

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-11-90-98

Павленко В.И., \*Кашибадзе В.В., Романюк Д.С., Сидельников Р.В., Домарев С.Н.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

\*E-mail: vitaliy.kashibadze@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДсорбЦИИ ЭТИЛГИДРОСИЛОКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

**Аннотация.** В статье рассмотрены вопросы модифицирования поверхности порошка карбида вольфрама этилгидросилоксаном. Изучена морфология и гранулометрический состав исходного карбида вольфрама. Для модифицирования порошка проводили предварительное растворение олигомера в *n*-гексане. Установлено, что адсорбционное равновесие устанавливается в первый час. На основе полученных данных построена изотерма адсорбции олигомерных молекул этилгидросилоксана на частицах карбида вольфрама в зависимости от равновесной концентрации. Установлено, что изотерма адсорбции олигомерных молекул этилгидросилоксана на частицах карбида вольфрама имеет типичный характер мономолекулярной (монослойной) адсорбции. При равновесной концентрации 0,12 мг/см<sup>3</sup> кривая изотермы адсорбции выходит на плато. Представлены данные по определению параметров адсорбции олигомерных молекул этилгидросилоксана на поверхности карбида вольфрама: посадочная площадка, занимаемая одной молекулой олигомера и толщина адсорбционного слоя олигомера. Показано, что модифицирование этилгидросилоксаном приводит к переходу от гидрофильной поверхности к гидрофобной. Для установления гидрофобизации поверхности карбида вольфрама после модифицирования этилгидросилоксаном были определены краевые углы смачивания поверхности до и после модифицирования. При концентрациях олигомера свыше 0,12 мг/см<sup>3</sup> краевой угол смачивания поверхности карбида вольфрама водой обладает максимальным значением 96±2°.

**Ключевые слова:** модифицирование, адсорбция, карбид вольфрама, композиционный материал, толщина адсорбционного слоя, гидрофобизация.

**Введение.** Вопрос разработки новых отечественных композиционных материалов, которые могут стать альтернативной заменой зарубежных материалов в связи с введением санкции против России, является весьма актуальным. Сочетание нескольких компонентов в едином композите позволяет получать материалы с улучшенными физико-техническими и эксплуатационными свойствами, а также заранее программировать необходимые функциональные свойства [1–5]. Композиционные материалы применяют в различных отраслях промышленности: в металлургическом, машиностроительном, агропромышленном и авиационном комплексе [6–8]. Поэтому при разработке композитов в первую очередь необходимо учитывать нагрузки и условия, в которых будут использоваться материалы.

Основными задачами при синтезе композиционных материалов является рациональный подбор компонентов, а также совместимость этих компонентов [9–10]. При синтезе композиционных материалов на основе полимерного связующего необходимо особое внимание уделить равномерности распределения компонентов и их агрегации [11–13]. Одним из известных способов равномерного распределения минеральных компонентов в связующем является гидрофобизация их поверхности [14–15]. Для модифицирования

используют различные соединения, чаще органические или кремнийорганические. Chen и др. [16] изучали возможность улучшения межфазной адгезии между полимерной матрицей и наполнителями путем поверхностной модификацией неорганических наполнителей. Авторами было установлено увеличение межфазной адгезии стоматологических композитов путем обработки поверхности наполнителей связующими агентами, полимерами и покрытиями из тетраэтилортосиликата (ТЭОС).

Beloborodov и др. [17] исследовали возможность гидрофобизации диатомита и трепела обработкой кремнийорганическими соединениями (гидрофобизирующей кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94) и влияние модифицирования на свойства композитов. Установлено, что введение ГКЖ-94 увеличивает удельную поверхность наполнителя: при одинаковом времени обработки в шаровой мельнице увеличение удельной поверхности составляло от 500 до 1052 см<sup>2</sup>/г. Кроме того, наблюдалось значительное увеличение прочности композита при изгибе на 22–31 %.

Sandomierski и др. [18] разработали эффективный способ модифицирования поверхности цеолита катионом 4-(диметиламино) бензолдиазония для получения активного наполнителя, содержащего диметиламиногруппы. Все прове-

денные испытания доказали, что добавление некоторого количества модифицированного цеолита благотворно влияет на конечный композит на основе метакриловой смолы.

Модифицирование поверхности минеральных частиц кремнийорганическими соединениями приводит не только к гидрофобизации поверхности, но и к увеличению термической стабильности, коррозионной и эрозионной стойкости материала. Икаев и др. [19] установили возможность модификации оксидов железа ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) этоксисиланами и диэтиловым эфиром бутилфосфоновой кислоты. Модифицированные оксиды железа обладали повышенной коррозионной и эрозионной стойкостью, по сравнению и исходными оксидами. Глазунова и др. [20] исследовали процесс модифицирования природного каолинита хлорсиланом при жидкофазной адсорбции из *o*-ксилола.

В данной работе исследовали возможность модифицирования карбида вольфрама полиэтилгидросилоксаном. Представлены результаты исследования параметров адсорбции полиэтилгидросилоксана из *n*-гексана на поверхности карбида вольфрама.

