

UDC 623-4

Author: PAVLENKO Vyacheslav Ivanovich, Doctor of Engineering, Professor, Honored Inventor of the Russian Federation, Director of Institute of Chemical Technology, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Kostyukova str., 46, Belgorod, Russia, 308012, e-mail: belpavlenko@mail.ru;

Author: CHERKASHINA Natalia Igorevna, PhD in Engineering, Associate Professor, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Kostyukova str., 46, Belgorod, Russia, 308012, e-mail: natalipv13@mail.ru;

Author: PAVLENKO Zoya Vladimirovna, PhD in Engineering, Associate Professor, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Kostyukova str., 46, Belgorod, Russia, 308012, e-mail: natalipv13@mail.ru

SYNTHESIS OF NANODISPERSED FILLER FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS OF THERMOSTATIC PURPOSE

EXTENDED ABSTRACT:

The paper presents data on the synthesis of nanosized filler for nonpolar polymer matrix. Aqueous solution of sodium methylsiliconate with empirical formula $\text{CH}_3\text{-Si(OH)}_2\text{ONa}$ was used as the base component for the synthesis of nanosized filler.

The production process of filler consists of several stages, these are the main ones: synthesizing of gel that was obtained in gel formation from sol colloidal solution – transformation of free-dispersed system (sol) into connected-dispersed one; gel precipitation by centrifugation and washing from ion Na^+ ; gel drying at temperature of 100°C to obtain a powder filler; dispersion in the mill to the particle size of 0,1–1 microns.

To destroy globules and diminish particle size to nanoscale level the obtained material was exposed to dispersion in planetary mill with further sonication (22 Hz).

To study the obtained filler X-ray, differential thermal and microscopic methods have been used. For quantification of colloidal component (nanoparticles) in the suspension the centrifugation method was used at high speeds. It has been determined that the content of nanoparticles (up to 200 nm) in the obtained substance is about 10%. Damping edge angle of the obtained material is $110\text{--}120^\circ$, that shows high hydrophobic properties of the synthesized powder.



The obtained material possesses high dispersiveness, hydrophobicity and silicone frame resistant to the temperature range up to 531°C (there are no significant chemical transformations except dealkylation and dehydration reactions). Thermal degradation of the synthesized filler distinctly observed at the temperature more than 531°C.

