

DOI: 10.12737/22101

Павленко В.И., д-р техн. наук, проф.,
Черкашина Н.И., канд. техн. наук, доц.,
Иваницкий Д.А., магистрант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ*

natalipv13@mail.ru

В настоящее время ведутся разработки по применению полимерных композиционных материалов (ПКМ) в космическом пространстве, в частности в качестве терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Для синтеза таких композитов необходимо очень тщательно подойти к выбору составляющих их компонентов. В данной работе рассматривается возможность создания наполнителей для ПКМ терморегулирующего назначения на основе вольфрамата свинца модифицированного алюмосилсесквиоксаном. Для синтеза наполнителя применялся золь-гель метод. Осажденный при помощи предлагаемой методики нанокристаллический $PbWO_4$, имеет средний размер частиц около 50 нм и истинную плотность 4,8 г/см³. По данным дифференциально-термического анализа полученный вольфраMAT свинца имеет повышенную термостабильность по сравнению с вольфраMATом свинца, полученным в стандартных промышленных условиях. Полученные олигомерные алюмосилсесквиоксаны являются наночастицами с четко определенной структурой и топологией с твердым ядром из двуокиси кремния размером 0,53 нм и сферическим радиусом 1-3 нм, включающим периферийные органические R-группы. Рентгеноструктурный анализ порошка указывает на аморфно-кристаллический характер вещества со средней величиной аморфного гало, равного около 8,03 Å.

Ключевые слова: неполярная матрица, нанокристаллический наполнитель, вольфраMAT свинца, термостойкость, глобулярная структура.

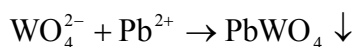
Введение. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение, и они занимают все расширяющуюся нишу среди конструкционных материалов, в том числе и в авиационном материаловедении [1]. Это связано с тем, что развитие полимерной химии и методов исследования структуры и морфологии полимерных матриц, используемых в ПКМ, позволяет решать любые технологические задачи направленного создания композитов с требуемым уровнем свойств. Таким образом, существенное облегчение конструкции или изделия на основе ПКМ делают такие материалы незаменимыми и встает вопрос о применении новых технологий их получения, выгодных с точки зрения трудо- и энергозатрат. ПКМ чаще всего состоят из двух компонентов матрицы (связующего) и наполнителя [2]. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, применяя специальные дополнительные реагенты и т.д. можно создавать материалы с различными функциональными свойствами, значительно превосходящие однородные материалы [3].

В настоящее время ведутся разработки по применению ПКМ в космическом пространстве, в частности в качестве терморегулирующих покрытий космических аппаратов [4]. Для синтеза таких композитов необходимо очень тщательно

подойти к выбору составляющих их компонентов. В данной работе рассматривается возможность создания наполнителей для ПКМ терморегулирующего назначения на основе вольфрамата свинца модифицированного алюмосилсесквиоксаном. Для синтеза наполнителя применялся золь-гель метод. Популярность золь-гель метода связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. Это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (за счёт изменения продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов), изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах [5–8].

Методология. На первом этапе работы был проведен синтез кристаллов $PbWO_4$, полученных осаждением из водных растворов Na_2WO_4 и $Pb(CH_3COO)_2$. В качестве исходных реагентов использовались следующие соединения: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Для приготовления растворов этих солей использовались: дистиллированная вода, спирт этиловый 96 %, ацетон марки «ЧДА». Подготовка исходных растворов заключалась в приготовлении

водно-спиртовых и водно-ацетоновых смесей различного объемного соотношения и дальнейшего растворения в этих жидкостях солей-реагентов. Получение вольфрамата свинца основывалось на обменной реакции:



Методика осаждения вольфрамата свинца более подробно описана в [9].

Модифицирование вольфрамата свинца проводилось с использованием нанесения на его поверхность (в процессе синтеза) алюмосилесквиоксана. Химическое строение полиэдраль-

ных олигомерных силесквиоксанов (POSS) можно представить общей формулой $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ с $n = 6, 8, 10, \dots$, где R – органический радикал, в т.ч. несущий реакционно-способную группу [10]. Термин «силесквиоксаны» указывает на соотношение между числом атомов кислорода и кремния: *sesqui*=1,5. В приведенной формуле R – периферические группы, находящиеся на внешней стороне ядра; R=H, алкил, алкилен, арил либо арилен.

