

Черкашина Н. И., аспирант,  
Карнаухов А. А., студент,  
Бурков А. В., студент,  
Сухорослова В. В., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОФОБНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ\*

natalipv13@mail.ru

В настоящее время полимерные материалы применяются во многих отраслях промышленности: в медицине, авиационной и ракетно-космической технике, тяжелом машиностроении, радиоэлектронике и др. Одним из основных направлений расширения ассортимента полимерных материалов является введение в них различных наполнителей. В данной работе исследовалась возможность получения высокодисперсного силоксанового наполнителя для полистирольной матрицы на основе кремнийорганической жидкости. При исследовании полученного наполнителя использованы рентгенографический, ИК-спектроскопический, микроскопический и термогравиметрический методы исследования.

В ходе исследований установлено, что полученный материал обладает высокой дисперсностью, гидрофобностью и устойчивостью кремнийорганического каркаса в температурном интервале до 531 °С, что свидетельствует о хорошей совместимости наполнителя с полимерными матрицами, в частности с ударопрочным полистиролом.

**Ключевые слова:** матрица, наполнитель, полимер, гидрофобность, высокодисперсность.

Полимерные материалы широко используются в медицине, авиационной и ракетно-космической технике, тяжелом машиностроении, радиоэлектронике и других отраслях промышленности. Активное замещение традиционных материалов полимерными, происходит в основном благодаря наполненным полимерным композициям, компоненты которых при взаимодействии друг с другом и полимерной матрицей способны оказывать синергический эффект. Сочетание наполнителей с полимерной матрицей позволяет получать материалы с заданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, порой превосходящими аналогичные свойства металлов и сплавов. Исходя из требуемых свойств изготавливаемых материалов, подбирается определенное сочетание наполнителей [1].

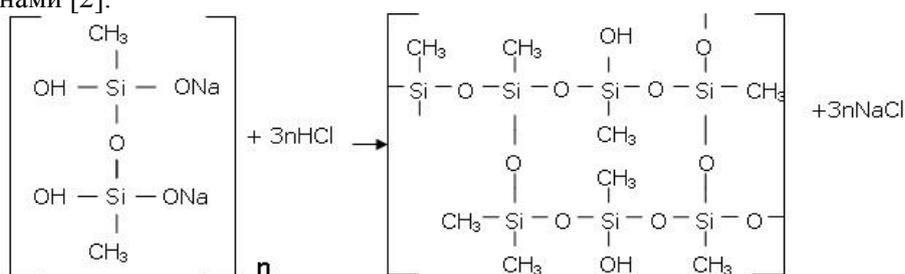
В данной работе исследовалась возможность получения высокодисперсного наполнителя для полистирольной матрицы на основе кремнийорганической жидкости. Ранее была доказана хорошая совместимость материалов при модифицировании кремнийорганическими алкилсилоксанами [2].

Для синтеза высокодисперсного наполнителя выбран водо-растворимый метилсиликонат натрия –  $\text{CH}_3\text{-Si(OH)}_2\text{ONa}$  (ГКЖ-11 – гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость). Метилсиликонат натрия в воде состоит из мономерных и димерных молекул размером 10–20 нм.

Разработанный технологический процесс получения наполнителя состоит из следующих стадий:

- 1) Синтезирование геля, получаемого в результате гелеобразования из золь коллоидного раствора;
- 2) Осаждение геля методом центрифугирования и промывка от ионов  $\text{Na}^+$ ;
- 3) Высушивание геля при температуре 100 °С с целью получения порошкообразного наполнителя – ксерогеляметилполисилоксана (МПС).

Для получения геля к раствору метилсиликоната натрия добавляют соляную кислоту в стехиометрическом соотношении 1:3. Предполагается, что синтез идет по следующей схеме:



Краевой угол смачивания полученного МПС составляет 110-120°, что свидетельствует о высоких гидрофобных свойствах синтезированного порошка. Кинетика перехода коллоидного раствора в гель и, соответственно, характеристики получаемых полупродуктов и порошков зависят от ряда факторов: значение pH, концентраций реагентов, продолжительности синтеза геля, температуры. По полученным данным оптимальным значением pH коллоидного раствора выбрано 4.