**Материалы и методы.** Карбид вольфрама (WC) представляет собой порошок черного цвета, синтезированный методом получения порошков тугоплавких металлов и их карбидов по уникальной технологии из лома твердосплавных изделий производства [21].

Анализ гранулометрического состава порошка проводили с использованием метода лазерного рассеивания на дифракционном микроанализаторе Analysette 22 NanoTec plus ("Fritsch GmbH", Германия). Диспергирование порошка проводили в жидкой среде. В качестве диспергатора использовали раствор этилового спирта. Параметры ультразвука при гранулометрическом анализе: мощность и частота ультразвука 60 Вт (макс.)/36 кГц, время воздействия 4 мин.

Микроскопию поверхности частиц карбида вольфрама определяли на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU ("Tescan", Чехия).

До проведения исследований по гранулометрии и микроскопии проводили дополнительную обработку на ультразвуковой лабораторной установке И100-840 (44 кГц, 10 мин. в спиртовом растворе) (ООО «Ультразвуковая техника-ИН-ЛАБ», Россия).

Для модифицирования использовали жидкость гидрофобизирующую 136-41 ГОСТ 10834-76, которая представляет собой полимерный этилгидросилоксана (производитель ООО «Силан»). Массовая доля активного водорода составляла 1,39 %, pH=7, плотность при 20 °С –

1,001 г/см<sup>3</sup>, кинематическая вязкость при 20 °С – 115 сСт.

Адсорбцию этилгидросилоксана на частицах карбида вольфрама изучали с помощью УФ-спектрометра Specord S300 UV VIS ("Analytik Jena AG", Германия) в ультрафиолетовой области при  $\lambda = 300$  нм. Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений оптической плотности у спектрометра –  $\pm 0,02$  Б, а пределы допускаемой абсолютной погрешности установки длин волн –  $\pm 1,0$  нм.

Для определения равновесной концентрации строили калибровочный график. В мерные колбы на 50 мл приготавливали растворы этилгидросилоксана в *n*-гексане путем разбавления его насыщенного раствора с концентрацией 0,001 моль/л в 2, 4, 6, 8 и 10 раз. Далее рассчитывали концентрацию полученных растворов. Используя значения оптической плотности в ультрафиолетовой области при  $\lambda = 300$  нм, полученные для растворов с известной концентрацией, строили калибровочный график.

Концентрацию этилгидросилоксана в растворе *n*-гексана определяли после адсорбции с помощью калибровочного графика. Количество адсорбированного этилгидросилоксана (моль/Г<sub>карбида вольфрама</sub>), отнесенное к массе карбида вольфрама, рассчитывали по уравнению:

$$\Gamma = \frac{\Delta C \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $\Delta C$  – разность исходной концентрации раствора олигомера этилгидросилоксана и концентрации раствора после адсорбции, моль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса карбида вольфрама.

Посадочную площадку, занимаемую одной молекулой олигомера, вычисляли по уравнению:

$$S_0 = \frac{M}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (2)$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция, кг/м<sup>2</sup>,  $N_A$  – число Авогадро, равно 6,02·10<sup>23</sup>.

Толщина адсорбционного слоя олигомера соответствует длине его молекулы, которую вычисляли по уравнению:

$$\delta = \Gamma_{\infty} / \rho, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность олигомера, кг/м<sup>3</sup>.

Краевой угол смачивания определяли с использованием системы анализа формы капли Krüss DSA30 ("Krüss GmbH", Германия). Анализ формы капли основан на уравнении Юнга-Лапласа. Это уравнение описывает разность давлений (давление Лапласа) между областями внутри и снаружи криволинейной поверхно-

сти/границы раздела жидкости с главными радиусами кривизны. Соответствующий процесс оценки называется методом подвесной капли.

**Основная часть.** На рисунке 1 представлены данные по гранулометрическому составу карбида вольфрама. Анализ данных рисунка 1 показал, что карбид вольфрама имеет размеры

частиц в диапазоне от 0,08 мкм до 25,11 мкм, медианный размер частиц 10,44 мкм, а удельная поверхность частиц 108268 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Заметно, что достаточно большое количество части имеет размер менее 100 нм. Это связано с используемой технологией синтеза карбида вольфрама из лома твердосплавных изделий производства [21].