Структурное представление полиэдральных олигомерных силесквиоксанов, показано на рис. 1.

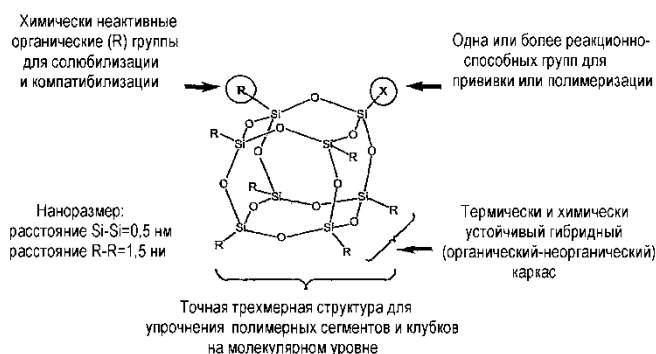


Рис. 1. Структурное представление полиэдральных олигомерных силесквиоксанов

К их отличительным признакам относятся уникальный гибридный (органически-неорганический) состав, который обладает многими желательными физическими характеристиками, такими как термостойкость и устойчивость к окислению, а также хорошей обрабатываемостью и ударной вязкостью. Кроме того, они имеют неорганический скелет, который покрыт снаружи придающими совместимость органическими группами R и реакционноспособными группами X, где R – органический заместитель (H, силокси, циклические или линейные алифатические или ароматические группы, которые могут дополнительно содержать реакционноспособные компоненты, такие как спирты, сложные эфиры, амины, кетоны, олефины, простые эфиры или галогены). X включает, без ограничений, OH, Cl, Br, I, алкоксид (OR), ацетат (OOCR), пероксид (OOR), амин (NR₂) изоцианат (NCO) и R. Этот неорганический скелет объединяется вместе с периферическими группами с образованием химически точных строительных блоков кубической формы, которые, будучи нанесенными на поверхность, обеспечивают регулярную и хорошо определенную поверхностную топологию.

Особенно благоприятным свойством, наделяемым наноструктурированными модификаторами поверхности, является то, что отдельная молекула способна дать в пять раз большую

площадь покрытия поверхности по сравнению с тем, что дают кремнийорганические аппреты, нанесенные в гипотетической модели монослоя.

При нанесении как на макроскопические поверхности (волокна, наполнители, макрочастицы и т.д.), так и на наноскопические поверхности (наночастицы, наполнители), POSS-полимеры обеспечивают топологию поверхности, которая является истинно наноскопической. В зависимости от числа центров связывания с поверхностью, ячейки POSS собираются на поверхности в регулярную систему, что создает регулярную структуру строительных наноблоков. POSS-силанолы являются наиболее экономичными и приемлемыми объектами для применения в качестве модификаторов поверхности.

Для получения алюмосилесквиоксанов в ацетоне растворяют хлорид алюминия и RSiCl_3 , где R=цикло- C_6H_{11} . Методом гидролитической конденсации при комнатной температуре (20 °C) в течение 24 часов происходит синтез полиэдральных олигосилесквиоксанов частично конденсированной структуры (рис. 2) [11–15].

Известно, что полученным продуктом является легко разделяемая смесь, содержащая около 15 % соединения представленного на рис. 3 (а) и около 45 % соединения представленного на рис. 3 (б) [11–15].

Синтез монофункциональных олигосилсесквиоксанов конденсированной структуры осуществлялся по золь-гель технологии по схеме приведенной на рис. 3, путем взаимодействия

олигосилсесквиоксанов конденсированной структуры с четыреххлористым силианом (SiCl_4) при нормальных условиях.