Key words: nanodispersed filler, a nonpolar matrix, hydrophobicity.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Synthesis of nanodispersed filler for polymer composite materials of thermostatic purpose</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no.5, pp. 158-174.DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Pavlenko Z.V.</a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2016" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2016</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="natalipv13@mail.ru" rel="cc:morePermissions">natalipv13@mail.ru</a>.
```

References:

1. Gusev B.V., Falikman V.R., Leistner S. et al. Industrial technological research «Development of Russian market of nanotechnological products in construction until 2020». Part 1. Analysis of the world market. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2013, Vol. 5, no. 1, pp. 6–17.
2. Gusev B.V., Falikman V.R., Leistner S. et al. Industrial technological research «Development of Russian market of nanotechnological products in construction until 2020». Part 2. Analysis of the world market. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2013, Vol. 5, no. 2, pp. 6–20.
3. Gusev B.V., Falikman V.R., Leistner S. et al. Industrial technological research «Development of Russian market of nanotechnological products in construction until 2020». Part 3. Analysis of the russian market. Analysis of the world market. 2013, Vol. 5, no. 3, pp. 6–19.



4. *Shevchuk S.A., Smaylovskaya M.S.* Mineral-polimernyj kompozit dlja stankostroe-nija [The mineral-polymer composite for the machine tool]. *Glavnyj mehanik [Chief Mechanic]*. 2012, No 8. pp. 47–49. (In Russian).
5. *Mikhailova A.M., Kolokolova E.V., Lapshov R.V., Toporov D.V., Hoffman V.G.* Po-limernyj kompozit na osnove geteropolikislot dlja vodorodnoj jenergetiki [The polymer composite based on heteropolyacids for hydrogen energy]. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal Al'ternativnaja jenergetika i jekologija [International Journal of Alternative Energy and Ecology]*. 2006. No 6. pp. 60–61. (In Russian).
6. *Burunkova J.E., Denisjuk I.Y., Aref'eva N.N., Litvin A.P., Minozhenko O.A.* Polim-ernyj jelektroopticheskiy kompozit na baze dispersnogo krasnogo i ego proizvodnyh dlja primenenija v fotonike [Polymer-based composite electro disperse red and its derivatives for use in the photonics]. *Opticheskiy zhurnal [Journal of Optics]*. 2010, Vol. 77. No 10. pp. 65–71. (In Russian).
7. *Alexandrov A.I., Alexandrov I.A., Zezin S.B., Degtyarev E.N., Dubinsky A.A., Abramchuk S.S., Prokofiev A.I.* Radiochastotnoe sverhizluchenie pri reologicheskom vzryve polimernogo kompozita, soderzhashhego paramagnitnye komplek-sy kobal'ta [The wireless super-radiance at rheological explosion polymer composite containing paramagnetic cobalt complexes]. *Himicheskaja fizika [Chemical Physics]*. 2016, Vol. 35. No 2. pp. 78–85. (In Russian).
8. *Vlasov A.M.* Modelirovanie termostimulirovannoj poteri massy polimernogo kom-pozita v vakuume [Modeling of thermally losing weight polymer composite in a vacuum]. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij [International Journal of Applied and Basic Research]*. 2016. No 7-2. pp. 169–174. (In Russian).
9. *Ogrel L.Y., Strokova V.V., Yaho Lee, Baodi Zang.* Nasledovanie polimernymi kom-pozitami struktur nanorazmernih neorganicheskikh napolnitelej [Inheritance polymer composite structures of nanoscale inorganic fillers]. *Stroitel'nye mate-rialy [Building materials]*. 2009. No 9. pp. 75–77. (In Russian).
10. *Koshcheev A.P., Gorokhov P.V., Perov A.A., Hatipov S.A.* Termodestrukcija po-limernogo kompozita na osnove politetraforjetilena i detonacionnyh nanoalm-azov [Thermal degradation of the polymer composite based on polytetrafluoro-ethylene and detonation nanodiamonds]. *Fiziko-himicheskie aspekty izuchenija klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physico-chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*. 2014. No 6. pp. 202–207. (In Russian).
11. *Smirnov A.V.* Vlijanie srednego razmera chastic i sodержanija napolnitelja na akusticheskie svojstva metall-polimernogo kompozita [Effect of average particle



- size and filler content on the acoustic properties of the metal-polymer composite]. Put' nauki [The way of science]. 2015. No11 (21). pp. 60–62. (In Russian).
12. *Avdeychik S.V., Struk V.A., Sorokin V.G., Antonov A.S.* Osobennosti realizacii nanorazmernosti v kompozitah na osnove polimernoj matricy [Features of the nanodimension in composites based on polymer matrix]. Nanomaterialy i nanostruktury – XXI vek [Nanomaterials and Nanostructures – XXI century]. 2016. Vol. 7. No 2. pp. 37–45. (In Russian).
 13. *Glazkov S.S.* Model' termodinamicheskoy sovmestivosti napolnitelja i polimernoj matricy v kompozite [Model of thermodynamic compatibility of the filler and polymer matrix composite]. Zhurnal prikladnoj himii [Journal of Applied Chemistry]. 2007. Vol. 80. No 9. pp. 1562–1567. (In Russian).
 14. *Issouпов V., Startsev O.V., Paillous A. et al.* Proc. of the 8th Int. Symp. On Materials in a Space Environment / 5th Int. Conf. on Protection of Materials and Structures From the LEO Space Environment. Arcachon, France, 2000. P. 1–9. (In Russian).
 15. *Jemanujel' N.M., Buchachenko A.L.* Himicheskaja fizika starenija polimerov [Chemical physics of polymers of aging]. Moscow, Science, 1984. 342 p. (In Russian).
 16. *Zaikov G.E.* Destrukcija i stabilizacija polimerov [Degradation and stabilization of polymers]. Moscow, MITHT im. M.V. Lomonosova, 1993. 248 p. (In Russian).
 17. *Ivanov V.A., Golov K.S., Misovec Ju.V.* Obosnovanie radiacionno-zashhitnyh napolnitelej kompozicionnyh materialov na osnove fosfogipsovogo vjashushhego [Justification radiation-protective filler composite materials based binder Phosphogypsum]. Eastern European advanced technology magazine. 2012. No 5 (60), Vol. 6. P. 55–59. (In Russian).