Осажденный силоксановый наполнитель (ксерогельметилполисилоксана) отделяли от раствора центрифугированием, декантировали дистиллированной водой от щелочи до значения pH 6,9–7,1, высушивали в вакууме ( $p=0,1$  атм.) при 100 °С в течение 3 часов и диспергировали в мельнице до размера частиц 0,1–1 мкм.

При исследовании полученного высокодисперсного гидрофобного наполнителя использованы рентгенографический, ИК-спектроскопический и микроскопический методы исследования.

Микроскопическое исследование порошка свидетельствует о глобулярной структуре полученного вещества. Анализ микрофотографии (рис. 1) синтезированного порошка показывает, что размеры глобул составляют 1–3 мкм, что говорит о высокодисперсности полученного вещества.



Рис. 1. Микрофотография МПС

Рентгенограмму записывали в широком интервале углов дифракции  $2\theta$  от 4° до 64° с шагом 0,05°. Рентгеноструктурный анализ порошка указывает на аморфно-кристаллический характер вещества со средней величиной аморфного гало около 90 Å (рис. 2).

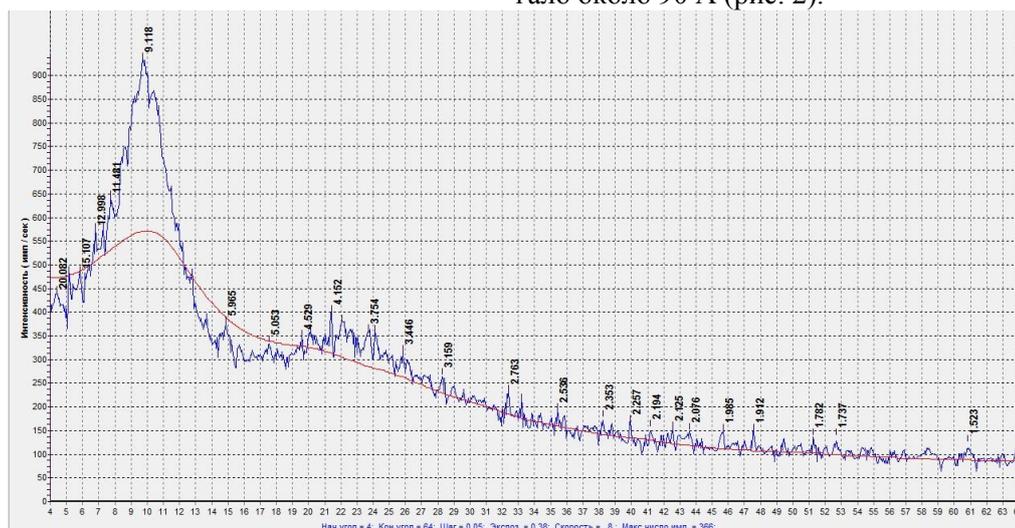


Рис. 2. Рентгенограмма ПМС

ИК-спектр полученного ПМС (рис. 3) получен в диапазоне волновых чисел от 360 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Относительно широкая полоса поглощения в диапазоне 400 – 480  $\text{см}^{-1}$  соответствует асимметричным деформационным колебаниям связи Si–O.

Полоса поглощения при 690  $\text{см}^{-1}$ , характерная для кристаллических форм  $\text{SiO}_2$ , отсутствует. Острые, как у кристаллических веществ, полосы поглощения при 771 и 1040  $\text{см}^{-1}$ , указывают, соответственно, на симметричные и асимметричные валентные колебания связи Si–O. Предположительно полоса поглощения при 1040  $\text{см}^{-1}$  соответствует преимущественно цепочечной структуре кремнекислородного каркаса, в которой 2–3 из 4 валентных связей каждого ато-

ма кремния являются силоксановыми (Si–O–Si) [3].

