

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 677.027.622.13+678.7

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕХАНОАКТИВИРУЕМЫХ ГИДРОЗОЛЯХ
КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ОЛИГОАКРИЛАТОВ**

© 2020 г. С. В. Алеева^{a,*}, С. А. Кокшаров^{a,b}, Н. Л. Корнилова^{b,**}, А. Е. Горелова^{b,c***}

^aРоссийская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

^bИвановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

^cООО “ИИТ Консалтинг”, Иваново, Россия

*e-mail: sva@isc-ras.ru

**e-mail: nkorn@mail.ru

***e-mail: gorelovaann@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Получены инфракрасные спектры дисперсной фазы исходных и механоактивированных гидрозолей коллоидного диоксида кремния и бинарных систем с олигоакрилатной дисперсией (10 мас. %). Проанализированы изменения полос поглощения, характеризующих состояние функциональных группировок исследуемых веществ. Сделан вывод о протекании взаимодействий по механизму физической адсорбции с кремнеземом, подвергнутому ультразвуковому диспергированию. Установлено, что роторно-пульсационная обработка гидрозоля диоксида кремния вызывает разрыв силосканоновых связей, сопровождающийся ростом содержания силанольных групп; механоактивация бинарной системы обеспечивает протекание хемосорбционных процессов с образованием нового типа связей Si–O–C и Si–C.

Ключевые слова: диоксид кремния, акрилатная дисперсия, взаимодействие, механоактивация

DOI: 10.31857/S0044453720060035

Переход на цифровые технологии проектирования конструкции изделий и их динамического поведения ориентирован на кардинальное сокращение стоимости и продолжительности создания продукции с учетом свойств используемых материалов и на освоение методов оперативного изменения их характеристик под требования разрабатываемых конструкций [1, 2]. Широкие возможности для регулирования структуры и механических свойств композиционных материалов обеспечивают методы специфической организации и молекулярного дизайна межфазного слоя полимерного связующего. Одно из перспективных направлений – формирование разветвленной структуры межфазного слоя с применением современных достижений в области синтеза полимеров сложной пространственной архитектуры [3].

Представляет интерес получение привитых сополимеров в виде полимерных щеток и гребнеобразных полимеров, у которых к основной цепи присоединены многочисленные боковые радикалы. Взаимодействие ответвлений между собой определяет уровень жесткости макромолекул [4]. Усиление эффектов армирования полимерно-во-

локнистых композитов обеспечивают методы самосборки сополимерного связующего с проникновением боковых ветвей в поровую структуру волокнистого компонента [5].

Дополнительные возможности регулирования упруго-деформационных свойств композиционных материалов могут быть получены с помощью нанодисперсных наполнителей с высоким модулем упругости, в частности, широко применяемого диоксида кремния (кремнезем). Сферы его применения разнообразны: оптика и электроника, строительство, лакокрасочная промышленность и машиностроение, биотехнологии, медицина и др. В [6] отражены преимущества резинотехнических изделий и пластмасс, усиленных кремнеземом. Специфика получения полимеров с использованием SiO₂ в качестве упрочняющего наполнителя показана в обзоре [7].

Одна из проблем синтеза гибридных полимернеорганических систем связана с агрегацией диоксида кремния и трудностями равномерного распределения частиц в объеме полимера. В частности это проявляется в нестабильности изменения температуры стеклования композита полистирола с варьируемым содержанием SiO₂ [8].