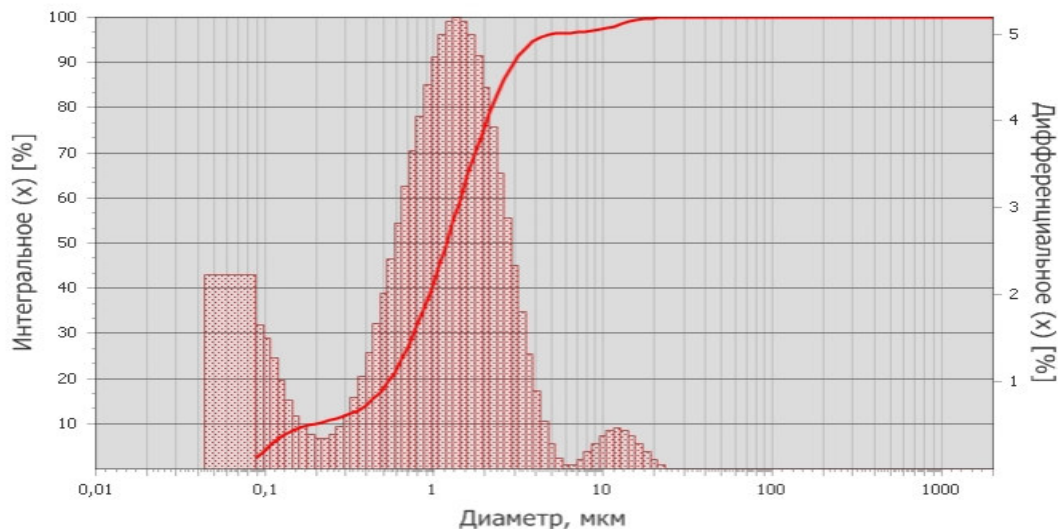


Рис. 1. Гранулометрический состав карбида вольфрама

На рисунке 2 представлены изображения частиц карбида вольфрама при различном разрешении. Съемка проводилась после высушивания

порошка при температуре 180 °С в течение 2-х часов. Это способствовало полному удалению физически связанной воды.

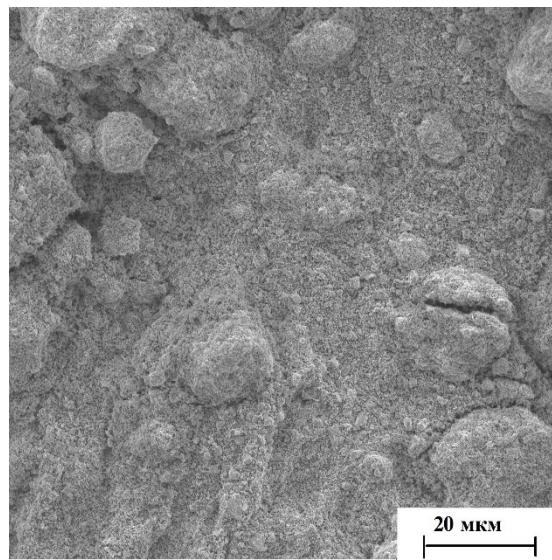
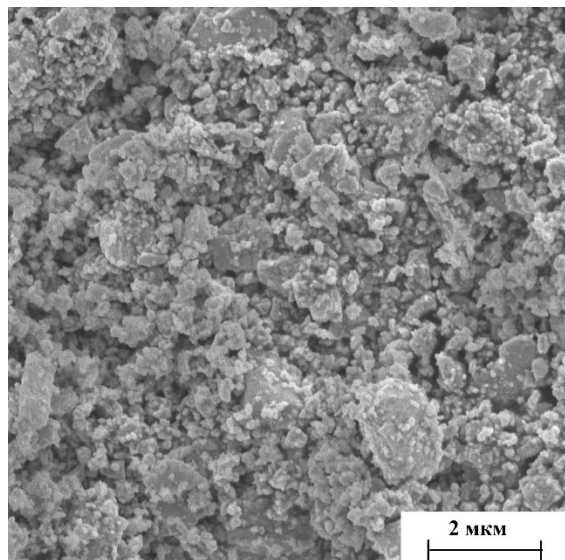


Рис. 2. Микроскопия поверхности порошка карбида вольфрама при различном увеличении

Частицы карбида вольфрама по данным СЭМ имеют размер от 0,25 мкм до 2 мкм и представляют собой землистую мелкокристаллическую массу. В отдельных случаях мелкокристаллическая масса агрегирует и достигает размеров в 20 мкм.

Для проведения модифицирования порошка карбида вольфрама этилгидросилоксаном проводили предварительное растворение олигомера в *n*-гексане. Далее навеску карбида вольфрама определенной массы засыпали в специальные колбы с растворенным олигомером. Для установления адсорбционного равновесия дальнейшее центрифугирование раствора проводили через 1

час, 2 часа и 24 часа. По проведенным исследованиям адсорбционное равновесие установилось в первый час. Для определения необходимого количества олигомера и его оптимальной концентрации в растворителе строили изотерму адсорбции. Изотерма адсорбции представляет собой кривую зависимости величины адсорбции от концентрации адсорбтива в равновесном состоянии.

Изотермы адсорбции легче всего измерить, поместив фиксированное количество порошка в известное количество раствора олигомера, а в стеклянные банки вместе с небольшими (например, 8 мм) стеклянными шариками в качестве вспомогательного средства для измельчения и оставив банки на 24 часа на ролики, так что получается постоянное перемешивание. Затем центрифугирование позволит разделить непрерывную фазу, чтобы можно было определить количество адсорбированного материала [22]. Альтернативным методом получения изотермы ад-

сорбции является помещение пигмента в хроматографическую колонку и пропускание разбавленного раствора адсорбата вниз по колонке с пигментом, как описано Кроулом [22]. Преимущество хроматографического метода состоит в том, что он позволяет легко определить преимущественную адсорбцию и обратимость адсорбции. Этот метод обычно хорошо работает с органическими адсорбентами, однако скорость потока минеральных порошков (в том числе и карбида вольфрама) через пигментную колонку на практике очень мала, что делает метод гораздо менее привлекательным, чем может показаться на первый взгляд.

