

Павленко В. И., д-р техн. наук, проф.,  
Едаменко О. Д., канд. техн. наук, доц.,  
Ястребинский Р. Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,  
Тарасов Д. Г., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЙ МЕТАЛЛООЛИГОМЕРНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

kafnx@intbel.ru

Исследован комбинированный способ синтеза высокодисперсных металлоолигомерных порошков путем химического соосаждения растворов висмута в полярном апротонном растворителе посредством золь-гель процесса, протекающего с участием кремнийорганических (алкилсиликонатов) олигомеров. Насыпная плотность полученного радиационно-защитного полиалкилсиликоната висмута (ПЭСВ) составляет  $2150 \text{ кг/м}^3$ , размеры глобул  $0,15\text{--}0,30 \text{ мкм}$ , молекулярная масса 7344.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, металлоолигомер, полиалкилсиликонат висмута, радиационно-защитный наполнитель.

Использование металлических порошков в качестве наполнителей полимеров обуславливается возможностью получения композиционных материалов с заранее заданными свойствами. Однако при переработке металлонаполненных полимерных композитов традиционными методами возникают определенные трудности, связанные с неоднородностью готовых композитов ввиду значительного разброса плотности полимера и металла.

В связи с этим актуальным является создание высокодисперсных гидрофобных металлонаполнителей, совместимых с полимерами с целью создания высокоэффективных однородных радиационно-защитных полимерных композитов с заданными свойствами.

Получение высокодисперсных порошков осуществляют разными способами: гидролизом элементоорганических соединений, химическим осаждением, электрохимическим окислением металлов, осаждением паров оксидов, криохимическим способом, восстановление гидроксидов и оксидов в плазменном потоке, с помощью золь-гель процессов, и др. [1].

В работе исследован комбинированный способ синтеза высокодисперсных металлоолигомерных порошков путем химического соосаждения растворов висмута в полярном апротонном растворителе посредством золь-гель процесса, протекающего с участием кремнийорганических (алкилсиликонатов) олигомеров.

Для синтеза металлоолигомера выбран водноспиртовой раствор этилсиликоната натрия ( $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$ , где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ) и раствор пятиводного нитрата висмута в ацетоне. Этилсиликонат натрия состоит из мономерных и димерных молекул [2]. Реакция взаимодействия этилсиликоната натрия с ионами висмута в растворе полярного растворителя протекает по механизму замещения ионов натрия в силанольной группе ( $\text{Si-OH}$ ) алкилсиликоната натрия на ион висмута. На это указывает отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения ( $\nu_{\text{Si-OH}}$ ) в синтезированном полиалкилсиликонате висмута при  $965 \text{ см}^{-1}$  [3], характерной для полиалкилсиликоната натрия (рис. 1).

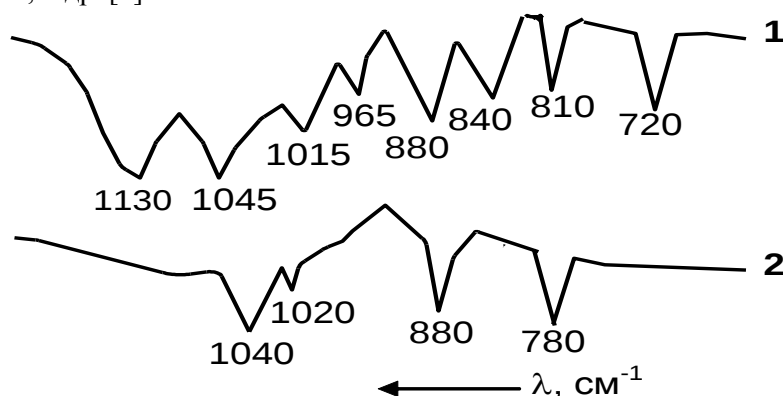
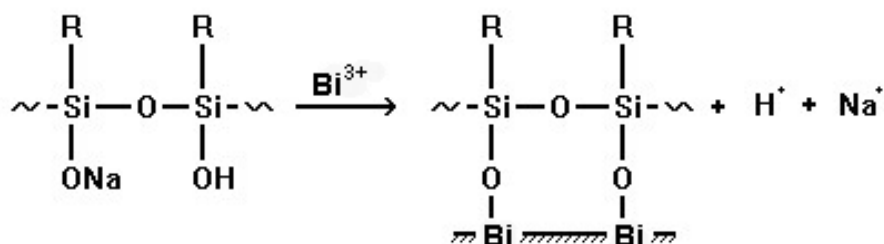