Таблица 1. Величины относительной оптической плотности характеристических полос ИК-спектров диоксида кремния после проведения ультразвукового диспергирования (dD_1) и механоактивации гидрозоля (dD_2)

ν , см^{-1}	dD_1	dD_2
1960	0.065	0.044
1630	0.132	0.186
1194	0.686	0.547
948	0.443	—
871	0.172	0.221
800	0.098	0.061
630	0.159	0.097
620	0.094	—
560	0.145	0.125
486	0.274	0.204
463	0.336	0.328

Исследования таких систем методом сканирующей электронной микроскопии подтверждают образование агломератов с возрастающими размерами по мере увеличения массовой доли кремнезема [9]. Методы повышения однородности свойств полимер-неорганических композитов за счет поверхностной модификации частиц кремнезема рассмотрены в обзоре [10]. В настоящем исследовании развиваются подходы к повышению равномерности распределения нанодисперсного SiO_2 за счет инициирования взаимодействия его частиц с олигоакрилатами, применяемыми, в частности, для прививки к термопластичным полиамамидам при получении армированных формообразующих элементов одежды [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – гидрозолевые препараты коллоидного диоксида кремния (ф. Guangzhon Jiechuang Trading Co. Ltd., Китай; содержание SiO_2 25–26%, степень чистоты 99.5%) и винилакриловой дисперсии Акратам (ПАО “Пигмент”, г. Тамбов, Россия; массовая доля нелетучих веществ 50%).

Для диспергирования агломератов в исходном кремнезоле применяли ультразвуковую обработку в дезинтеграторе УЗДН-2Т при частоте 22 Гц. С учетом рекомендаций [6] подготовку акриловой дисперсии (АД) осуществляли на лабораторном роторно-пульсационном активаторе (РПА), обеспечивающем комплексное воздействие высоких сдвиговых напряжений, ультразвука и кавитации. Режимы обработки в интервале градиента скорости сдвига $(0.5\text{--}17.4) \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ подобраны с учетом данных о сохранности гидратированных гибкоцепных полимеров [11] и возможности ка-

витационной эрозии твердофазных частиц, в частности, суспензии хитина [12, 13].

Размер частиц гидрозолей измеряли методом динамического светового рассеяния на анализаторе Zetasizer Nano ZS (ф. Malvern Instruments Ltd., Англия).

Бикомпонентные системы SiO_2 –АД получали смешением 100 мл диспергированного ультразвуком кремнезоля с 5 мл механоактивированной АД, либо совместной обработкой смеси исходных препаратов в РПА.

Изменение состояния индивидуальных и бинарных систем оценивали методом инфракрасной спектроскопии. Дисперсную фазу гидрозолей осаждали на центрифуге ULAB UC-2000 (Корея) при частоте вращения 10000 мин^{-1} с последующей вакуумной сушкой при 40°C в течение 4 ч для удаления поровой несвязанной влаги. Прессование таблеток осуществляли по стандартной методике при смешении 2 мг образца с 300 мг бромида калия. Спектры записаны на инфракрасном фурье-спектрометре Vertex 80v фирмы Bruker при 25°C.

При анализе спектров в качестве внутреннего стандарта выбирали интенсивную полосу асимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ при 1067 см^{-1} . Базисную линию проводили через минимумы поглощения при волновых числах 4000 и 755 см^{-1} . Величину оптической плотности в максимуме i -й полосы (D^i) определяли из соотношения интенсивности поглощения света соответственно i -й полосы спектра (I^i) и фона (I_0^i – по положению базовой линии): $D^i = \lg(I_0^i/I^i)$. Сопоставление анализируемых образцов осуществляли по показателю относительной оптической плотности характеристических полос в приведенном виде к величине оптической плотности полосы внутреннего стандарта: $dD^i = D^i/D^{1067}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показано, что ультразвуковая обработка кремнезоля обеспечивает дезагрегацию частиц при снижении гидродинамического радиуса от 110 до 22 нм. Механоактивация приводит к более глубоким изменениям фракционного состава с появлением частиц менее 10 нм, доля которых составляет 37% объема дисперсной фазы, что позволяет сделать предположение о деструкции частиц SiO_2 .

Изменения в состоянии кремнезема отражены на рис. 1. Результаты анализа спектральных кривых представлены в табл. 1.