 18. *Zubova N.G.* Regulirovanie svojstv polimernyh kompozicionnyh materialov na osnove uglerodnyh volokon [Regulation of properties of polymeric composite materials based on carbon fibers]. Young scientist. 2015. No 24.1. pp. 29–30. (In Russian).
 19. *Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Yastrebinskaya A.V., Matyukhin P.V., Kuprieva O.V.* Using the high-dispersity [alpha]-Al₂O₃ as a filler for polymer matrices, resistant against the atomic oxygen. World Applied Sciences Journal. 2013. Vol. 25. No 12. pp. 1740–1746.
 20. *Cherkashina N.I., Karnauhov A.A., Burkov A.V., Suhoroslova V.V.* Sintez vysokodispersnogo gidrofobnogo napolnitelja dlja polimernyh matric [Synthesis of highly hydrophobic filler for polymeric matrices]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2013. No 6. P. 156–159. (In Russian).



21. *Sigaev A.P.* Primenenie zol'-gel'-tehnologii dlja sozdaniya poluprovodnikovoj struktury fotoelektricheskogo preobrazovatelja jenergii [The use of sol-gel technology to create a semiconductor structure of the photoelectric energy converter]. Young scientist. 2014. No 21. P. 231–234. (In Russian).
22. *Ivanov L.A., Muminova S.R.* New technical solutions in the field of nanotechnologies. Part 1. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 2, pp. 52–70.
23. *Falikman V., Weiner A.* New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and research. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 18–28.
24. *Falikman V., Weiner A.* The photocatalytic cement composites containing meso-porous nanoparticles of dioxide of a titanium Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 1, pp. 14–26.
25. *Pivinskij E.Ju., Suzdal'cev E.I.* Kvarcevaja keramika i ognepory. Tom I Teoreticheskie osnovy i tehnologicheskie process [Quartz ceramics and refractories. Volume I The theoretical basis and technological processes]. Moscow. Heating energy, 2008. 326 p. (In Russian).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Pavlenko Z.V. Synthesis of nanodispersed filler for polymer composite materials of thermostatic purpose. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no.5, pp. 158–174. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174). (In Russian).

Contact information

e-mail: natalipv13@mail.ru
Ph.: (4722) 55-16-62



УДК 623-4

Автор: ПАВЛЕНКО Вячеслав Иванович, доктор технических наук, профессор, заслуженный изобретатель РФ, директор Химико-технологического института, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»; ул. Костюкова, 46, г. Белгород, Россия, 308012, e-mail: belpavlenko@mail.ru;

Автор: ЧЕРКАШИНА Наталья Игоревна, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»; ул. Костюкова, 46, г. Белгород, Россия, 308012, e-mail: natalipv13@mail.ru;

Автор: ПАВЛЕНКО Зоя Владимировна, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»; ул. Костюкова, 46, г. Белгород, Россия, 308012, e-mail: natalipv13@mail.ru

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

В работе представлены данные по синтезу нанодисперсного наполнителя для неполярных полимерных матриц. В качестве исходного компонента для синтеза нанодисперсного наполнителя в работе использовали водный раствор метилсиликоната натрия, эмпирическая формула $\text{CH}_3\text{-Si(OH)}_2\text{ONa}$.

Процесс получения наполнителя состоял из нескольких стадий, основными из которых являются: синтезирование геля, получаемого в результате гелеобразования из золь коллоидного раствора – образование геля – превращение свободнодисперсной системы (золя) в связнодисперсную; осаждение геля методом центрифугирования и промывка от ионов Na^+ ; высушивание геля при температуре 100°C с целью получения порошкообразного наполнителя; диспергирование в мельнице до размера частиц $0,1\text{--}1$ мкм.

Для разрушения глобул и уменьшения размера частиц до наноуровня полученное вещество подвергали диспергированию в планетарной мельнице и дальнейшему ультразвуковому воздействию (22 Гц).

При исследовании полученного наполнителя использованы рентгенографический, дифференциально-термический и микроскопический методы ис-



следования. Для количественного определения коллоидного компонента (наночастиц) в исследуемой суспензии использовали метод центрифугирования на больших оборотах. Определено, что содержание наноразмерных частиц (до 200 нм) в полученном веществе – около 10%. Краевой угол смачивания полученного материала составляет 110–120°, что свидетельствует о высоких гидрофобных свойствах синтезированного порошка.

Полученный материал обладает высокой дисперсностью, гидрофобностью и устойчивостью кремнийорганического каркаса в температурном интервале до 531°C (отсутствие значимых химических превращений, за исключением реакции дегидрирования и деалкилирования). Термодеструкция синтезированного наполнителя заметно проявляется при температуре более 531°C.

Ключевые слова: нанодисперсный, наполнитель, неполярная матрица, гидрофобность.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174

МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАННЫХ СТАТЬИ (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Синтез нанодисперсного наполнителя для полимерных композиционных материалов терморегулирующего назначения </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 5. – С. 158–174. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Павленко В.И., Черкашина Н.И., Павленко З.В. </a>, публикуется на условиях <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2016/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="natalipv13@mail.ru" rel="cc:morePermissions">natalipv13@mail.ru</a>.
```