В данной работе была получена изотерма адсорбции методом УФ-спектроскопии.

На рисунке 3 представлена изотерма адсорбции олигомерных молекул этилгидросилоксана на частицах карбида вольфрама в зависимости от равновесной концентрации. Исследования адсорбции проводили при постоянной температуре 25 °С.

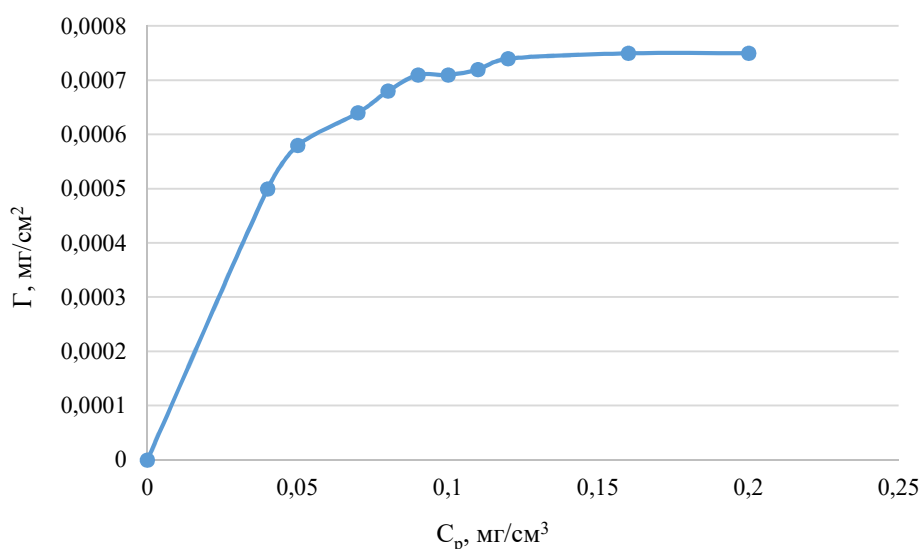


Рис. 3. Изотерма адсорбции олигомерных молекул этилгидросилоксана на частицах карбида вольфрама

Анализ данных рисунка 3 показал, что изотерма адсорбции олигомерных молекул этилгидросилоксана на частицах карбида вольфрама имеет типичный характер мономолекулярной (монослойной) адсорбции. При равновесной концентрации 0,12 мг/см<sup>3</sup> кривая изотермы адсорбции выходит на плато. Адсорбция олигомерных молекул этилгидросилоксана на частицах карбида вольфрама представляет собой физическую адсорбцию.

Были вычислены следующие параметры адсорбции олигомерных молекул этилгидросилоксана на поверхности карбида вольфрама: посадочная площадка, занимаемая одной молекулой

олигомера и толщина адсорбционного слоя олигомера. Для вычислений дополнительно были определены молекулярная масса олигомера и его плотность. Молекулярную массу олигомера этилгидросилоксана определяли криоскопическим методом (метод Раста) на приборе Бекмана. Молекулярную массу оценивали по понижению температуры замерзания раствора олигомера этилгидросилоксана в диметилсульфоксиде по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя по формуле:

$$M = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T}, \quad (4)$$

где  $g_1$  – масса диметилсульфоксида, г;  $g_2$  – масса олигомера, г;  $K$  – криоскопическая константа для диметилсульфоксида,  $K = 4,7$ ;  $\Delta T$  – разница температур замерзания.

Молекулярная масса олигомера этилгидросилоксана, вычисленная данным методом, составила 1480 г/моль. Плотность этилгидросилоксана составляла 1,01 г/см<sup>3</sup>.

Расчет посадочной площадки, занимаемой одной молекулой этилгидросилоксана на карбиде вольфрама:

$$S_0 = \frac{1,01}{0,075 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 2,2 \text{ нм}^2. \quad (5)$$

Расчет толщины адсорбционного слоя этилгидросилоксана на карбиде вольфрама:

$$\delta = \frac{0,075 \cdot 10^{-5}}{1480} = 0,5067 \text{ нм}. \quad (6)$$

Для установления гидрофобизации поверхности карбида вольфрама после модифицирования этилгидросилоксаном были определены краевые углы смачивания поверхности до и после модифицирования. Для определения значения краевого угла смачивания измеряли как левый, так и правый угол. Измерения проводили не менее 5 раз, а затем вычисляли среднее значение краевого угла смачивания и среднее квадратичное отклонение с учетом критерия Стьюдента. Данные по влиянию концентрации этилгидросилоксана на степень гидрофобности карбида вольфрама представлены в таблице 1. Краевой угол смачивания измеряли с использованием двух жидкостей: дистиллированной воды и дийодметана.