Сравнение показало, что способ подготовки образца гидрозоля SiO_2 не влияет на широкую полосу 3700–3000 см^{-1} . Эта область поглощения обусловлена наложением полос валентных колебаний

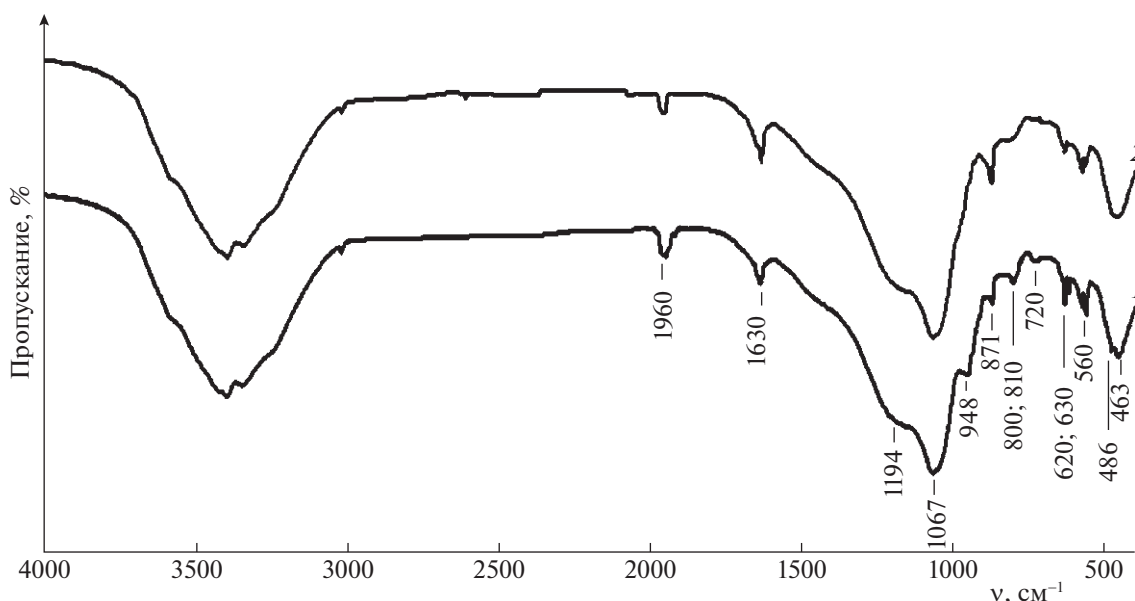


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения диоксида кремния после проведения ультразвукового диспергирования (1) и механоактивации гидрозоля (2).

силанольных групп, а также координационно связанной и адсорбированной воды. В спектральной зоне “отпечатков пальцев” ($1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$) на кривой 2 исчезают полосы поглощения, которые отражают взаимодействие молекул воды в объеме гранул с изолированными (620 см^{-1}) и связанными (480 см^{-1}) группами SiOH, а также пик либрационных колебаний H_2O в порах кремнезема (950 см^{-1}). При этом в области деформационных колебаний молекул воды наблюдается возрастание интенсивности полосы поглощения поверхностно адсорбированной влаги (1630 см^{-1}).

Интенсивная полоса 1067 см^{-1} , формируемая асимметричными валентными колебаниями ν_{as} связей Si—O—Si, не меняет положение после обработки в РПА. Вместе с тем снижение на кривой 2 интенсивности пиков валентных колебаний Si—O при 465 , 560 , 630 , 800 , 1194 и 1960 см^{-1} позволяет предполагать о разрушении силоксановых связей в сетке тетраэдров SiO_4 при механоактивации кремнезоля. Картину дополняет нарастание пика деформационных колебаний $\delta_{\text{Si—OH}}$ при 870 см^{-1} , отражающее увеличение содержания силанольных групп.

