym stopniem uporządkowania struktury (zwiększenie intensywności refleksów hkl) niż uzyskane z udziałem izopropanolanu glinu. Zmiana założonego stosunku Si/Al nie wpływała na stopień uporządkowania struktury materiałów syntetyzowanych z wykorzystaniem siarczanu(VI) glinu. W tym wypadku stwierdzono ponadto zależność jakości produktów od pH mieszaniny reakcyjnej. W syntezie opisanej przez A. Vinu i współpr. [34], prowadzonej w warunkach zmiennego pH ($< 0,7$), stopień uporządkowania AISBA-15 otrzymanego z udziałem siarczanu(VI) glinu był mniejszy niż stopień uporządkowania AISBA-15 syntetyzowanego z zastosowaniem izopropanolanu glinu. Było to wynikiem negatywnego wpływu anionów HSO_4^- na oddziaływanie bloków EO_{20} kopolimeru z fazą nieorganiczną podczas formowania mezofazy. W niniejszej pracy syntezę AISBA-15 prowadzono w warunkach stałego pH = 1,8. Większa wartość pH mieszaniny reakcyjnej w syntezie z udziałem siarczanu(VI) glinu w porównaniu z wartością pH analogicznej syntezy opisanej przez A. Vinu i współpr., pozwoliła na zmniejszenie stężenia anionów HSO_4^- słabo oddziałujących z surfaktantem, a tym samym na zwiększenie stężenia anionów SO_4^{2-} – silnie oddziałujących z surfaktantem, co sprzyjało powstawaniu uporządkowanej mezofazy.

Tabela 1 przedstawia właściwości strukturalne i skład próbek otrzymanych z udziałem izopropanolanu glinu (AIP) lub siarczanu(VI) glinu (AS). Wykazano, że zastosowane warunki syntezy pozwalają na otrzymanie materiałów charakteryzujących się przynajmniej 2,5-krotnie

większą grubością ścian mezoporów ($d_{Wall} > 4,2$ nm) niż materiały uzyskane przez A. Vinu [34] przy nieznacznie mniejszej powierzchni właściwej i średnicy mezoporów. W wypadku materiałów syntetyzowanych z udziałem izopropanolanu glinu, stwierdzono brak istotnego wpływu zmiany stosunku Si/Al na wartości średnicy mezoporów i grubości ich ścian, co wynikało z braku zależności pH syntezy od ilości prekursora glinu. Zwiększenie stosunku Si/Al z 7 do 20 doprowadziło do zwiększenia objętości mikroporów, a w konsekwencji do wzrostu powierzchni właściwej AISBA-15. Zwiększenie objętości mikroporów wraz ze zwiększeniem założonego stosunku Si/Al, wg [48], jest związane ze zmniejszeniem w nich zawartości glinu pozasieciowego. W wypadku AISBA-15 syntetyzowanego z udziałem siarczanu(VI) glinu stwierdzono, że zwiększenie stosunku Si/Al prowadzi do zmniejszenia średnicy mezoporów, co z kolei jest związane ze zwiększeniem grubości ścian mezoporów. Zwiększenie stosunku Si/Al prowadziło też do zwiększenia objętości mikroporów i powierzchni właściwej materiału.

Charakterystyka metodą AAS (tabela 1) wykazała, że stosunek Si/Al w materiałach po kalcynacji był większy niż założony, co jest typowe dla syntezy AISBA-15 realizowanej metodą bezpośrednią. Stwierdzono, że wpływ prekursora glinu na efektywność jego inkorporacji zależy od założonego stosunku Si/Al. W wypadku syntezy prowadzonej przy stosunku Si/Al = 20 próbka otrzymana z zastosowaniem siarczanu(VI) glinu wykazywała większą zawartość glinu (czyli mniejszy stosunek Si/Al), natomiast w wypadku syntezy prowadzonej przy stosunku Si/Al = 7 większą zawartością glinu charakteryzowała się próbka uzyskana z udziałem izopropanolanu glinu. Otrzymane wyniki wskazują, że zmniejszenie stosunku Si/Al (tj. zwiększenie stężenia AS w żelu syntezowym) w syntezie prowadzonej z udziałem siarczanu(VI) glinu powoduje zmniejszenie efektywności inkorporacji glinu, co może być wynikiem negatywnego wpływu dużego stężenia anionów SO_4^{2-} i HSO_4^- .