Современная промышленность постоянно ставит перед собой все новые более сложные задачи, для решения которых необходимо использование новых материалов, в том числе и нанотехнологических продуктов в строительной отрасли [1–3]. Полимерные материалы не исключение, поэтому в настоящее время активно ведутся разработки материалов из полимеров и их композитов для использования в строительстве, атомной и космической промышленности [4–8]. Разработанные в последние десятилетия полимерные композиты обладают улучшенным



комплексом свойств, позволяющим им заменять такие дорогостоящие конструкционные материалы, как сталь, алюминий, титан и др. [9–13].

Полимерные композиты, используемые для космической промышленности, должны обладать повышенной пластичностью, тепловой и удельной конструкционной прочностью, коррозионной стойкостью, а также уменьшенной массой по сравнению с традиционно применяемыми металлическими материалами [14]. Данные свойства должны обеспечить эксплуатацию материала в тех условиях, которые часто сопутствуют радиации, таких как вакуум, агрессивные среды, разные температуры. Однако полимеры при эксплуатации в режиме повышенного радиационного излучения подвержены значительной деструкции [15–16]. Эти структурные изменения могут быть предотвращены путем армирования полимера наноразмерными радиационно-поглощающими наполнителями [17].

Многообразие полимерных и упрочняющих материалов позволяет направленно регулировать прочность, жесткость, уровень рабочих температур, радиационно-защитные и другие свойства путем подбора состава, изменения соотношения компонентов и микро- и наноструктуры композита [18].

В данной работе представлены данные по синтезу нанодисперсного наполнителя для полимерных композиционных материалов терморегулирующего назначения, которые могут найти свое применение в авиационно-космическом материаловедении. Используемые в настоящее время полимеры для данных целей не обладают высокой стойкостью к солнечному излучению в космосе и малоустойчивы к воздействию набегающего потока атомарного кислорода на низких орбитах [19]. Поэтому необходимо использовать наполнители, обладающие высокой УФ-стойкостью и способные противостоять набегающему потоку кислорода в космосе. Такие наполнители могут быть получены на основе материалов, содержащих кремнийорганические соединения [20].

Синтез наполнителя для полимерных матриц осуществлялся по золь-гель технологии. Эта технология обладает важными отличительными особенностями: возможностью создания структур с ультрадисперсной фазой, что повышает площадь взаимодействия с полимерной матрицей, однородным распределением компонентов по всему объёму, способностью контролировать поверхность на стадии её получения, а также простотой в реализации [21]. Применение данно-



го метода позволяет получать вещества, размер которых находится в нанодиапазоне, а по своим свойствам они значительно превосходят традиционно-используемые материалы по многим параметрам. Применение нанотехнологических приемов в строительном материаловедении позволяет значительно улучшать свойства материалов, что расширяет диапазон использования [22–24].

В качестве исходного компонента для синтеза нанодисперсного наполнителя в работе использовали водный раствор метилсиликоната натрия, эмпирическая формула $\text{CH}_3\text{-Si(OH)}_2\text{ONa}$. Технические характеристики метилсиликоната натрия представлены в табл. 1.

Таблица 1

Технические характеристики метилсиликоната натрия

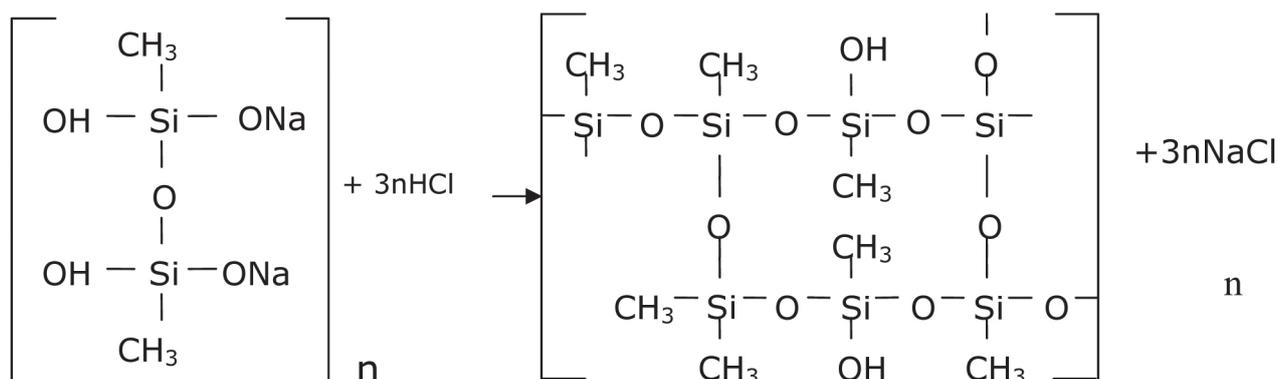
| № п/п | Показатель | Значение |
|-------|---|---|
| 1 | Внешний вид | Жидкость от бесцветного до темно-коричневого цвета, допускается наличие мелкодисперсного осадка и механических примесей |
| 2 | Массовая доля сухого остатка, %, не менее | 25 |
| 3 | Плотность при температуре 20°C, г/см ³ | 1,15–1,40 |
| 4 | Массовая щелочи (в пересчете на %) | 10–25 |
| 5 | Массовая доля кремний, %, не менее | 5 |
| 6 | Гидрофобизирующая способность, ч, не менее | 8 |
| 7 | Размер мономерных и димерных молекул, нм | 10–20 |

Процесс получения наполнителя состоит из нескольких стадий, основными из которых являются:

1) Синтезирование геля, получаемого в результате гелеобразования из золь коллоидного раствора. Образование геля – превращение свободнодисперсной системы (золя) в связнодисперсную. Образованию геля предшествует повышение вязкости системы. Продукты гидролиза (вода, гидроксид натрия (NaOH) остаются в трехмерной пространственной структуре геля).