Таблица 1

### Влияние концентрации этилгидросилоксана на степень гидрофобности карбида вольфрама

Равновесная концентрация этилгидросилоксана, мг/см <sup>3</sup>	Краевой угол смачивания, $\theta^\circ$	
	Жидкость	
	Вода	Дийодметан
0	45±1	18±1
0,04	74±2	36±1
0,05	89±2	39±1
0,07	91±2	45±1
0,08	92±2	59±1
0,09	93±2	60±2
0,10	94±2	64±2
0,11	95±2	65±2
0,12	96±2	69±2
0,16	96±2	69±2
0,20	96±2	69±2

Анализ данных таблицы 1 показал, что модифицирование этилгидросилоксаном приводит к переходу от гидрофильной поверхности к гидрофобной. При концентрациях олигомера свыше 0,12 мг/см<sup>3</sup> краевой угол смачивания поверхности карбида вольфрама водой обладает максимальным значением 96±2°, при этом исходное значение краевого угла смачивания составляет 45±1°, что в более чем 2 раза ниже. Можно заметить, что краевой угол смачивания поверхности карбида вольфрама дийодметаном значительно меньше по сравнению с углом смачивания водой при одной и тоже же равновесной концентрации. Значение краевого угла смачивания порошка дийодметаном прямолинейно возрастает с увеличением значения равновесной концентрации этилгидросилоксана до достижения максимального значения угла в 69±2°. При увеличении равновесной концентрации более 0,12 мг/см<sup>3</sup> значение краевого угла смачивания дийодметаном не изменяется. Это также подтверждает данные о

характере мономолекулярной (монослойной) адсорбции и предельная адсорбция при равновесной концентрации 0,12 мг/см<sup>3</sup>.

**Выводы.** В работе установлена возможность модифицирования поверхности карбида вольфрама этилгидросилоксаном с использованием предварительного растворения олигомера в *n*-гексане.

Выявлено, что адсорбционное равновесие устанавливается в первый час и является необратимым. Посадочная площадка, занимаемая одной молекулой этилгидросилоксана на карбиде вольфрама составляет 2,2 нм<sup>2</sup>, а толщина адсорбционного слоя этилгидросилоксана на карбиде вольфрама – 0,5067 нм.

Уставлено, что модифицирование карбида вольфрама этилгидросилоксаном приводит к переходу от гидрофильной поверхности к гидрофобной. При концентрациях олигомера свыше

0,12 мг/см<sup>3</sup> краевой угол смачивания поверхности карбида вольфрама водой обладает максимальным значением  $96 \pm 2^\circ$ .

Разработанный модифицированный порошок карбида вольфрама может найти применение при синтезе высоконаполненных композиционных материалов. Гидрофобная поверхность порошка позволит равномерно распределиться в связующей и значительно уменьшить агрегацию частиц, что приведет к повышению физико-механических и функциональных свойств композиционного материала.