PODSUMOWANIE

Zastosowana modyfikacja syntezy AISBA-15 (regulacja pH, skrócenie czasu obróbki HT) pozwoliła na otrzymanie materiałów charakteryzujących się zwiększoną grubością ścian, rozwiniętą powierzchnią właściwą i dużą średnicą mezoporów. Według danych literaturowych właściwości te są korzystne w wypadku stosowania AISBA-15 jako napełniacza w kompozytach polimerowych ograniczającego ich palność oraz poprawiającego wytrzymałość mechaniczną. Wpływ zawartości glinu i stężenia grup silanolowych w AISBA-15 oraz metody syntezy kompozytów polimerowych z jego udziałem na właściwości otrzymywanych materiałów będzie przedmiotem kolejnych badań.

LITERATURA

- [1] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. i in.: *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051. <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [2] Mark J.E.: *Accounts of Chemical Research* **2005**, 12, 881.
- [3] Wei L., Nantao H., Zhang Y.: *Materials* **2010**, 3, 4066. <http://dx.doi.org/10.3390/ma3074066>
- [4] Klapiszewski Ł., Pawlak F., Tomaszewska J., Jesionowski T.: *Polymers* **2015**, 7, 1767. <http://dx.doi.org/10.3390/polym7091482>
- [5] Pérez L.D., Giraldo L.F., López B.L., Hess M.: *Macromolecular Symposia* **2006**, 245, 628. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200651390>
- [6] Wang N., Zhao C., Shia Z. i in.: *Materials Science and Engineering: B* **2009**, 157, 44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2008.12.007>
- [7] Wang N., Zhang J., Fang Q., Hui D.: *Composites Part B* **2013**, 44, 467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.006>
- [8] Zou H., Wu S.S., Shen J.: *Chemical Reviews* **2008**, 108, 3893. <http://dx.doi.org/10.1021/cr068035q>
- [9] Tominaga Y., Hong I.C., Asai S., Sumita M.: *Journal of Power Sources* **2007**, 171, 530. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.007>
- [10] Reid B.D., Ruiz-Trevino F.A., Musselman I.H. i in.: *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 2366. <http://dx.doi.org/10.1021/cm000931>
- [11] Kim H.-J., Matsuda H., Zhou H., Honma I.: *Advanced Materials* **2006**, 18, 3083. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600387>
- [12] Ji X., Hampsey E., Hu Q. i in.: *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3656. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0300866>
- [13] He J., Shen Y.B., Evans D.G.: *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 109, 73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.051>
- [14] Ze Bing L., Grosogeat B., Chassagneux F. i in.: *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 160, 41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.055>
- [15] Zhu Y.F., Kaskel S., Ikoma T., Hanagata N.: *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 123, 107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.031>
- [16] Liu C., Guo J., Yang W. i in.: *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 4764. <http://dx.doi.org/10.1039/b902985k>
- [17] Gao Q., Xu Y., Wu D. i in.: *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 12 753. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9043978>
- [18] Kruk M., Dufour B., Celer E.B. i in.: *Macromolecules* **2008**, 41, 8584. <http://dx.doi.org/10.1021/ma801643r>
- [19] Anwender R., Nagl I., Zapilko C., Widenmeyer M.: *Tetrahedron* **2003**, 59, 10 567. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2003.07.018>
- [20] Ver Meer M.A., Narasimhan B., Shanks B.H., Mallapragada S.K.: *ACS Applied Materials and Interfaces* **2010**, 2, 41. <http://dx.doi.org/10.1021/am900540x>
- [21] Batista J.N.M., De Faria E.H., Calefi P.S. i in.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2013**, 52, 779. <http://dx.doi.org/10.1021/ie302580q>
- [22] Wang N., Mi L., Wu Y. i in.: *Fire Safety Journal* **2013**, 62, 281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.firesaf.2013.09.008>
- [23] Wei P., Tian G., Yu H., Qian Y.: *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 1022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.006>
- [24] Qian Y., Wei P., Jiang P. i in.: *Composites Science and Technology* **2013**, 82, 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.03.019>
- [25] Li J., Wei P., Li L. i in.: *Fire and Materials* **2011**, 35, 83. <http://dx.doi.org/10.1002/fam.1040>
- [26] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. i in.: *Nature* **1992**, 359, 710. <http://dx.doi.org/10.1038/359710a0>
- [27] Zhao D., Huo Q., Feng J. i in.: *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 6024. <http://dx.doi.org/10.1021/ja974025i>
- [28] Zhao D., Feng J., Huo Q. i in.: *Science* **1998**, 279, 548. <http://dx.doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [29] Ryoo R., Ko C.H., Kruk M. i in.: *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 11 465. <http://dx.doi.org/10.1021/jp002597a>
- [30] Jun S., Joo S.H., Ryoo R. i in.: *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 10 712. <http://dx.doi.org/10.1021/ja002261e>
- [31] Shin H.J., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M.: *Chemical Communications* **2001**, 349. <http://dx.doi.org/10.1039/b009762o>
- [32] Galerneau A., Cambon H., Di Renzo F., Fajula F.: *Langmuir* **2001**, 17, 8328. <http://dx.doi.org/10.1021/la0105477>
- [33] Galerneau A., Nader M., Guenneau F. i in.: *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 8268. <http://dx.doi.org/10.1021/jp068526e>
- [34] Vinu A., Murugesan V., Böhlmann W., Hartmann M.: *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 11 496. <http://dx.doi.org/10.1021/jp048411f>
- [35] Kruk M., Jaroniec M., Hyun Ko C., Ryoo R.: *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 1961.