Для спектральной оценки межчастичных взаимодействий коллоидного SiO_2 и АД анализу подвергали образцы с малым (10 мас. %) содержанием акрилата. Это позволяет вычлнить характеристические полосы поглощения АД на фоне изменений спектрального профиля кремнезема с выявлением пиков, отражающих формирование новых видов связи. Спектральные кривые для двух вариантов получения гибридных образцов

приведены на рис. 2. Результаты анализа полос поглощения представлены в табл. 2.

Зависимости демонстрируют наличие характеристических полос поглощения карбонильных групп акрилата при 1692 и 860 см^{-1} , а также валентных (2850 см^{-1}) и деформационных (910 см^{-1}) колебаний связи C—H в алкильной цепи. На кривой 1 наблюдается существенное снижение интенсивности полосы валентных и деформационных колебаний молекул поверхностно адсорбированной воды (1630 см^{-1}) в сравнении с зависимостями, представленными на рис. 1. Это свидетельствует о частичном вытеснении гидратационного окружения частиц кремнезема полимерным компонентом. О физической природе адсорбционных взаимодействий свидетельствует наличие характеристической полосы поглощения 2156 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями силанольных групп, образующих водородную связь с карбонилем акрилата.

На кривой 1 отмечаем наличие полосы маятниковых колебаний винильной группировки (730 см^{-1}) и совокупность пиков, сформированных валентными колебаниями двойной связи $\text{CH}_2=\text{C}-$ (3044 , 1720 , 1550 , 942 см^{-1}). Отсутствие указанных полос на кривой 2 свидетельствует об иницировании полимеризационных процессов на стадии механоактивации бинарной системы. Смещение полосы 3044 см^{-1} в высокочастотную область (3082 см^{-1}) отражает нарастание поглощения валентных колебаний в группировках $\text{C}(\text{H})_n$, образующихся в результате преобразования винилиденового фрагмента олигоакрилата.

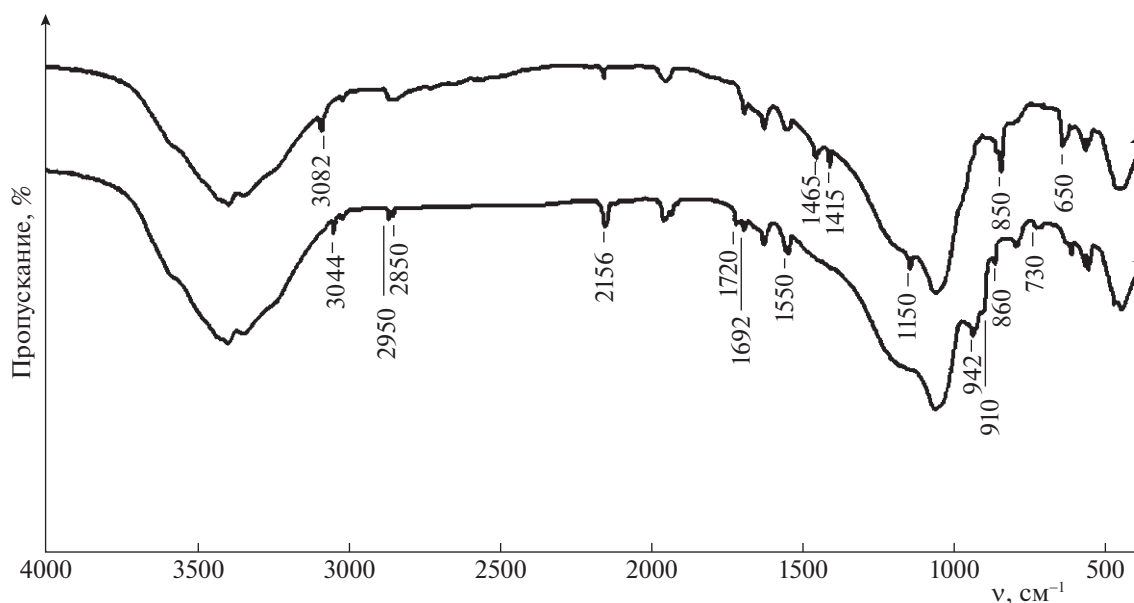


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения аддуктов взаимодействия силикатного и полимерного компонентов (массовое соотношение 9:1); 1 – ультразвуковое диспергирование коллоидного SiO₂, 2 – механоактивация бинарного гидрозоля.

