

## МЕТОД РАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ПОЛИМЕРНОМ СВЯЗУЮЩЕМ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

### METHOD OF EQUAL DISTRIBUTION OF NANODISPERSE SILICON DIOXIDE IN THE POLYMER BINDER OF COMPOSITE MATERIAL

С.А. Кокшаров<sup>1</sup>, Н.Л. Корнилова<sup>2</sup>  
S.A. Koksharov<sup>1</sup>, N.L. Kornilova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, (г. Иваново)

<sup>2</sup>Ивановский государственный политехнический университет

<sup>1</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, (Ivanovo) ,

<sup>2</sup>Ivanovo State Polytechnic University

E-mail: [ksa@isc-ras.ru](mailto:ksa@isc-ras.ru)

По данным ИК-спектроскопии сопоставлено изменение состояния коллоидного диоксида кремния при ультразвуковом способе диспергирования и механоактивации на роторно-пульсационном активаторе с комплексным воздействием высоких сдвиговых напряжений, ультразвука и кавитации. Комбинированный способ механоактивации вызывает разрыв силоксановых связей и увеличение содержания силанольных групп. При совместной механоактивации бинарной системы кремнезема с акрилатными дисперсиями наблюдается протекание хемосорбции олигоакрилатов с образованием нового типа связей Si-O-C и Si-C. Методом ДСК оценено влияние модификации олигоакрилата на условия образования графт-сополимера с термопластичным полиамидным связующим.

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

Colloidal silicon dioxide was subjected to ultrasonic dispersion and mechanical activation on a rotary pulsation activator with complex exposure to high shear stresses, ultrasound and cavitations. According to IR spectroscopy the change in the state of colloidal silicon dioxide is compared. The combined mechanoactivation method causes breakage of siloxane bonds and an increase in the content of silanol groups. Co-mechanoactivation of the binary silica system with acrylate dispersions results in chemisorption of oligoacrylates with the formation a new type of Si-O-C and Si-C bonds. By differential scanning calorimetry method the effect of the modification of the oligoacrylate on the conditions of the graft-copolymer with the thermoplastic polyamide binder formation was evaluated.

Keywords: silicon dioxide, acrylate dispersion, interaction, mechanical activation.

Перспективы широкого внедрения цифровых технологий проектирования швейных изделий ориентированы на кардинальное сокращение сроков и стоимости создания продукции в сочетании с освоением методов оперативного изменения свойств применяемых материалов под требования разрабатываемых конструкций [1-3]. Широкие возможности для регулирования механических свойств термоклеевых прокладочных материалов и формообразующей способности дублированных деталей одежды обеспечивают методы специфической организации клеевого слоя между соединяемыми полотнами, базирующиеся на современных достижениях в области синтеза полимеров сложной пространственной архитектуры [4]. Интерес представляет получение графт-сополимеров в виде молекулярных щеток и гребнеобразных полимеров с присоединением к основной цепи множественных боковых радикалов, взаимодействие которых определяет уровень жесткости макромолекул [5]. Усиление эффектов армирования полимерно-волокнистых композитов обеспечивают методы самосборки сополимерного связующего с проникновением боковых ветвей в поровую структуру волокнистого компонента [6-8].

Дополнительные возможности регулирования упруго-деформационных свойств композиционных материалов могут быть получены с помощью нанодисперсных наполнителей с высоким модулем упругости, в частности, диоксида кремния (кремнезем, «белая сажа»). Сферы применения нанодисперсного SiO<sub>2</sub> разнообразны: строительство, машиностроение,

лакокрасочная промышленность, оптика и электроника, биотехнологии, медицина и др. Преимущества усиленных кремнеземом резино-технических изделий и пластмасс показаны, например, в монографии [9]. Специфика получения гибридных полимер-неорганических систем с использованием  $\text{SiO}_2$  в качестве упрочняющего наполнителя рассмотрена в обзоре [10].

Одна из проблем модификации полимерных материалов связана с агрегацией диоксида кремния и трудностями равномерного распределения частиц в объеме полимера. В частности это проявляется в нестабильных изменениях температуры стеклования композита на основе полистирола с варьируемым содержанием  $\text{SiO}_2$  [11]. Исследования таких систем методом сканирующей электронной микроскопии подтвердили образование агломератов с возрастающими размерами по мере увеличения массовой доли кремнезема [12]. Методы повышения однородности свойств полимер-неорганических композитов за счет поверхностной модификации частиц кремнезема рассмотрены в обзоре [13]. В настоящем исследовании развиваются подходы к повышению равномерности распределения нанодисперсного  $\text{SiO}_2$  за счет инициирования взаимодействия его частиц с олигоакрилатами, применяемыми, в частности, для прививки к термопластичным полиамидам при получении армированных формообразующих элементов одежды [14].