Рисунок 1. Фрагменты ИК-спектров:

1 – полиалкилсиликонат натрия; 2 – полиалкилсиликонат висмута

Активные частицы висмута могут взаимодействовать с протонизированными атомами водорода в концевых силанольных группах ал-

килсиликоната натрия с образованием химических связей (Si-O-Bi) по формуле:



Согласно данным [4], в аморфных линейных полимерах и олигомерах молекулярные цепочки располагаются приблизительно параллельно друг другу и величина межплоскостного расстояния  $d$ , соответствующая положению аморфного гало на рентгеновских дифрактограммах РФА, характеризует среднее расстояние между соседними полимерными цепями. Для полиалкилсиликонатов натрия максимум аморфного гало зафиксирован при  $d=4.1-5.2 \text{ \AA}$ .

Рентгеноструктурный анализ полиэтилсиликоната висмута (ПЭСВ) указывает на аморфно-кристаллический характер металлополимера

со средней величиной аморфного гало, равного около  $3 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об уплотнении структуры полимерных металлоолигомерных молекулярных цепочек (рис. 2).

На дифрактограммах РФА ПЭСВ зафиксированы рефлексы при 2,749; 2,688; 1,748; 1,669  $\text{\AA}$ , которые, согласно [5, 6] близки к (-Si-O-Bi-) группировкам слоистого типа металлосилоксанов. Однако определение состава минеральных фаз ПЭСВ методом РФА затруднено.