Для получения геля к раствору метилсиликоната натрия добавля-
ют соляную кислоту в стехиометрическом соотношении 1:3. Предпола-
гается, что синтез идет по следующей схеме:



Кинетика перехода коллоидного раствора в гель и, соответствен-
но, характеристики получаемых полупродуктов и порошков зависят от
ряда факторов: значение pH, концентраций реагентов, продолжитель-
ности синтеза геля, температуры. По полученным данным оптималь-
ным значением pH коллоидного раствора выбрано 4.

2) Осаждение геля методом центрифугирования и промывка от ио-
нов Na^+ .

Осажденный силоксановый наполнитель (ксерогель метилполиси-
локсана) отделяют от раствора с использованием центрифуги ОПН-3.02
с частотой вращения до 3000 мин^{-1} . В центрифугу одновременно загру-
жают 10 пробиркодержателей для ускорения процесса. Затем получен-
ную твердую фазу декантируют дистиллированной водой от щелочи и по-
вторяют данный процесс центрифугирования с дальнейшей декантацией
до тех пор, пока значение pH не будет около 6,9–7,1 (нейтральная среда).

Для количественного определения коллоидного компонента (нано-
частиц) в исследуемой суспензии использовали метод центрифугирова-
ния на больших оборотах. Согласно [25] для отделения частиц кремне-
зема размером менее 30 нм от остальной части твердой фазы суспензий
требуется ультрацентрифугирование с частотой вращения ротора не
менее 10000 об./мин. В работе для выделения коллоидного компо-
нента использовалась ультрацентрифуга с частотой вращения ротора
18 000 об./мин при продолжительности 15 мин (исследования прово-
дились в МГУ им. М.В. Ломоносова). Отделяемую центрифугированием



проб дисперсионную среду геля подвергали сушке в тиглях при 100–110°C до постоянной массы и таким образом определяли содержание твердого (коллоидного) компонента в фугате. Определено, что содержание наноразмерных частиц (до 200 нм) в полученном веществе – около 10%. Гистограмма распределения наночастиц в исследуемой суспензии представлена на рис. 1. Таким образом, можно утверждать, что полученный наполнитель имеет нанодисперсный размер.

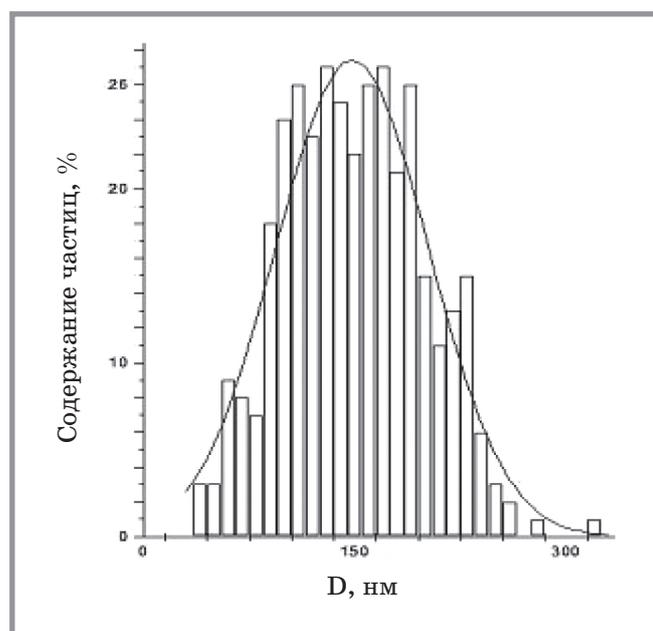


Рис. 1. Гистограмма распределения наночастиц в исследуемой суспензии

3) Высушивание геля при температуре 100°C с целью получения порошкообразного наполнителя – ксерогеля метилполисилоксана (МПС).

Высушивание геля осуществляли в вакууме ($p = 0,1$ атм.) при 100°C в течение не менее 3 часов. Микроскопическое исследование полученного порошка свидетельствует о глобулярной структуре полученного вещества, размеры глобул составляют 1–3 мкм, что говорит о высокодисперсности полученного вещества.

Для разрушения глобул и уменьшения размера частиц до наноразмера полученное вещество подвергали диспергированию в планетарной мельнице и дальнейшему ультразвуковому воздействию (22 Гц).

4) Диспергирование в мельнице до размера частиц 0,1–1 мкм. Ультразвуковая обработка при частоте 22 Гц.



Для хорошей совместимости наполнителя с неполярной полимерной матрицей необходима гидрофобная поверхность наполнителя. Поэтому представлялся научный интерес по изучению гидрофобности свойств полученного вещества.

Основной характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности любого наполнителя является краевой угол смачивания α или $\theta - \cos \alpha$. Он определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом α всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз: твердой фазы (исследуемого модифицированного наполнителя), жидкости (дистиллированная вода) и газа (воздух). При $\alpha > 90^\circ$ поверхность материала обладает гидрофобными свойствами.