**Источник финансирования.** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00316 (продление), <https://rscf.ru/project/19-19-00316/>.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Singh A.P., Gupta B.K., Mishra M., Govind M., Chandra A., Mathur R.B., Dhawan S.K. Multi-walled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties // *Carbon*. 2013. Vol. 56. Pp. 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.081>
2. Колпачков Е.Д., Курносов А.О., Петрова А.П., Раскутин А.Е. Гибридные полимерные композиционные материалы для авиации на основе волокнистых наполнителей (Обзор) // *Вопросы материаловедения*. 2020. Том. 1(101). С. 126–138. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2020-101-1-126-138>
3. Arora G.S., Saxena K.K., Mohammed K.A., Prakash C., Dixit S. Manufacturing Techniques for Mg-Based Metal Matrix Composite with Different Reinforcements // *Crystals*. 2022. Vol. 12. 945. <https://doi.org/10.3390/cryst12070945>
4. Zhantlessova S., Savitskaya I., Kistaubayeva A., Ignatova L., Talipova A., Pogrebnyak A., Digel I. Advanced “Green” Prebiotic Composite of Bacterial Cellulose/Pullulan Based on Synthetic Biology-Powered Microbial Coculture Strategy // *Polymers*. 2022. Vol. 14, 3224. <https://doi.org/10.3390/polym14153224>
5. Micheli D., Apollo C., Pastore R., Morles R.B., Laurenzi S., Marchetti M. Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications // *Acta Astronautica*. 2011. Vol. 69. Is. 9–10. Pp. 747–757. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2011.06.004>
6. Балинова Ю.А., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Бабашов В.Г., Чайникова А.С., Курбаткина Е.И., Большакова А.Н. Высокотемпературные теплозащитные, керамические и металлокерамические композиционные материалы для авиационной техники нового поколения // *Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей»*. 2020. № 2. С. 83–92. <https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-2-83-92>
7. Шейченко М.С., Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю. Современные композиционные радиационно-защитные материалы строительного назначения // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2017. № 5. С. 15–19. [https://doi.org/10.12737/article\\_590878fa94e168.59204031](https://doi.org/10.12737/article_590878fa94e168.59204031)
8. Mayank, Bardenhagen A., Sethi V., Gudwani H. Spider-silk composite material for aerospace application // *Acta Astronautica*. 2022. Vol. 193. Pp. 704–709. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.08.013>
9. Zaichenko N.M., Nefedov V.V. Poly(ethylene terephthalate) composite material with modified fly ash filler // *Magazine of Civil Engineering*. 2021. Vol. 101(1). Article No. <https://doi.org/10103.10.34910/MCE.101.3>
10. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Силикатные автоклавные материалы с использованием нанодисперсного сырья // *Строительные материалы*. 2008. № 11. С. 42–44.
11. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Фрактальное описание значимых наноэффектов в среде полимерных композитов с наноразмерными наполнителями. Агрегация, межфазные взаимодействия, усиление // *Физическая мезомеханика*. 2012. №15. С. 21–34.
12. Kozlov G.V., Mirzoev R.S., Lipatov Y.S. Aggregation of Filler Particles in Polymer Composites. An Analysis within the Framework of Irreversible Aggregation Models // *Mechanics of Composite Materials*. 2022. Vol. 38. С. 169–174. <https://doi.org/10.1023/A:1014989712013>
13. Dorigato A., Dzenis Y., Pegoretti A. Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites // *Mechanics of Materials*. 2013. Vol. 61. Pp. 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.02.004>
14. Везенцев А.И., Кривенко Ю.Ю. Гидрофобизация тонкодисперсного мела // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2021. № 6. С. 63–70. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-6-63-70>
15. Le P.T., Nguyen K.T. Hydrophobizing cellulose surfaces via catalyzed transesterification reaction using soybean oil and starch // *Heliyon*. 2020. Vol. 6. Is. 11. e05559. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05559>
16. Chen H., Wang R., Qian L., Ren Q., Jiang X., Zhu M. Dental Restorative Resin Composites: Modification Technologies for the Matrix/Filler Interface // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2018. Vol. 303. Is.10, 1800264. <https://doi.org/10.1002/mame.201800264>
17. Beloborodov I.I., Sukhostavets S.V. Modification of Powder Fillers in Order to Improve Oper-



ating Properties of Composite Polymer-Based Materials // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2004. Vol. 43. Pp. 219–222. <https://doi.org/10.1023/B:PMMS.0000042453.83818.0a>

18. Sandomierski M., Okulus Z., Voelkel A. Active diazonium-modified zeolite fillers for methacrylate-based composites // Composite Interfaces. 2019. Vol. 26:7. Pp. 643–657. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1526564>

19. Ikaev A.M., Mingalyov P.G., Lisichkin G.V. Chemical modification of iron oxide surface with organosilicon and organophosphorous compounds // Colloid Journal. 2007. Vol. 69. Pp. 741–746. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07060105>

20. Глазунова И.В., Тищенко Ю.В., Фило-  
ненко Ю.Я., Петухова Г.А. Губкина М.Л. Модифи-

цирование природного каолинита Лукошкинского месторождения Липецкой области хлорсодержащими кремнийорганическими соединениями // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Том 49. Вып. 11. С. 63–67.

21. Pat. EP 3138932 A1 Method and device for obtaining a powder from particles of tungsten or tungsten compounds with a size in the nano-, micron or submicron range; Publication EP 3138932 A1 20170308 (DE); Application; EP 15002564 A 20150901; Priority EP 15002564 A -20150901

22. Doroszkowski A. 6 - The physical chemistry of dispersion: Book chapter in Paint and Surface Coatings, Editors R. Lambourne, T.A. Strivens. 1999. Woodhead Publishing Limited. Pp. 198–242.

#### Информация об авторах

**Павленко Вячеслав Иванович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии. E-mail: [belpravlenko@mail.ru](mailto:belpravlenko@mail.ru). Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Кашибадзе Виталий Валерьевич**, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: [vitaliy.kashibadze@mail.ru](mailto:vitaliy.kashibadze@mail.ru). Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Романюк Дмитрий Сергеевич**, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: [romanyuk.dmitrij.98@bk.ru](mailto:romanyuk.dmitrij.98@bk.ru). Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Сидельников Роман Владимирович**, лаборант-исследователь НИЛ кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: [roman.sidelnikov@mail.ru](mailto:roman.sidelnikov@mail.ru). Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Домарев Семен Николаевич**, инженер-исследователь НИЛ кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: [domarev542@gmail.com](mailto:domarev542@gmail.com). Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 11.08.2022 г.