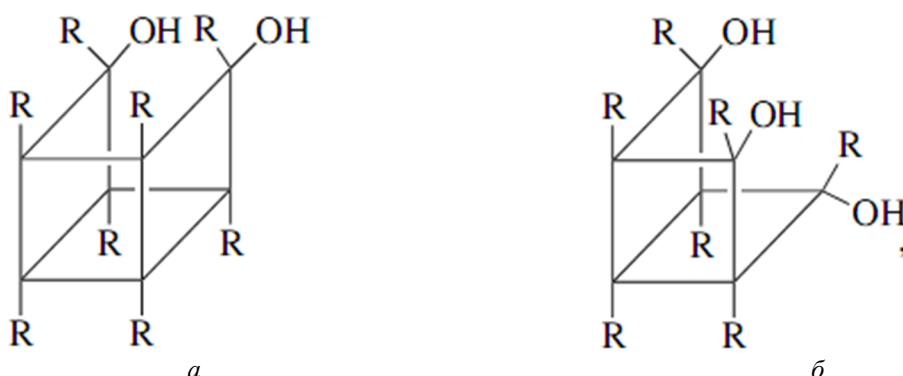


Рис. 2. Структурные формулы полученных олигосилсесквиоксанов частично конденсированной структуры

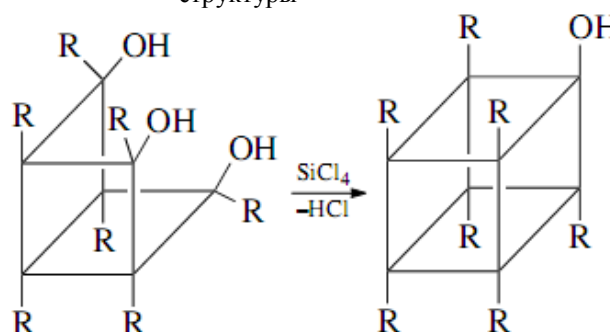


Рис. 3. Схема получения монофункциональных полиэдральных олигосилсесквиоксанов конденсированной структуры

Для получения алюмосилсесквиоксанов повышают температуру свыше $65\text{ }^\circ\text{C}$ и создаются условия глубокого вакуума, происходит замещение ионов H^+ в группе OH^- на ион Al^{3+} . Так

как ион алюминия трехвалентен, то каждый ион алюминия способен присоединить к себе до 3-х полиэдральных олигосилсесквиоксанов частично конденсированной структуры рис. 4.

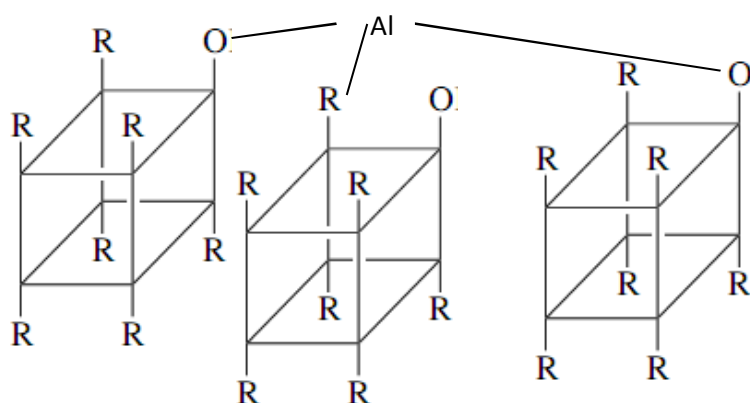


Рис. 4. Схема получения алюмосилсесквиоксанов

Далее технологический процесс получения наполнителя состоит в промывке полученного золя от SiCl_4 и HCl с использованием центрифугирования и дальнейшее высушивание геля в вакууме (давление не более 20 Па) – получение порошкообразного продукта.

При исследовании полученного модификатора–алюмосилсесквиоксана были использованы рентгенографический и микроскопический методы исследования. Съемку рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометрическом оборудовании марки ДРОН-3. Рентге-

нограммы записывали в широком интервале углов дифракции 2θ от 4° до 64° с шагом $0,05^\circ$.

Анализ микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU в Центре высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Основная часть. Осажденный при помощи использованной методики нанокристаллический $PbWO_4$, имеет средний размер частиц около 50 нм и истинную плотность $4,8 \text{ г/см}^3$.

Полученный вольфрамат свинца имеет повышенную термостабильность по сравнению с вольфраматом свинца, полученным в стандартных промышленных условиях, на что указывает

положение экзотермического эффекта на кривой ДТА синтезированного вольфрамата свинца (рис. 5).