Слабые полосы поглощения при 1630, 2350  $\text{см}^{-1}$  указывают, соответственно, на деформационные и валентные колебания молекулярной воды. Слабая полоса поглощения при 2850  $\text{см}^{-1}$  и интенсивная полоса поглощения 3300 – 3600  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи O–H в группах Si–OH [4].

Также в синтезированном МПС присутствуют полосы поглощения, характерные для полидиметилсилоксана: полосы валентных колебаний Si–CH<sub>3</sub> (1272  $\text{см}^{-1}$ ), Si–O–Si (1000-1130  $\text{см}^{-1}$ ), а также полоса 771  $\text{см}^{-1}$ , характерная для силоксановых соединений [4].

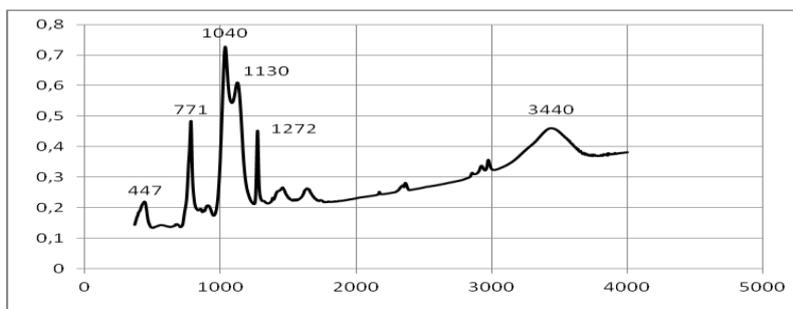


Рис. 3. ИК-спектр МПС

Результаты термогравиметрического анализа представлены на рисунке 4 (а-г). МПС нагревали до 750 °С в течение 75 мин.

Кривая потери массы от температуры (кривая TG, рис. 4 б) имеет наклонный характер до 33 мин., затем наблюдается горизонтальный участок до 54 мин., а затем наблюдается резкое

снижение. Потеря массы МПС до 281 °С связана с удалением примесей и термическим уносом газообразных органических веществ, таких как метан, формальдегид, метиловый спирт, образующихся в результате внутренних фазовых превращений алкильных групп (CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-).