Краевой угол смачивания полученного МПС составляет $110\text{--}120^\circ$, что свидетельствует о высоких гидрофобных свойствах синтезированного порошка.

При исследовании полученного высокодисперсного гидрофобного наполнителя использованы рентгенографический, дифференциально-термический и микроскопический методы исследования.

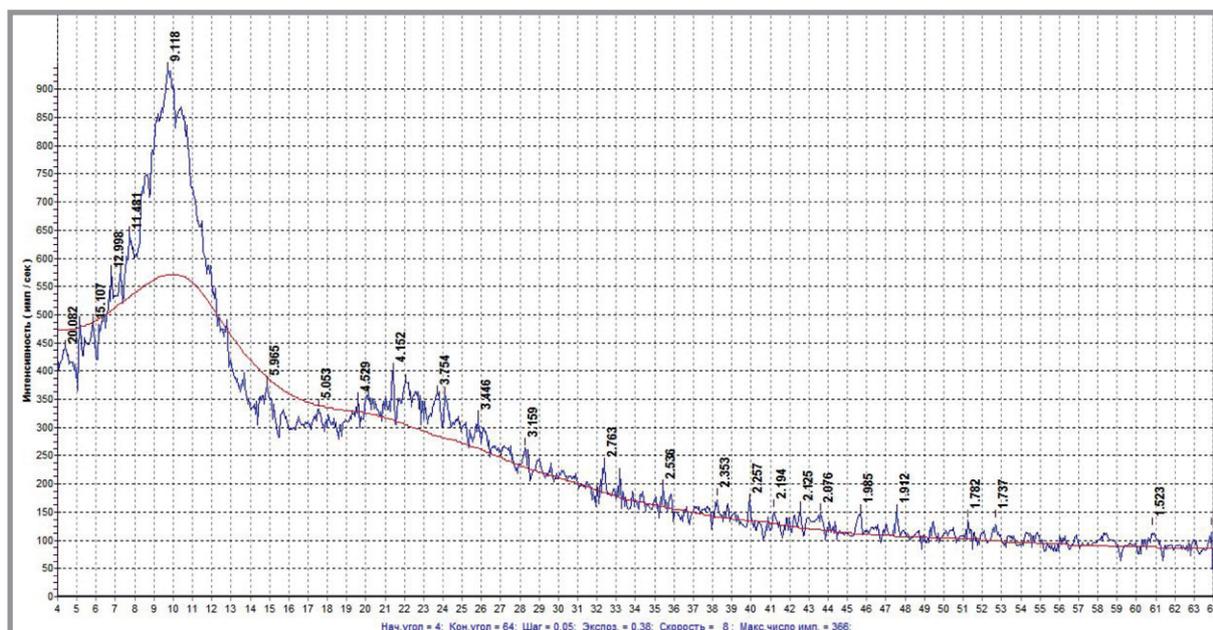


Рис. 2. Рентгенограмма синтезированного вещества

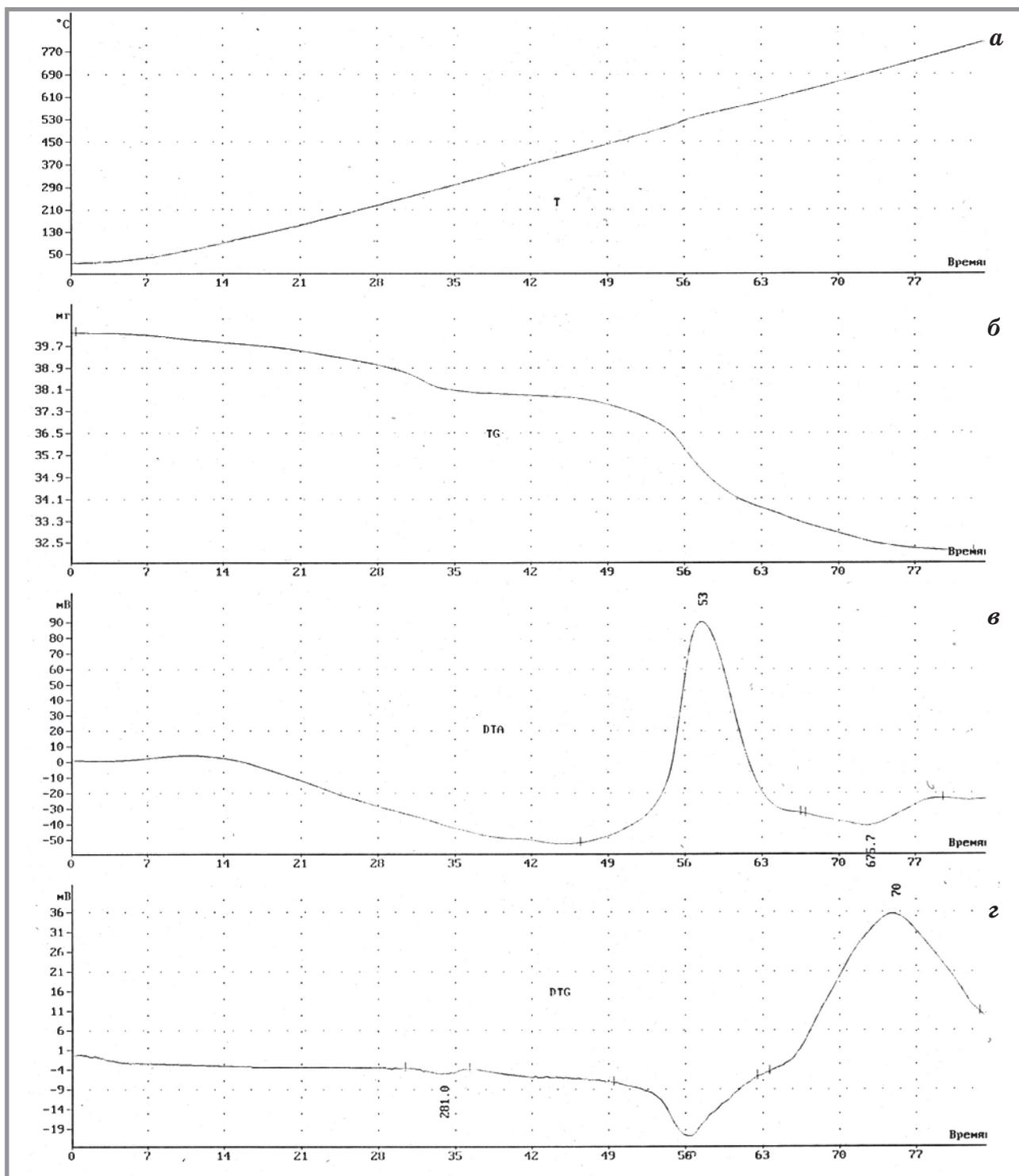


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа МПС:
 а – изменение температуры (кривая Т); б – изменение массы (кривая TG);
 в – изменение энтальпии (кривая DTA);
 г – скорость изменения массы (кривая DTG)

Рентгенограмму записывали в широком интервале углов дифракции 2θ от 4° до 64° с шагом $0,05^\circ$. Рентгеноструктурный анализ порошка указывает на аморфно-кристаллический характер вещества со средней величиной аморфного гало около 9 \AA (рис. 2).

Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 3 (а–г). МПС нагревали до 750°C в течение 75 мин.

Кривая потери массы от температуры (кривая TG, рис. 3 б) имеет наклонный характер до 33 мин, затем наблюдается горизонтальный участок до 54 мин, а затем наблюдается резкое снижение. Потеря массы МПС до 281°C 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_3- , C_2H_5-).

Пик на кривой DTG и DTA при 531°C определяет истинную температуру химического превращения МПС. Это говорит об устойчивости кремнийорганического каркаса в температурном интервале до 531°C и отсутствии значимых химических превращений (за исключением реакции дегидрирования и деалкилирования). Термодеструкция синтезированного МПС заметно проявляется при температуре более 531°C . После этой температуры идет нарастание массы (рис. 3 в) образца в результате окисления продуктов деструкции материала. Нарастание массы объясняется образованием кристаллического оксида кремния ($\alpha\text{-SiO}_2$), образованного в результате термодеструкции силоксановой цепи, а также силикатных и карбонатных структур.

Заключение

Таким образом, установлена возможность получения нанодисперсного наполнителя для полимерных неполярных матриц на основе метилсиликоната натрия. Определено, что содержание наноразмерных частиц (до 200 нм) в полученном веществе – около 10%. Полученный материал обладает высокой дисперсностью, гидрофобностью (краевой угол смачивания до 120°) и устойчивостью кремнийорганического каркаса в температурном интервале до 531°C .

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



УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Павленко В.И., Черкашина Н.И., Павленко З.В. Синтез нанодисперсного наполнителя для полимерных композиционных материалов терморегулирующего назначения // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 5. – С. 158–174. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Pavlenko Z.V. Synthesis of nanodispersed filler for polymer composite materials of thermostatic purpose. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no. 5, pp. 158–174. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-158-174. (In Russian).