Так, для вольфрамата свинца зафиксирован экзотермический эффект при 870°C , тогда как для вольфрамата свинца, полученного в стандартных промышленных условиях этот же эффект соответствует 813°C . Т.е. он смещается в высокотемпературную область на 57° . Термогравиметрическое исследование показало, что потеря массы вольфрамата свинца незначительна на всем промежутке исследования (от 0 до 1000°C).

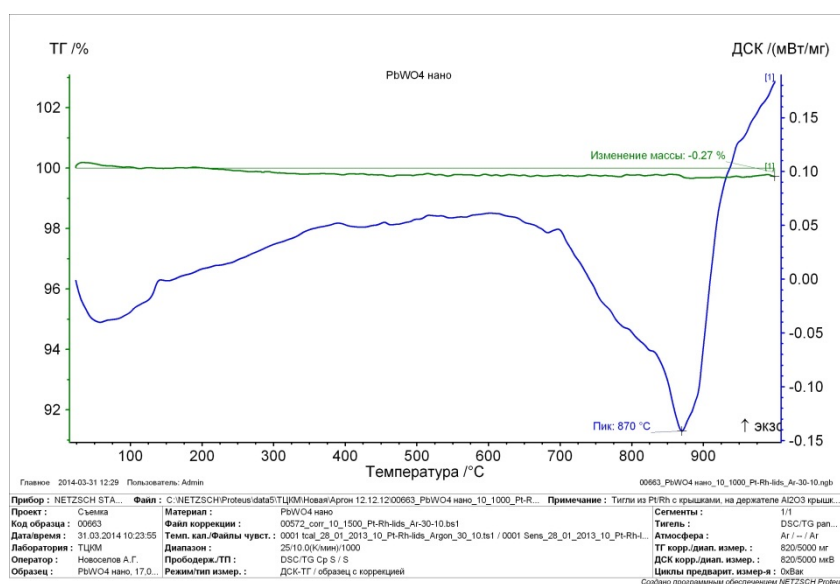


Рис. 5. Термограмма синтезированного вольфрамата свинца

Для получения алюмосилесквиоксидов в ацетоне растворяют хлорид алюминия и $RSiCl_3$, где R = цикло- C_6H_{11} . Методом гидролитической конденсации при комнатной температуре (20°C) в течение 24 часов происходит синтез полиэдральных олигосилесквиоксидов частично конденсированной структуры. По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что полученным продуктом является смесь, содержащая около 13–17 % соединений с двумя группами OH и 43–49 % соединения с тремя группами OH .

Данная смесь легко разделяется при помощи центрифугирования на малых оборотах 2000/мин (более тяжелое соединение уходит вниз пробирки, а более легкое поднимается вверх).

Полученные алюмосилесквиоксиды представляют собой осадок белого цвета. Дальнейшие действия направлены на отмывку полученного вещества от ацетона. В работе использовали центрифугирование на больших оборотах 6000/мин. для отделения твердой фазы

от исходных продуктов реакции с последующей промывкой и повтором данных операций несколько раз.

Полученные олигомерные алюмосилесквиоксиды являются наночастицами с четко определенной структурой и топологией с твердым ядром из двуокиси кремния размером $0,53 \text{ нм}$ и сферическим радиусом $1\text{--}3 \text{ нм}$, включающим периферийные органические R -группы.

Рентгеноструктурный анализ порошка указывает на аморфно-кристаллический характер вещества со средней величиной аморфного гало, равного около $8,03 \text{ \AA}$. Установлено, что кристаллические рефлексы (пики) принадлежат полиэдральным силесквиоксидам, которые являются наноструктурированными молекулярными системами, имеющими кристаллическую ячейку и способность агрегироваться и формировать нанокристаллы. В то же время гибридные материалы не являются индивидуальными соединениями. Согласно масс-спектроскопическим исследованиям, в нем содержатся также олигосилесквиоксиды со значениями массы, не соответ-

ствующими полиэдральным структурам, вследствие чего профиль широкоугольной рентгеновской дифрактограммы содержит как кристаллические рефлексы (соответствующие алюминие-

вой составляющей), так и аморфное гало (соответствующее кремниевой составляющей).