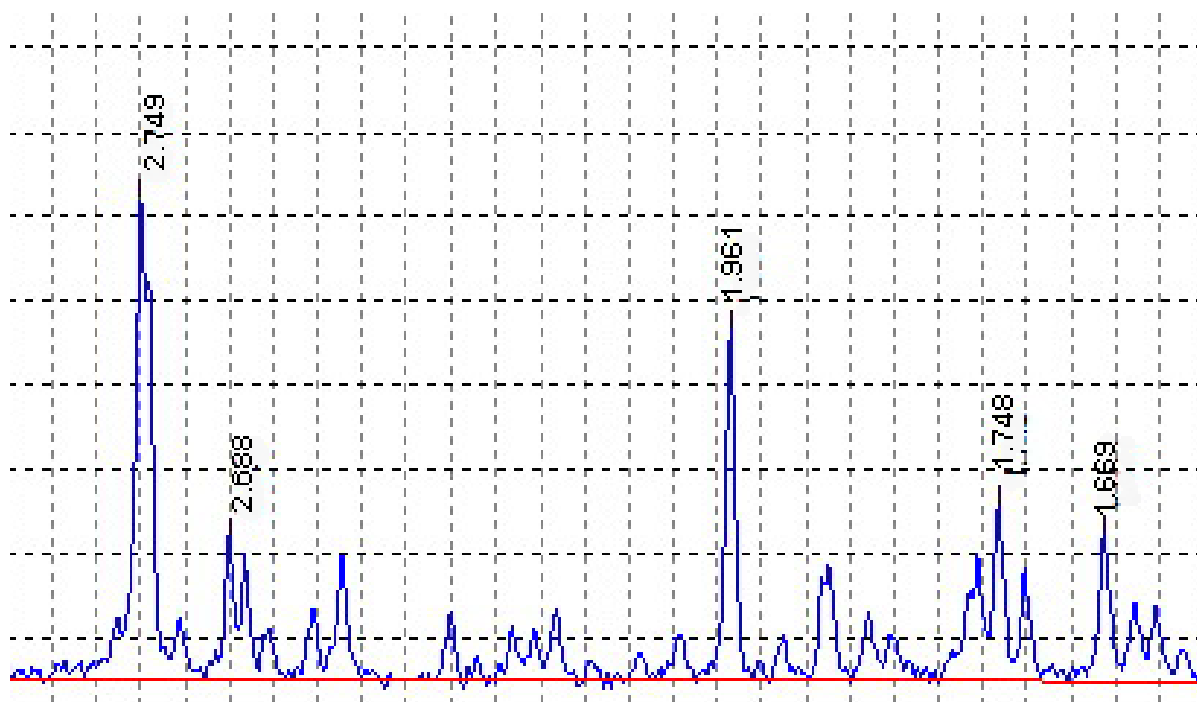


Рисунок 2. Фрагмент спектра рентгеноструктурного анализа ПЭСВ

Указанные рефлексы нельзя отнести ни к полимерной фазе, ни к кристаллической решетке оксидов и гидроксида висмута, ни к известным соединениям силикатов висмута и натрия. Возникновение этих отражений можно интерпретировать как образование новой фазы - органосиликоната висмута. В пользу этого суждения указывает факт усиления интенсивности этих

рефлексов при увеличении концентрации висмута в ПЭСВ.

На рис. 3 представлены термограммы полиалкилсиликоната натрия (ПАСН) и полиалкилсиликоната висмута (ПАСВ). Эндотермические эффекты при 463 К (ПАСН) и 490 и 523 К (ПАСВ) соответствуют процессам дегидратации компонентов, на что указывает наличие потери

массы при 523 К: для ПАСВ (0,9 %) и 1,7 % для ПАСН.

На повышенную термостабильность полиалкилсилоканата висмута по сравнению с полиалкилсиликанатом натрия, указывает и положение экзотермических эффектов на кривых ДТА (рис. 3), соответствующие [4–6] разрыву связей Si-R в олигомерах. Так, для ПАСН зафиксирован экзотермический эффект при 613 К, а для ПАСВ – при

620 и 670 К, т.е. положение экзотермического эффекта для полиалкилсиликаната висмута смещается в высокотемпературную область на 57°. Термогравиметрическое исследование показало, что значительная потеря массы ПАСН начинается при 573 К, а металлоолигомера – при 530–580 К (температурный интервал окисления).