Вместе с тем, на кривой 2 имеются реплики, которые отражают образование новых типов связи. Полоса 1150 см⁻¹ демонстрирует наличие связи

силоксановых групп с атомом углерода Si–O–C. Появление пиков при 650 и 850 см⁻¹ – характерный признак возникновения связи Si–C. В дополнение наблюдаем полосы поглощения 1415 и 1465 см⁻¹, которые приписывают ножничным колебаниям атомов водорода в группировках Si–(R)C<(H)₂.

Таблица 2. Сопоставление характеристических полос поглощения аддуктов взаимодействия олигоакрилата с диоксида кремния после ультразвукового диспергирования (*dD*_{A1}) и механоактивации бинарного гидрозоля (*dD*_{A2})

<i>v</i> , см ⁻¹	<i>dD</i> _{A1}	<i>dD</i> _{A2}
3082	–	0.191
3044	0.148	–
2850	0.095	0.111
2156	0.083	0.033
1720	0.062	–
1692	0.074	0.075
1630	0.111	0.112
1550	0.161	0.124
1465	–	0.221
1415	–	0.275
1150	–	0.816
942	0.482	0.202
910	0.379	0.424
860	0.079	0.080
850	–	0.261
730	0.023	–
650	–	0.156

Таким образом, анализ ИК-спектров позволяет сделать заключение, что совместная обработка препаратов с комбинированным воздействием сдвиговых нагрузок, ультразвука и кавитации обеспечивает разрыв силоксановой сетки в структуре наночастиц диоксида кремния с протеканием гидролиза разрушенной связи. Вместе с тем, вполне вероятно образование радикальных продуктов разрыва связи Si–O–Si и присоединение силоксанового макрорадикала к “хвосту” олигоакрилата, что может способствовать равномерному распределению нанодисперсного кремнезема в объеме полимерного связующего.

Исследования проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-47-370005/18).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y.-J., Zhang D.-L., Yuen M.M.-F. // Computers in Industry. 2010. V. 61. P. 576. <https://doi.org/10.1016/j.compind.2010.03.007>
2. Volino P., Cordier F., Magnenat-Thalmann N. // Computer-Aided Design. 2005. V. 37. P. 593. <https://doi.org/10.1016/j.cad.2004.09.003>

3. Субботин А.В., Семенов А.Н. // Высокомогл. соединения. Сер. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2139. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07120085>
4. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С. // Высокомогл. соединения. Сер. А. 2014. Т. 56. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S2308112014010015>
5. Kornilova N., Koksharov S., Arbusova A. et al. // Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2017. V. 42. P. 150.
6. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. // Росс. хим. журн. 2015. Т. 59. № 3. С. 112. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060469>
7. Functional Fillers for Plastics / Ed. by M. Xanthos. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 531 p.
8. Physical Properties of Polymers Handbook / Ed. by J.E. Mark. N.Y.: Springer, 2007. Capter 32. P. 551.
9. Vaziri H.S., Omaraei I.A., Abadyan M. et al. // Mater. Design. 2011. V. 32. P. 4537.
10. Kontou E., Anthoulis G. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. P. 1723. <https://doi.org/10.1002/app.26409>
11. Conradi M. // Materials and Technology. 2013. V. 47. № 3. P. 285.
12. Kochkina N.E., Padokhin V.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 1. P. 84. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010149>
13. Losev N.V., Lipatova I.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 2. P. 356. <https://doi.org/10.1134/S1070363218020287>