На рис. 6 представлена микрофотография модифицированного алюмосилсесквиоксаном вольфрамата свинца.

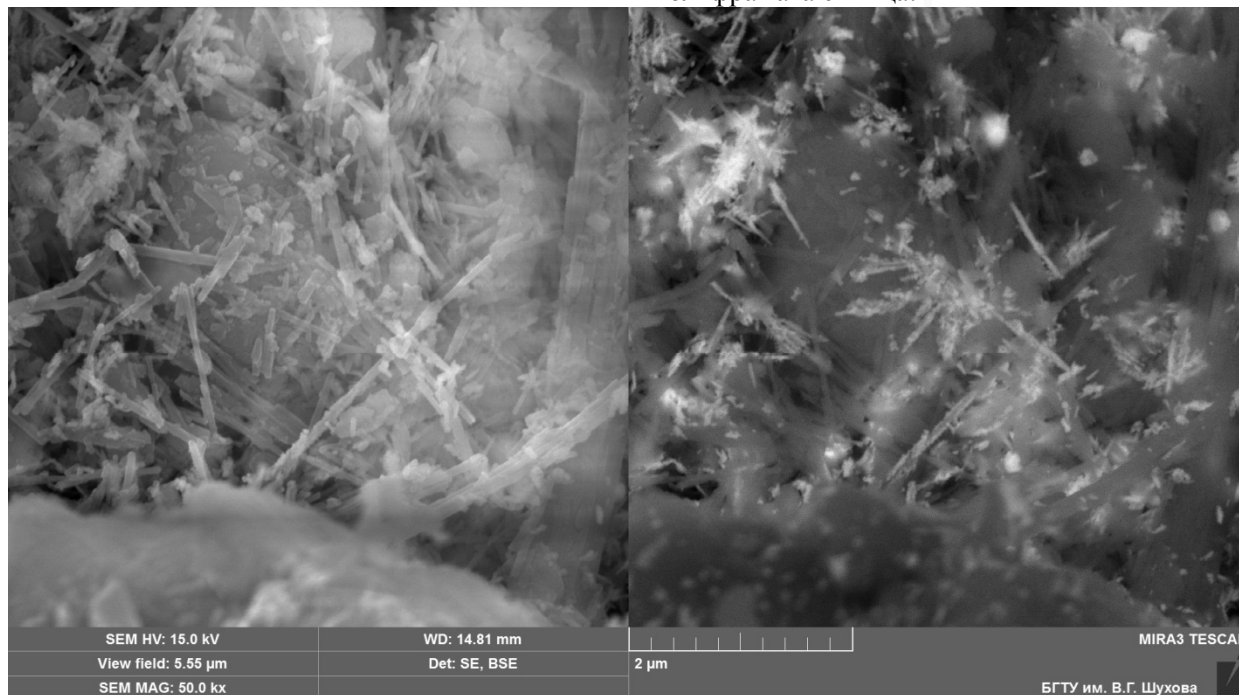


Рис. 6. Микрофотография модифицированного алюмосилсесквиоксаном вольфрамата свинца

Установлено, что полученный наполнитель имеет глобулярную структуру с размером глобулярных частиц от 150 до 300 нм. Частицы алюмосилсесквиоксанов при данном разрешении не наблюдаются, это говорит о том, что имея маленький размер 1-3 нм, они полностью осаждаются на частицах вольфрамата свинца, тем самым создавая совместимость с полимерной матрицей

Выводы. Модифицирование вольфрамата свинца алюмосилсесквиоксанами обеспечит ковалентное связывание неорганического наполнителя с полимерной неполярной матрицей. Частицы с размером 1-3 нм, равномерно распределенные в полимерной неполярной матрице, обеспечат значительно большую площадь межфазной поверхности между наночастицами и полимерной матрицей и, следовательно, большую степень сшивки, чем обычные (немодифицированные) частицы вольфрамата свинца с глобулярным размером 150-300 нм. Можно предположить, что при одной и той же концентрации неорганического наполнителя вольфрамата свинца модифицирование 1-3 нм частиц алюмосилсесквиоксанов приведет к более значительному улучшению термических свойств композиционного материала.