В качестве объектов исследования использованы гидрозольные препараты коллоидного диоксида кремния (ф. *Guangzhon Jiechuang Trading Co. Ltd*, Китай; содержание  $\text{SiO}_2$  25–26 %, степень чистоты 99,5 %) и сополимера стирола, бутилакрилата и акриловой кислоты Акратам AS (ПАО «Пигмент», г. Тамбов, Россия; массовая доля нелетучих веществ 50 %).

Как показано на рис. 1, частицы коллоидного диоксида кремния имеют практически идеальную сферическую форму с тетраэдральной организацией силоксановых связей в ядре и множеством силанольных групп на поверхности. В гидрозоле дисперсная фаза находится в агрегированном состоянии.

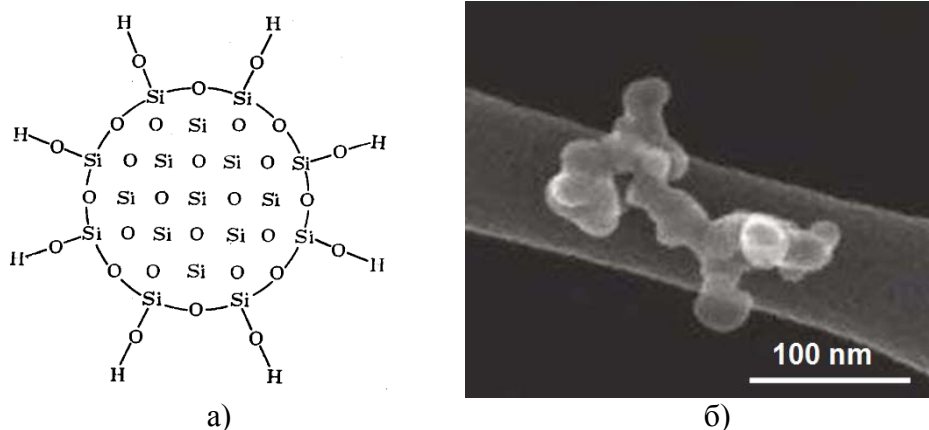


Рис. 1. Схема строения частицы (а) и СЭМ-изображение [15] агрегатов (б) коллоидного диоксида кремния

Для дезагрегации частиц в исходном кремнезоле применяли ультразвуковую обработку в дезинтеграторе УЗДН-2Т при частоте 22 Гц, а также рекомендованное для подготовки дисперсий армирующих полимеров комплексное воздействие высоких сдвиговых напряжений, ультразвука и кавитации на лабораторном роторно-пульсационном активаторе (РПА) [14]. Режимы механоактивации в интервале градиента скорости сдвига  $(0,5\text{--}17,4)10^4 \text{ с}^{-1}$  подобраны с учетом сведений о кавитационной эрозии твердофазных частиц, в частности, суспензии хитина [16] в сочетании с данными об устойчивости гидратированных гибкоцепных полимеров [17].

Размер частиц в гидрозолях измеряли методом динамического светового рассеяния на анализаторе Zetasizer Nano ZS с учетом рекомендаций [18] для исследования

полифракционных систем. Данные рис. 2 демонстрируют, что в исходном препарате размер агрегированных частиц составляет от 70 до 170 нм. На долю доминирующей фракции с размером 110 нм приходится 37,4 % объема дисперсной фазы. Ультразвуковая обработка обеспечивает эффективную дезагрегацию кремнезема, смещая положение пика до 12–45 нм. Основная часть (41 % объема дисперсной фазы) приходится на фракции с размером 19 и 22 нм, что соответствует параметрам индивидуальных частиц.