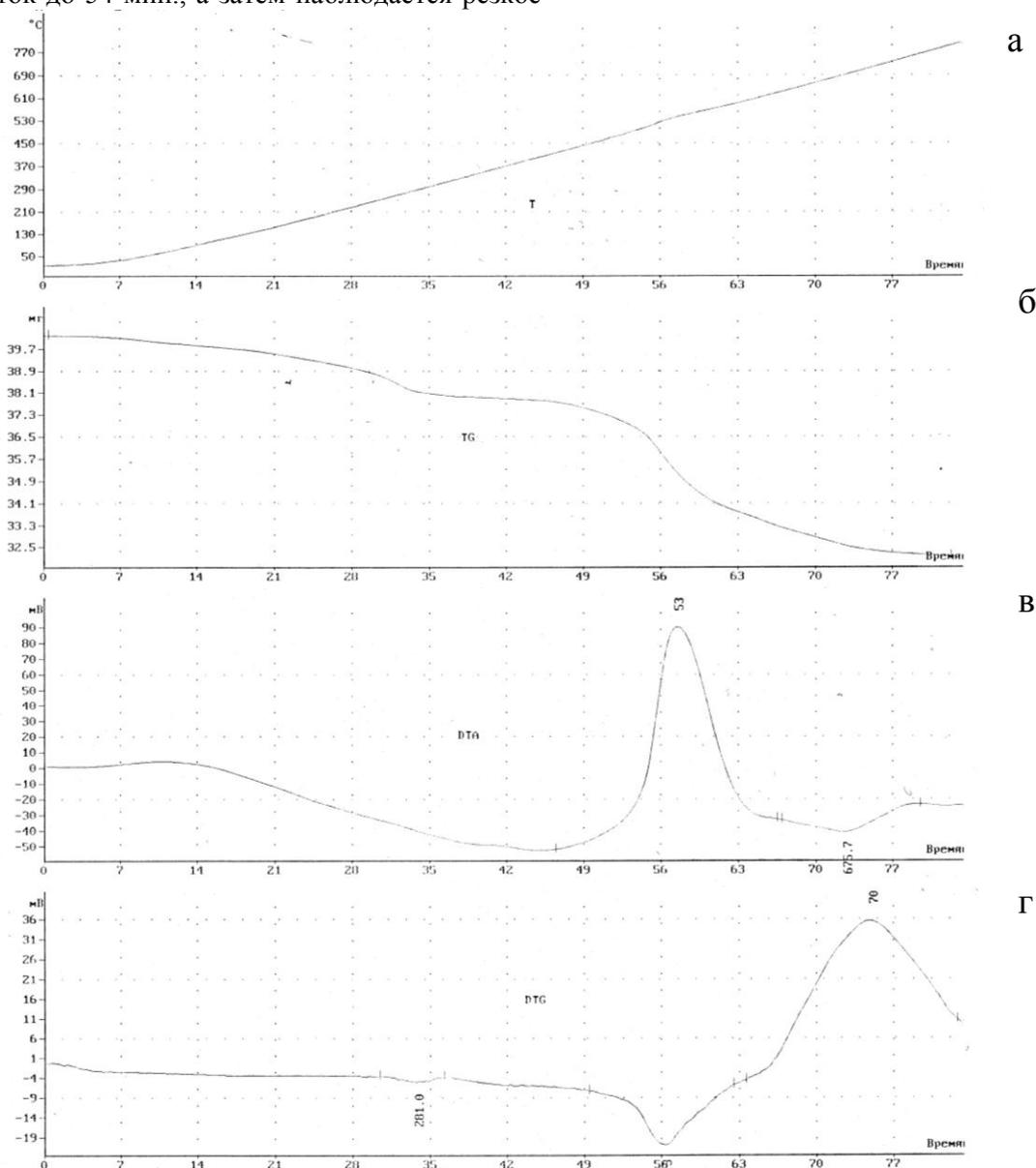


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа МПС:

а – изменение температуры (кривая Т); б – изменение массы (кривая TG); в – изменение энтальпии (кривая DTA); г – скорость изменения массы (кривая DTG)

Пик на кривой DTG и ДТА при 531 °С определяет истинную температуру химического превращения МПС. Это говорит об устойчивости кремнийорганического каркаса в температурном интервале до 531 °С и отсутствии значимых химических превращений (за исключением реакции дегидрирования и деалкилирования). Термодеструкция синтезированного МПС заметно проявляется при температуре более 531 °С. После этой температуры идет нарастание массы (рис. 4 в) образца в результате окисления продуктов деструкции материала. Нарастание массы объясняется образованием кристаллического оксида кремния ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>), образованного в результате термодеструкции силоксановой цепи, а также силикатных и карбонатных структур.

Таким образом, установлена возможность получения высокодисперсного наполнителя для полимерных матриц на основе кремнийорганической жидкости. Полученный материал обладает высокой дисперсностью, гидрофобностью и устойчивостью кремнийорганического каркаса в температурном интервале до 531 °С, что свидетельствует о хорошей совместимости наполнителя с полимерными матрицами [5], в частности с ударопрочным полистиролом.

*\*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.0415.*

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дувакина Н.И., Ткачева Н.И. Выбор наполнителей для придания специальных свойств полимерным материалам // Пластические массы. 1989. № 11. С. 46–48.
2. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 4. С. 140.
3. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: МГУ, 1967. – 139 с.
4. Крешков А.П. Анализ кремнийорганических соединений / А.П. Крешков, В.А. Борк, Л.В. Мышляева и др. – М.: Госхимиздат, 1954. – 258 с.
5. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Едаменко О.Д., Ястребинская А.В. Полимерные диэлектрические композиты с эффектом активной защиты // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2009. № 3. С. 62-66.