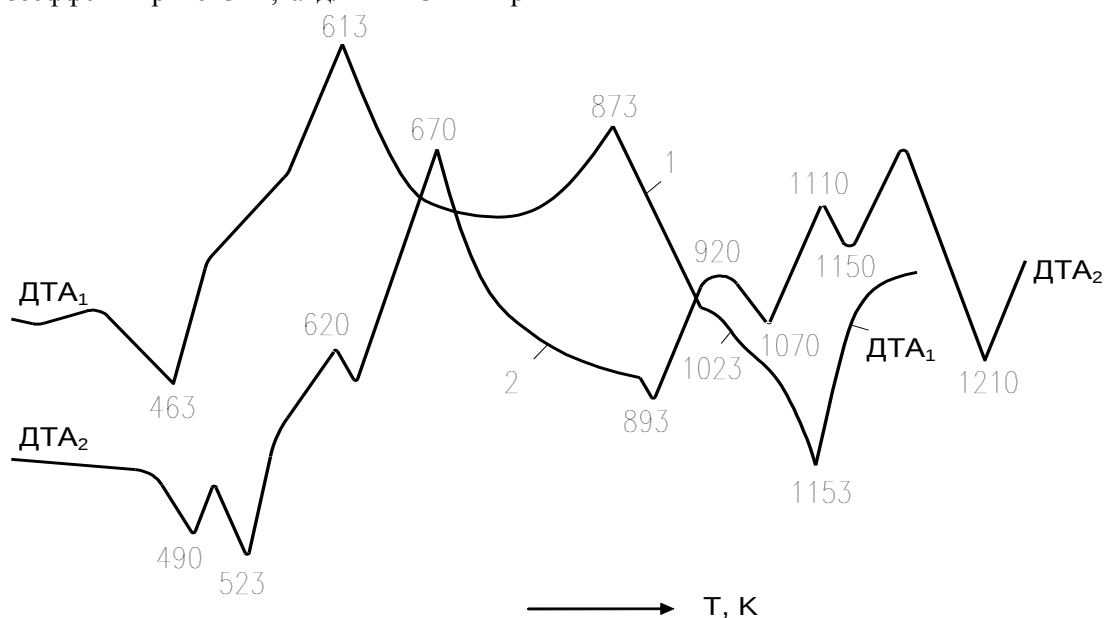


Рисунок 3. Термограммы:  
1 - полиалкилсиликанат натрия; 2 - полиалкилсиликанат висмута

Повышенная термическая устойчивость органосилоксана при введении в силосановую цепь висмута может быть связана с тем, что катионы акцепторного типа (в том числе и висмута) обладают повышенным сродством к электрону. В этом случае электронная плотность с анионного кислорода смещается преимущественно не на 3d-орбитали кремния, а на вакантные d-орбитали катиона-акцептора (висмута). Такое перераспределение электронной плотности обуславливает повышение ионности силоксановой связи (Si-O), что в конечном итоге приводит к повышению термостабильности органосилоксана.

На процесс сшивания олигомера, который интенсифицируется в присутствии висмута, указывает тот факт, что металлоолигомеры теряют растворимость в воде и органических средах (этиловый спирт, бензол, гексан и др.).

Краевой угол смачивания ПЭСВ составляет 120°, что свидетельствует о достаточно высоких гидрофобных свойствах полученного в процессе термообработки (423–453 К) полиалкилсиликаната висмута [7].

Электронно-микроскопическое исследование отвержденных пленок ПЭСВ свидетельствует о глобулярной структуре их с взаимно переплетающимися тяжами (рис. 4). Согласно [8], глобулярная структура полимеров представляет собой агломераты полимерных молекул. Анализ фотографии микроструктуры (рис. 4) синтезированного ПЭСВ показывает, что размеры глобул составляют 0,15–0,30 мкм. Столь большие размеры указывают на то, что каждая глобула, по-видимому, является агломератом сшитых олигомерных молекул с включением в них карбоната натрия и, возможно, оксида висмута, т.к. длина даже вытянутой молекулы ПЭСВ с максимальной степенью полимеризации, равной  $n=26$ , составляет около 0,008 мкм, что в 35 раз меньше найденных максимальных размеров глобул. Повышение температуры термообработки алкилсиликанатов висмута от 473 К до 573 К (время обработки 0,5 час.) приводит к тому, что размеры глобул возрастают до 0,8–1,2 мкм. По-видимому, это обусловлено сращиванием отдельных глобул в кристаллиты путем силоксанового структурирования олигомера по месту отщепления органических радикалов от атомов кремния.