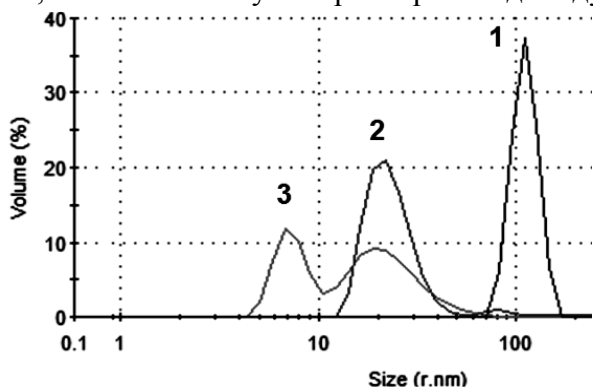


Рис. 2. Распределение по размеру частиц относительного объема дисперсной фазы в исходном гидрозоле диоксида кремния (1), после воздействия ультразвука (2) и обработки в РПА (3)

После механоактивации в РПА зафиксировано бимодальное распределение размера дисперсной фазы. Доля фракции 19 нм снижается до 9 %. Суммарный объем фракций с размером менее 10 нм составляет 37 %.

Изменение состояния системы проясняют результаты ее исследования методом ИК-спектроскопии с применением инфракрасного Фурье-спектрометра Vertex 80v фирмы Bruker. На рис. 3 сопоставлены спектрограммы для применяемых способов диспергирования гидрозоля.

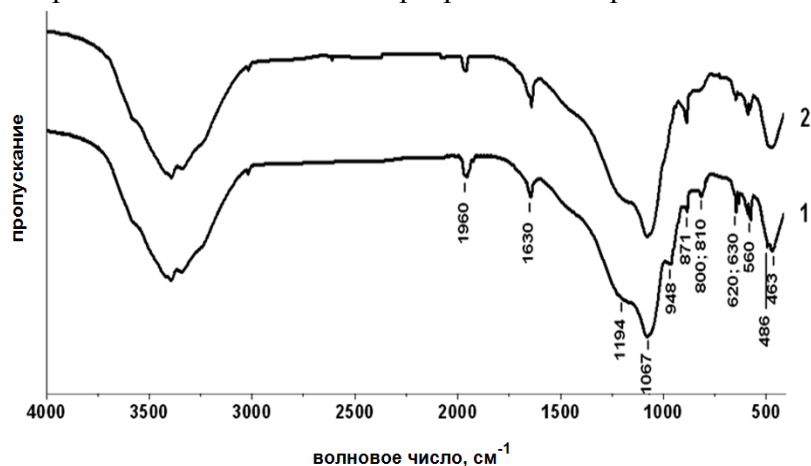


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения диоксида кремния после проведения ультразвуковой обработки (1) и механоактивации гидрозоля (2)

Сравнение кривых показало, что способ подготовки гидрозоля  $\text{SiO}_2$  не влияет на широкую полосу  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ . Эта область поглощения обусловлена наложением полос валентных колебаний силанольных групп, а также координационно связанной и адсорбированной воды. В спектральной зоне «отпечатков пальцев» ( $1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) на кр. 2 исчезают полосы поглощения, которые отражают взаимодействие молекул воды в объеме гранул с изолированными ( $620\text{ см}^{-1}$ ) и связанными ( $480\text{ см}^{-1}$ ) группами  $\text{SiOH}$ , а также пик либрационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  в порах кремнезема ( $950\text{ см}^{-1}$ ). При этом в области деформационных колебаний молекул воды наблюдается возрастание интенсивности полосы поглощения поверхностно адсорбированной влаги ( $1630\text{ см}^{-1}$ ).

Интенсивная полоса  $1067\text{ см}^{-1}$  формируется асимметричными валентными колебаниями  $\nu_{\text{as}}$  связей  $\text{Si-O-Si}$ . Пик не меняет положение после обработки в РПА. Вместе с тем снижение интенсивности пиков валентных колебаний  $\text{Si-O}$  при  $465, 560, 630, 800, 1194$  и  $1960\text{ см}^{-1}$  на кр. 2 позволяет предполагать о разрушении силоксановых связей в сетке тетраэдов  $\text{SiO}_4$  после механоактивации кремнезоля. Картину дополняет нарастание пика деформационных колебаний  $\delta_{\text{Si-OH}}$  при  $870\text{ см}^{-1}$ , отражающее увеличение содержания силанольных групп.

Для спектральной оценки межчастичных взаимодействий коллоидного  $\text{SiO}_2$  и акриланной дисперсии (АД) анализу подвергали образцы с малым содержанием акрилата.

Это позволяет вычленить характеристические полосы поглощения АД на фоне изменений спектрального профиля кремнезема с выявлением пиков, отражающих формирование новых видов связи. Бикомпонентные системы  $\text{SiO}_2$ -АД получали смешиванием 100 мл диспергированного ультразвуком кремнезоля с 10 мл механоактивированной АД, либо совместной обработкой в РПА смеси исходных препаратов в нужном соотношении. Результаты анализа для двух вариантов получения гибридных аддуктов представлены на рис. 4.