**Работа выполнена при поддержке проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 11.2034.2014/К.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Григорьев М.М., Орлов Е.В. Современные полимерные композиционные материалы и технологии для авиационной промышленности // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2015. № 1. С. 10–14.
2. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. Ред. В.В. Васильева, Ю.М. Таронопольского. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
3. Черкашина Н.И., Сухорослова В.В. Разработка высоконаполненного полимерного композита, наполненного тяжелыми элементами // В сборнике: Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды Международная научно-техническая конференция, 2015. С. 124–128.
4. Черкашина Н.И. Устойчивость терморегулирующих покрытий на основе полимерных композитов к микрометеоритному воздействию // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 6-2 (48). С. 165–170.
5. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
6. Cheong K.Y., Muti N., Ramanan S.R. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fab-

ricated via the sol-gel technique. // Thin Solid Films. 2002. V. 410. pp. 142–146.

7. Li Y., Xu L., Li X., Shen X., Wang A. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. // Applied Surface Science. 2010. V. 256. pp. 4543–4547.

8. Raoufi D., Raoufi T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. // Applied Surface Science. 2009. V. 255. pp. 5812–5817.

9. Пат. 2577581. Способ получения высокодисперсного нанокристаллического вольфрамата свинца / В. И. Павленко, И. В. Соколенко, Р. Н. Ястребинский; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015102329/05; заявл. 26.01.15; опубл. 20.03.16, бюл. № 8. – 7 с.

10. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. Октаэдральные силсесквиоксаны и их применение для синтеза органо-неорганических нанокомпозитов // Полимерный журнал. 2005. Т. 27. №1. С. 3–12.

11. Гомза Ю.П., Фоменко А.А., Несин С.Д. Особенности формирования структуры органо-неорганических нанокомпозитов на основе сил-

сесквиоксаноносодержащих полиэфирамидоуретанов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2008. Т. 6. № 3. С. 965–976.

12. Головкин Л.В., Тычинин И.В., Гомза Ю.П. Высокопористые наноструктурированные материалы на основе мостиковых триалкилоксисиланов с высоким содержанием аминогрупп // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского Серия «Биология, химия». Том 24 (63). 2011. № 3. С. 67–75.

13. Haddad T.S., Lichtenhan J.D. Hybrid Organic-Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers // Macromolecules. 1996. vol. 29. pp. 7302–7304.

14. Гуменная М.А., Шевчук А.В., Клименко Н.С., Шевченко В.В. Полиуретаны на основе полиэдральных олигосилсесквиоксанов (POSS) // Полимерный журнал. 2007. Т. 29. №3. С. 177–185.

15. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Самсонова Л.Г. Твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров на основе органических соединений // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. № 5/2 С. 66–74.

Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Ivanitsky D.A.

INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF SYNTHESIS AND MODIFICATION OF NANOCRYSTALLINE FILLERS OF POLYMERIC MATRICES

Currently being developed for the application of PCM in the outer space, in particular as thermal control coatings of spacecraft. For the synthesis of such composites should be very careful approach to the selection of components. In this paper we consider the possibility of creating fillers for PCM expansion based on lead tungstate-modified aluminosilicate. For the synthesis of filler was applied to the Sol-gel method. Besieged with the proposed methods of nanocrystalline $PbWO_4$, has an average particle size of about 50 nm and a true density of 4.8 g/cm³. According to the data of differential thermal analysis obtained tungstate of lead has increased thermostability compared to the tungstate of lead is obtained in standard industrial conditions. Obtained oligomeric aluminosilicate are nanoparticles with a clearly defined structure and topology of a solid core of silicon dioxide with a size of 0.53 nm and a spherical radius of 1-3 nm including peripheral organic R-group. X-ray diffraction analysis of the powder indicates the amorphous-crystalline character of the substance to the average size of the amorphous halo is about 8,03 Å.

Key words: non-polar matrix, nanocrystalline filler, tungstate of lead, thermal stability, globular structure.

Павленко Вячеслав Иванович, доктор технических наук, директор химико-технологического института Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: belpavlenko@mail.ru

Черкашина Наталья Игоревна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: natalip13@mail.ru

Иваницкий Денис Андреевич, магистрант кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: rezus94dan@yandex.ru