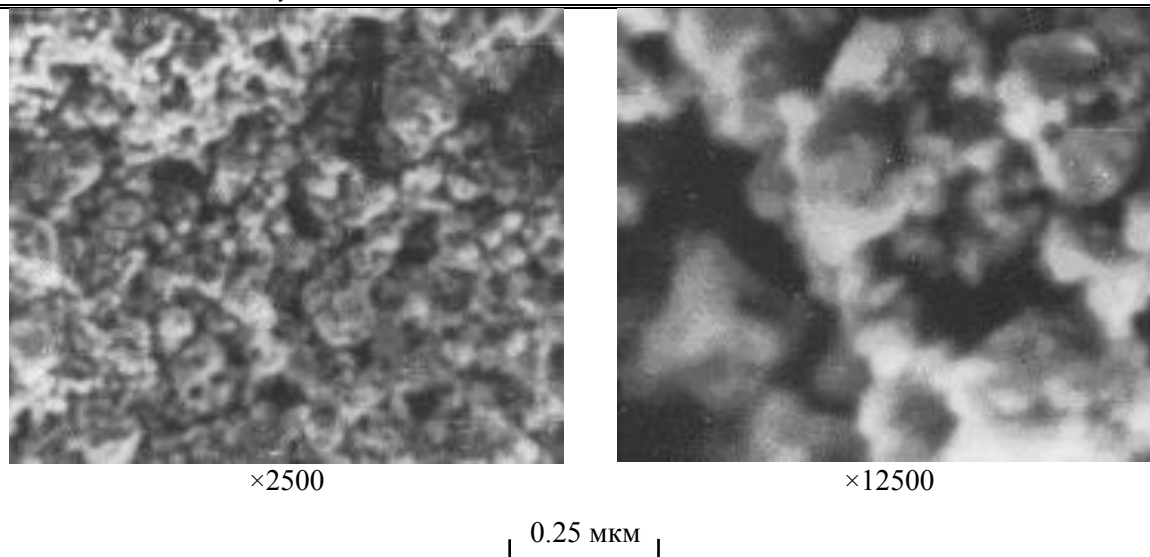


Рисунок 4. Электронные фотографии микроstructures полиэтилсиликоната висмута

Элементарный состав и молекулярная масса синтезированного металлоолигомера приведены в табл. 1. Насыпная плотность ПЭСВ со-

ставляет  $2150 \text{ кг/м}^3$ , а максимальная плотность при уплотнении достигает  $5750 \text{ кг/м}^3$ .

Таблица 1

Элементарный состав и молекулярная масса ( $\bar{M}$ ) олигомерного порошка ПЭСВ

| Олигомер | Атомный состав, % мас. |       |       |      |      | $\bar{M}$ |
|----------|------------------------|-------|-------|------|------|-----------|
|          | Si                     | Bi    | O     | H    | C    |           |
| ПЭСВ     | 9,15                   | 70,70 | 13,07 | 1,23 | 5,84 | 7344      |

Таким образом, достигнута возможность синтеза высокодисперсных гидрофобных металлоорганосилоксановых порошков, в силоксановой цепи которых содержится химически связанный висмут с высокой концентрацией атомов висмута в олигомерном объеме.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Морохов, И.Д.* Ультрадисперсные металлические среды [Текст] / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
2. *Соболевский, М.В.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов [Текст] / М.В. Соболевский. – М.: Химия, 1975. – 320 с.
3. *Чумаевский, И.А.* Колебательные спектры элементоорганических соединений IV и V групп [Текст] / И.А. Чумаевский. – М.: Наука,

1981. – 128 с.

4. *Липатов, Ю.С.* Физико-химия наполненных полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 303 с.

5. *Миркин, Л.И.* Рентгеноструктурный анализ: справочное руководство [Текст] / Л.И. Миркин – М.: Физматгиз, 1961. – 489 с.

6. *Михеев, В.И.* Рентгенографический определитель минералов [Текст] / В.И. Михеев – М.: Геология, 1987. – 487 с.

7. *Паус, К.Ф.* Гидрофобизация мела алкилсиликонатом натрия / К.Ф. Паус, В.И. Павленко, И.Е. Ильичев [Текст] // Физико-химия строительных материалов / Межвуз. сб.тр. – М.: МИСИ, 1988. – №29. – С. 15–19.

8. *Соколов, Н.Н.* Химия и практическое применение кремнийорганических соединений [Текст] / Н.Н. Соколов – Л.:ЦБТИ, 1988. – 145 с.