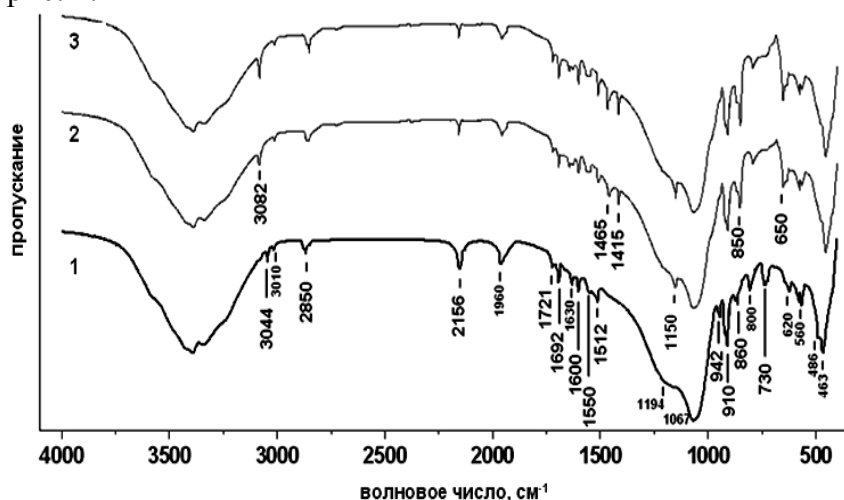


Рис. 4. ИК спектры аддуктов взаимодействия кремнезема и акрилатной дисперсии с массовым соотношением компонентов 9 : 1 (1, 2) и 7 : 3 (3):  
1- ультразвуковая обработка коллоидного  $\text{SiO}_2$ ;  
2, 3 - механоактивания бинарного гидрозоля

Зависимости демонстрируют наличие характеристических полос поглощения карбонильных групп акрилата при  $1692$  и  $860$   $\text{cm}^{-1}$ , валентных ( $2850$   $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационных ( $910$   $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний связи C–H в алкильной цепи, а также C–C-валентных скелетных колебаний ароматического кольца при  $1512$   $\text{cm}^{-1}$ . На кр. 1 наблюдается существенное снижение интенсивности полосы валентных и деформационных колебаний молекул поверхностно адсорбированной воды ( $1630$   $\text{cm}^{-1}$ ) в сравнении с зависимостями, представленными на рис. 3. Это свидетельствует о частичном вытеснении гидратационного окружения частиц кремнезема полимерным компонентом. О физической природе адсорбционных взаимодействий свидетельствует наличие характеристической полосы поглощения  $2156$   $\text{cm}^{-1}$ , которая формируется колебаниями силанольных групп, образующих водородную связь с карбонилем акрилата.

На кр. 1 отмечаем наличие полосы маятниковых колебаний винильной группировки ( $730$   $\text{cm}^{-1}$ ) и совокупность пиков, сформированных валентными колебаниями двойной связи  $\text{CH}_2=\text{C}-$  ( $3044$ ,  $1730$ ,  $1550$ ,  $942$   $\text{cm}^{-1}$ ). Отсутствие указанных полос на кр. 2 свидетельствует об иницировании полимеризационных процессов на стадии механоактивации бинарной системы. Смещение полосы  $3044$   $\text{cm}^{-1}$  в высокочастотную область при переходе к кр. 2 ( $3082$   $\text{cm}^{-1}$ ) отражает нарастание поглощения валентных колебаний в группировках  $\text{C}(\text{H})_n$ , образующихся в результате преобразования винилиденового фрагмента олигоакрилата.

Вместе с тем на кр. 2 имеются полосы, отражающие образование новых типов связи. Полоса  $1150$   $\text{cm}^{-1}$  демонстрирует наличие связи силоксановых групп с атомом углерода Si–O–C. Появление пиков при  $650$  и  $850$   $\text{cm}^{-1}$  является характеристическим признаком возникновения связи Si–C. В дополнение наблюдаем полосы поглощения  $1415$  и  $1645$   $\text{cm}^{-1}$ , которые приписывают ножничным колебаниям атомов водорода в группировках  $\text{Si}-(\text{R})\text{C}(\text{H})_2$ . Увеличение интенсивности указанных полос при 3-кратном повышении количества вводимого гидрозоля АД отражает возрастание полноты сольватационного окружения частиц  $\text{SiO}_2$

Результаты анализа ИК-спектров позволяют 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.