© Павленко В.И., Кашибадзе В.В., Романюк Д.С., Сидельников Р.В., Домарев С.Н., 2022

***Pavlenko V.I., \*Kashibadze V.V., Romanyuk D.S., Sidelnikov R.V., Domarev S.N.***

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

*\*E-mail: [vitaliy.kashibadze@mail.ru](mailto:vitaliy.kashibadze@mail.ru)*

## INVESTIGATION OF THE PARAMETERS OF ADSORPTION OF ETHYLHYDROSILOXANE ON THE SURFACE OF TUNGSTEN CARBIDE

**Abstract.** The article deals with the modification of the surface of tungsten carbide powder with ethylhydrosiloxane. The morphology and granulometric composition of the original tungsten carbide have been studied. To modify the powder, the oligomer is preliminarily dissolved in n-hexane. It is found that the adsorption equilibrium is established in the first hour. Based on the data obtained, an adsorption isotherm of oligomeric ethylhydrosiloxane molecules on tungsten carbide particles is plotted as a function of the equilibrium concentration. It has been established that the adsorption isotherm of oligomeric ethylhydrosiloxane molecules on tungsten carbide particles has a typical character of monomolecular (monolayer) adsorption. At an equilibrium concentration of  $0.12 \text{ mg/cm}^3$ , the adsorption isotherm curve reaches a plateau. Data on the determination of the parameters of adsorption of oligomeric molecules of ethylhydrosiloxane on the surface of tungsten carbide are presented: the landing area occupied by one oligomer molecule and the thickness of the adsorption

layer of the oligomer. It is shown that modification with ethylhydrosiloxane leads to a transition from a hydrophilic to a hydrophobic surface. To establish the hydrophobization of the surface of tungsten carbide after modification with ethylhydrosiloxane, authors determine the contact angles of surface wetting before and after modification. At oligomer concentrations above  $0.12 \text{ mg/cm}^3$ , the contact angle of wetting the surface of tungsten carbide with water has a maximum value of  $96 \pm 2^\circ$ .

**Keywords:** modification, adsorption, tungsten carbide, composite material, adsorption layer thickness, hydrophobization.

## REFERENCES

1. Singh A.P., Gupta B.K., Mishra M., Govind M., Chandra A., Mathur R.B., Dhawan S.K. Multi-walled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties. *Carbon*. 2013. Vol. 56. Pp. 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.081>
2. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Petrova A.P., Raskutin A.E. Hybrid polymer composite materials for aviation based on fibrous fillers (Review) [Gibridnye polimernye kompozicionnye materialy dlya aviatsii na osnove voloknistykh napolnitelej (Obzor)]. *Questions of materials science*. 2020. Vol. 1(101). Pp. 126–138. (rus) <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2020-101-1-126-138>
3. Arora G.S., Saxena K.K., Mohammed K.A., Prakash C., Dixit S. Manufacturing Techniques for Mg-Based Metal Matrix Composite with Different Reinforcements. *Crystals*. 2022. Vol. 12, 945. <https://doi.org/10.3390/cryst12070945>
4. Zhantlessova S., Savitskaya I., Kistabayeva A., Ignatova L., Talipova A., Pogrebnyak A., Digel I. Advanced “Green” Prebiotic Composite of Bacterial Cellulose/Pullulan Based on Synthetic Biology-Powered Microbial Coculture Strategy. *Polymers*. 2022. Vol. 14, 3224. <https://doi.org/10.3390/polym14153224>
5. Micheli D., Apollo C., Pastore R., Morles R.B., Laurenzi S., Marchetti M. Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications. *Acta Astronautica*. 2011. Vol. 69. Is. 9–10. Pp. 747–757. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2011.06.004>
6. Balinova Yu.A., Grashchenkov D.V., Shavnev A.A., Babashov V.G., Chainikova A.S., Kurbatkina E.I., Bolshakova A.N. High-temperature heat-shielding, ceramic and ceramic-metal composite materials for a new generation of aircraft [Vysokotemperaturnye teplozashchitnye, keramicheskie i metallokeramicheskie kompozicionnye materialy dlya aviacionnoj tekhniki novogo pokoleniya]. *Bulletin of the Concern VKO "Almaz-Antey"*. 2020. No 2. Pp. 83–92. (rus) <https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-2-83-92>
7. Sheichenko M.S., Alfimova N.I., Vishnevskaya Ya.Yu. Modern composite radiation-protective materials for building purposes [Sovremennye kompozicionnye radiacionno-zashchitnye materialy stroitel'nogo naznacheniya]. *Bulletin of BSTU* named after V. G. Shukhov. 2017. No 5. Pp. 15–19. (rus) [https://doi.org/10.12737/article\\_590878fa94e168.59204031](https://doi.org/10.12737/article_590878fa94e168.59204031)
8. Mayank, Bardenhagen A., Sethi V., Gudwani H. Spider-silk composite material for aerospace application. *Acta Astronautica*. 2022. Vol. 193. Pp 704–709. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.08.013>
9. Zaichenko N.M., Nefedov V.V. Poly (ethylene terephthalate) composite material with modified fly ash filler. *Magazine of Civil Engineering*. 2021. Vol. 101(1). Article No. 10103. <https://doi.org/10.34910/MCE.101.3>
10. Volodchenko A.N., Lesovik V.S. Silicate autoclave materials using nanosized raw materials [Silikatnye avtoklavnye materialy s ispol'zovaniem nanodispersnogo syr'ya]. *Building materials*. 2008. No 11. Pp. 42–44. (rus)
11. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Karnet Yu.N. Fractal description of significant nanoeffects in the medium of polymer composites with nanosized fillers. Aggregation, interfacial interactions, amplification [Fraktal'noe opisanie znachimykh nanoeffektov v srede polimernykh kompozitov s nanorazmernymi napolnitelyami. Agregaciya, mezhfaznye vzaimodejstviya, usilenie]. *Physical mesomechanics*. 2012. No 15. Pp. 21–34. (rus)
12. Kozlov G.V., Mirzoev R.S., Lipatov Y.S. Aggregation of Filler Particles in Polymer Composites. An Analysis within the Framework of Irreversible Aggregation Models. *Mechanics of Composite Materials*. 2022. Vol. 38. C. 169–174. <https://doi.org/10.1023/A:1014989712013>
13. Dorigato A., Dzenis Y., Pegoretti A. Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites. *Mechanics of Materials*. 2013. Vol. 61. Pp. 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.02.004>
14. Vezentsev A.I., Krivenko Yu.Yu. Hydrophobization of fine chalk [Gidrofobizaciya tonkodispersnogo mela]. *Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*. 2021. No 6. Pp. 63–70. (rus) <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-6-63-70>
15. Le P.T., Nguyen K.T. Hydrophobizing cellulose surfaces via catalyzed transesterification reaction using soybean oil and starch. *Heliyon*. 2020. Vol. 6. Is. 11. e05559. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05559>