Библиографический список:

1. *Гусев Б.В., Фаликман В.Р., Лайстнер Ш. и др.* Отраслевое технологическое исследование «Развитие российского рынка нанотехнологических продуктов в строительной отрасли до 2020 года» // Нанотехнологии в строительстве. – 2013. – Том 5, № 1. – С. 6–17.
2. *Гусев Б.В., Фаликман В.Р., Лайстнер Ш. и др.* Отраслевое технологическое исследование «Развитие российского рынка нанотехнологических продуктов в строительной отрасли до 2020 года». Часть 2. Анализ мирового рынка // Нанотехнологии в строительстве. – 2013. – Том 5, № 2. – С. 6–20.
3. *Гусев Б.В., Фаликман В.Р., Лайстнер Ш. и др.* Отраслевое технологическое исследование «Развитие российского рынка нанотехнологических продуктов в строительной отрасли до 2020 года». Часть 3. Анализ российского рынка // Нанотехнологии в строительстве. – 2013. – Том 5, № 3. – С. 6–19.
4. *Шевчук С.А., Смайловская М.С.* Минерал-полимерный композит для станкостроения // Главный механик. – 2012. – № 8. – С. 47–49.
5. *Михайлова А.М., Колоколова Е.В., Лапшов Р.В., Топоров Д.В., Гоффман В.Г.* Полимерный композит на основе гетерополикислот для водородной энергетики



- ки // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 6. – С. 60–61.
6. Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю., Арефьева Н.Н., Литвин А.П., Миноженко О.А. Полимерный электрооптический композит на базе дисперсного красного и его производных для применения в фотонике // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77, № 10. – С. 65–71.
 7. Александров А.И., Александров И.А., Зезин С.Б., Дегтярев Е.Н., Дубинский А.А., Абрамчук С.С., Прокофьев А.И. Радиочастотное сверхизлучение при реологическом взрыве полимерного композита, содержащего парамагнитные комплексы кобальта // Химическая физика. – 2016. – Т. 35, № 2. – С. 78–85.
 8. Власова А.М. Моделирование термостимулированной потери массы полимерного композита в вакууме // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 7–2. – С. 169–174.
 9. Огрель Л.Ю., Строкова В.В., Яхо Ли, Баоде Занг. Наследование полимерными композитами структур наноразмерных неорганических наполнителей // Строительные материалы. – 2009. – № 9. – С. 75–77.
 10. Коцеев А.П., Горохов П.В., Перов А.А., Хатинов С.А. Термодеструкция полимерного композита на основе политетрафторэтилена и детонационных нанодIAMAZONОВ // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – № 6. – С. 202–207.
 11. Смирнов А.В. Влияние среднего размера частиц и содержания наполнителя на акустические свойства металл-полимерного композита // Путь науки. – 2015. – № 11 (21). – С. 60–62.
 12. Авдейчик С.В., Струк В.А., Сорокин В.Г., Антонов А.С. Особенности реализации наноразмерности в композитах на основе полимерной матрицы // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2016. – Т. 7, № 2. – С. 37–45.
 13. Глазков С.С. Модель термодинамической совместимости наполнителя и полимерной матрицы в композите // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 9. – С. 1562–1567.
 14. Issouпов V., Startsev O.V., Paillous A. et al. // Proc. of the 8th Int. Symp. On Materials in a Space Environment / 5th Int. Conf. on Protection of Materials and Structures From the LEO Space Environment. Arcachon, France, 2000. P. 1–9.
 15. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
 16. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров. – М.: Изд. МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993. – 248 с.



17. *Иванов В.А., Голов К.С., Мисовец Ю.В.* Обоснование радиационно-защитных наполнителей композиционных материалов на основе фосфогипсового вяжущего // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Вып. № 5 (60), Т. 6. – С. 55–59.
18. *Зубова Н.Г.* Регулирование свойств полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон // Молодой ученый. – 2015. – № 24.1. – С. 29–30.
19. *Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Yastrebinskaya A.V., Matyukhin P.V., Kuprieva O.V.* Using the high-dispersity [alpha]-Al₂O₃ as a filler for polymer matrices, resistant against the atomic oxygen // World Applied Sciences Journal. – 2013. – Т. 25. № 12. – С. 1740-1746.
20. *Черкашина Н.И., Карнаухов А.А., Бурков А.В., Сухорослова В.В.* Синтез высокодисперсного гидрофобного наполнителя для полимерных матриц // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 156–159.
21. *Сигаев А.П.* Применение золь-гель-технологии для создания полупроводниковой структуры фотоэлектрического преобразователя энергии // Молодой ученый. – 2014. – № 21. – С. 231–234.
22. *Иванов Л.А., Муминова С.Р.* Новые технические решения в области нанотехнологий. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 2. – С. 52–70. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-2-52-70](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-2-52-70). (In Russian).
23. *Фаликман В.Р., Вайнер А.Я.* Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 1. – С. 18–28. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-7-1-18-28](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-7-1-18-28). (In Russian).
24. *Фаликман В.Р., Вайнер А.Я.* Фотокаталитические цементные композиции, содержащие мезо-пористые наночастицы диоксида титана // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 1. – С. 14–26. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-6-1-14-26](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-6-1-14-26). (In Russian).
25. *Пивинский Е.Ю., Суздальцев Е.И.* Кварцевая керамика и огнеупоры. Том I. Теоретические основы и технологические процессы. – М.: Теплоэнергетик, 2008. – 326 с.

Контакты**e-mail: natalipv13@mail.ru
Тел.: (4722) 55-16-62**