Методом ДСК с использованием калориметра DSC 204 F1 Phoenix с  $\mu$ -сенсором оценено влияние модификации акрилатной дисперсии на протекание термоиницируемой сополимеризации с полиамидными препаратами, наносимыми на полотно термоклеевых прокладочных материалов. Препарацию двухкомпонентных объектов осуществляли введением 10 масс.% порошковой формы клеевого полимера в гидрозоль АД с отливкой образцов на стеклянных шаблонах и сушкой на воздухе.

На рис. 5-а сопоставлены ДСК-кривые аддуктов взаимодействия полиамидного препарата ПА-12 АКР с исходной дисперсией Акратам AS и после совместной механоактивации с гидрозолеом диоксида кремния в соотношении 9:1.

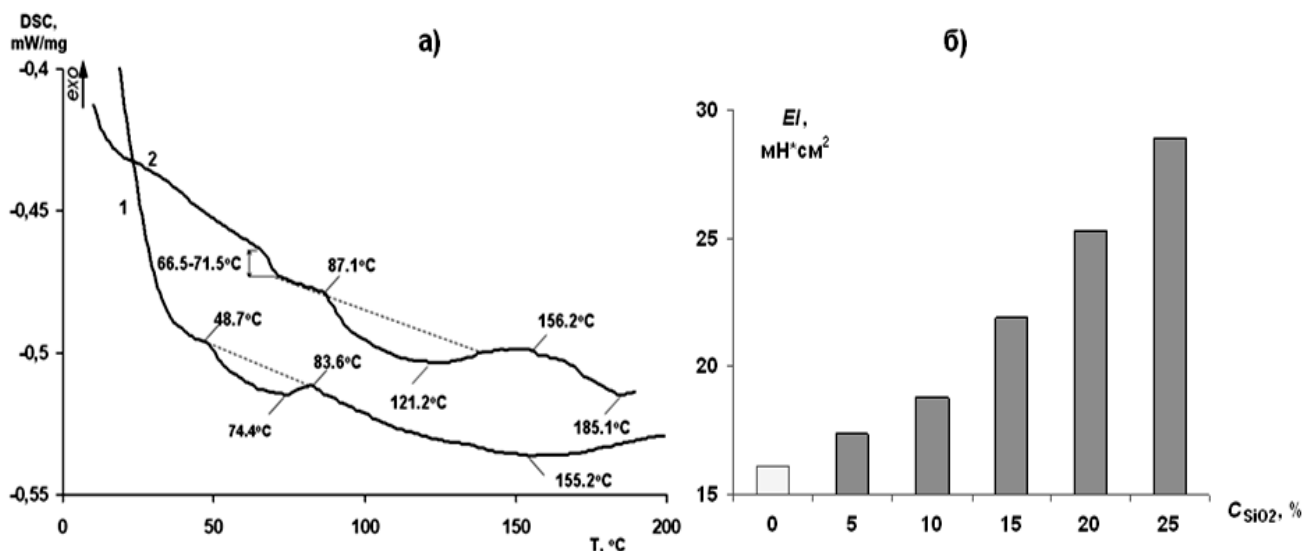


Рис. 5. ДСК-кривые (а) аддуктов сокристаллизации ПА-12 АКР и Акратам AS и зависимость показателя жесткости дублированного пакета от количества вводимого упрочняющего наполнителя в отношении к количеству наносимого армирующего полимера (б):

1- Акратам AS в исходном состоянии;

2- Акратам AS после механоактивации с 10%-ной добавкой диоксида кремния

Исходная форма олигоакрилата малоприспособна для армирования термоклеевых прокладочных материалов, применяемых в швейном производстве в связи с низкой температурой пленкообразования. Пленкообразование бикомпонентного аддукта начинается при 48,7°C с максимумом при 74,4°C. Пик последующего плавления приходится на 155°C. В процессах швейного производства эффективное изменение упруго-деформационных свойств прокладочных материалов и повышение жесткости дублированных деталей с целью закрепления объемной формы изделия должно происходить на завершающей стадии технологического процесса – в условиях влажно-термической обработки (ВТО) [19].