16. Chen H., Wang R., Qian L., Ren Q., Jiang X., Zhu M. Dental Restorative Resin Composites: Modification Technologies for the Matrix/Filler Interface. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2018. Vol. 303. Is.10, 1800264. <https://doi.org/10.1002/mame.201800264>

17. Beloborodov I.I., Sukhostavets S.V. Modification of Powder Fillers in Order to Improve Operating Properties of Composite Polymer-Based Materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2004. Vol. 43. Pp. 219–222. <https://doi.org/10.1023/B:PMMC.0000042453.83818.0a>

18. Sandomierski M., Okulus Z., Voelkel A. Active diazonium-modified zeolite fillers for methacrylate-based composites. *Composite Interfaces*. 2019. Vol. 26:7. Pp. 643–657. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1526564>

19. Ikaev A.M., Mingalyov P.G., Lisichkin G.V. Chemical modification of iron oxide surface with organosilicon and organophosphorous compounds. *Colloid Journal*. 2007. Vol. 69. Pp. 741–746. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07060105>

20. Glazunova I.V., Tishchenko Yu.V., Filonenko Yu.Ya., Petukhova G.A., Gubkina M.L. Modification of natural kaolinite of the Lukoshkinsky deposit of the Lipetsk region with chlorine-containing organosilicon compounds [Modificirovanie prirodnogo kaolinita Lukoshkinskogo mestorozhdeniya Lipeckoj oblasti hlorsoderzhashchimi kremnijorganichesкими soedineniyami]. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology*. 2006. Vol. 49 Is. 11. Pp. 63–67. (rus)

21. Pat. EP 3138932 A1 Method and device for obtaining a powder from particles of tungsten or tungsten compounds with a size in the nano-, micron or submicron range; Publication EP 3138932 A1 20170308 (DE); Application; EP 15002564 A 20150901; Priority EP 15002564 A -20150901

22. Doroszkowski A. 6 - The physical chemistry of dispersion: Book chapter in *Paint and Surface Coatings*, Editors R. Lambourne, T.A. Strivens. 1999. Woodhead Publishing Limited. Pp. 198–242.

#### *Information about the authors*

**Pavlenko, Vyacheslav I.** DSc, Professor E-mail: [belpavlenko@mail.ru](mailto:belpavlenko@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Kashibadze, Vitaly V.** Postgraduate student. E-mail: [vitaliy.kashibadze@mail.ru](mailto:vitaliy.kashibadze@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Romanyuk, Dmitry S.** Postgraduate student. E-mail: [romanyuk.dmitrij.98@bk.ru](mailto:romanyuk.dmitrij.98@bk.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Sidelnikov, Roman V.** Research laboratory assistant. E-mail: [roman.sidelnikov@mail.ru](mailto:roman.sidelnikov@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Domarev, Semyon N.** Research engineer. E-mail: [domarev542@gmail.com](mailto:domarev542@gmail.com). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

*Received 11.08.2022*

#### **Для цитирования:**

Павленко В.И., Кашибадзе В.В., Романюк Д.С., Сидельников Р.В., Домарев С.Н. Исследование параметров адсорбции этилгидросилоксана на поверхности карбида вольфрама // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 11. С. 90–98. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-11-90-98

#### **For citation:**

Pavlenko V.I., Kashibadze V.V., Romanyuk D.S., Sidelnikov R.V., Domarev S.N. Investigation of the parameters of adsorption of ethylhydrosiloxane on the surface of tungsten carbide. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2022. No. 11. Pp. 90–98. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-11-90-98