- <http://dx.doi.org/10.1021/cm000164e>
- [36] Fulvio P.F., Pikus S., Jaroniec M.: *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 5049.
<http://dx.doi.org/10.1039/b511346f>
- [37] Miyazawa K., Inagaki S.: *Chemical Communications* **2000**, 2121. <http://dx.doi.org/10.1039/b005128o>
- [38] Van Der Voort P., Ravikowitch P.I., De Jong K.P. i in.: *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 5873.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp025642i>
- [39] Kruk M., Jaroniec M., Joo S.H., Ryoo R.: *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 2205.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp0271514>
- [40] Celer E., Kruk M., Zuzek Y., Jaroniec M.: *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 2824.
<http://dx.doi.org/10.1039/b603723b>
- [41] Kim J.M., Han Y.-J., Chmelka B.F., Stucky G.D.: *Chemical Communications* **2000**, 2437.
<http://dx.doi.org/10.1039/b005608l>
- [42] Schmidt-Winkel P., Yang P., Margolese D.I. i in.: *Advanced Materials* **1999**, 11, 303.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199903\)11:4%3C303::AID-ADMA303%3E3.0.CO;2-M](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:4%3C303::AID-ADMA303%3E3.0.CO;2-M)
- [43] Jana S.K., Nishida R., Shnido K. i in.: *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 68, 133.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.010>
- [44] Sun J., Zhang H., Ma D. i in.: *Chemical Communications* **2005**, 5343.
<http://dx.doi.org/10.1039/b509713d>
- [45] Zhang H., Sun J., Ma D. i in.: *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 25 908.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp065760w>
- [46] Kruk M., Cao L.: *Langmuir* **2007**, 23, 7247.
<http://dx.doi.org/10.1021/la0702178>
- [47] Yue Y., Gédéon A., Bonardet J.-L. i in.: *Chemical Communications* **1999**, 1967.
<http://dx.doi.org/10.1039/a904467a>
- [48] Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.: *Catalysis Communications* **2004**, 5, 441.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2004.05.011>
- [49] Luan Z., Hartmann M., Zhao D. i in.: *Chemistry of Materials* **1999**, 11, 1621.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm9900756>
- [50] Zukał A., Šiklová H., Čejka J.: *Langmuir* **2008**, 24, 9837.
<http://dx.doi.org/10.1021/la801547u>

Otrzymano 27 XI 2015 r.