Хемосорбционное взаимодействие АД с наночастицами SiO<sub>2</sub> повышает термостойкость олигоакрилата. Аддукт сокристаллизации модифицированной АД с полиамидом переходит из застеклованного в пластифицированное состояние в диапазоне 66–71,5°C. Пик пленкообразования смещается до 120°C, что соответствует температурным режимам проведения ВТО и позволяет причислить модифицированный препарат акрилатной дисперсии к группе перспективных армирующих добавок для использования в швейном производстве.

Эффективность применения диоксида кремния по технологии механоактивированной прививки к армирующей полимерной дисперсии подтверждают данные рис. 5-б. При

неизменном нанесении армирующей композиции на термоклеевой прокладочный материал и одинаковых условиях дублирования костюмной ткани жесткость получаемого пакета прогрессирующе возрастает по мере увеличения содержания SiO<sub>2</sub> в акрилатной дисперсии. Величина приращения описывается выражением:

$$\Delta EI = 0,157 \cdot C_{SiO_2} + 0,348 \cdot C_{SiO_2}^2.$$

Варьирование содержания нанодисперсного наполнителя от 5 до 25 % позволяет регулировать приращение жесткости от 1,08 до 1,8 раза, что открывает новые возможности в решении приоритетных задач оперативного изменения свойств прокладочных материалов под требования разрабатываемых моделей одежды.

Исследования выполнены с использованием приборной базы ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Volino P., Cordier F., Magnenat-Thalmann N. From early virtual garment simulation to interactive fashion design // *Computer-Aided Design*. 2005. V. 37. P. 593-608. DOI: 10.1016/j.cad.2004.09.003
2. Liu Y.-J., Zhang D.-L., Yuen M. M.-F. A survey on CAD methods in 3D garment design // *Computers in Industry*. 2010. V. 61. P. 576-593. DOI: 10.1016/j.compind.2010.03.007
3. Корнилова Н.Л., Салкуцан С.В., Болсуновская М.В. и др. Отдельные аспекты PLM-систем для создания цифровых фабрик в швейной промышленности // *Изв. вузов. Технология текст. пром-сти*. 2018. № 4. С. 103-106.
4. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G. *Block Copolymers: Synthesis Strategies, Physical Properties and Applications*. - Hoboken, 2003.- 422 p.
5. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S. et al. Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. N 12. P. 3747- 3792.
6. Kornilova N., Koksharov S., Arbuzova A. et al. Development of reinforced interlining materials which regulate elastic properties // *Ind. J. Fibre & Text. Res.* 2017. V. 42. P. 150-159.
7. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. № 6. С. 105-111.
8. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. Development of reinforced composite materials with a nanoporous textile substrate and a brush-structured polymer interfacial layer // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V.87. N 6. P. 1428-1438. DOI: 10.1134/S1070363217060469
9. *Functional Fillers for Plastics* / Edited by M. Xanthos.- Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 531 p.
10. Jayasuriya Ch.K., Premashandra J.K. Properties of Polymers Reinforced with Silica // *Physical Properties of Polymers Handbook* / Edited by J. E. Mark.- N-Y.: Springer, 2007. Capter 32. P. 551-560.
11. Vaziri H., Omaraei I., Abadyan M. et al. Thermophysical and rheological behavior of polystyrene/silica nanocomposites: Investigation of nanoparticle content // *Mater. Design*. 2011. V. 32. P. 4537-4542.
12. Kontou E., Anthoulis G. The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. P. 1723-1731 DOI: 10.1002/app.26409
13. Conradi M. Nanosilica-reinforced polymer composites // *Materials and technology*. 2013. V. 47. N 3. P. 285-293.
14. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Получение армированных композиционных материалов с нанопористым текстильным носителем и щеточным строением полимерного межфазного слоя // *Росс. хим. ж.* 2015. Т. 59. № 3. С. 112-123.
15. <http://2s2b.ru/c667-2580173.html>
16. Losev N.V., Lipatova I.M. Application of hydroacoustic treatment for intensification of alkaline deacetylation of chitin // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 2. P. 356-361. DOI: 10.1134/S1070363218020287

17. Kochkina N.E., Padokhin V.A. Mechanical Activation of a Gelatinized Dispersion of Carboxymethylated Starch in a Conical Rotor Apparatus // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 1. P. 84-87 DOI: 10.1134/S1070427211010149
18. Кокшаров С.А. О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. № 1. С. 33-36.
19. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Shammut J.A. et al. Synthesis of a highly chained polymeric connecting in the structure of a multilayered package for garments // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 219-227. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.219