ФОРМИРОВАНИЕ УСИЛИВАЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Е.И. Костылева, А.Н. Новиков

Новомосковский институт РХТУ имени Д.И. Менделеева, Новомосковск

В работе изучены способы формирования наночастиц диоксида кремния и диоксида титана золь-гель методом в молекулярной сетке полимера. Для этого проводили гидролиз тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана в ультразвуковом поле. Продукты выделяли, термически обрабатывали для удаления побочных продуктов и воды и изучали методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, совмещенным дифференциально-термическим и термогравиметрическим анализом. В результате получены высокодисперсные, наноразмерные, гидрофобные с высокоразвитой удельной поверхностью частицы. Они содержат на поверхности остаточные алкокси- и гидроксильные группы. Размеры диоксида кремния составляют 10-50 нм, диоксида титана - 50-150 нм. На размер частиц и способность к агрегации существенное влияние оказывает способ смешения компонентов. Проведен гидролиз тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана в среде водной эмульсии полидиметилсилоксанового каучука с помощью ультразвукового диспергирования. Из полученных составов удалялась вода, их отверждали и изготавливали образцы для физико-механических испытаний. Прочность при растяжении для резин, наполненных диоксидом кремния, увеличивается с 0,7 до 3,0 МПа, относительное удлинение повышается со 100% до 140 %. Вулканизаты, наполненные диоксидом титана, имеют прочность при разрыве 0,4-2,7 МПа, относительное удлинение 100-160 %. Наилучшие результаты получены при проведении совместного гидролиза тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана. Прочность при растяжении у данных образцов составляет 3,5 МПа, относительное удлинение 180 %. Предложенная методика одновременного золь-гель синтеза в ультразвуковом поле диоксида кремния и диоксида титана позволяет улучшать физико-механические показатели вулканизатов на основе низкомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука.

Ключевые слова: полидиметилсилоксановый каучук, тетраэтоксисилан, тетрабутоксититан, золь-гель технологии, ультразвук, наночастицы

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические эластомеры холодного отверждения (RTV) находят широкое применение в качестве изоляционных герметиков и компаундов в связи с их повышенными термо- и морозостойкостью, огнестойкостью, способностью к керамообразованию, высокими диэлектрическими характеристиками. Основным недостатком композиций RTV являются невысокие прочностные показатели. Их можно повышать введением в каучук усиливающих наполнителей [1-3].

В настоящее время для улучшения физико-механических показателей силиконовых резин применяют различные модификации синтетического диоксида кремния, что приводит к повышению прочностных характеристик в несколько раз. Такие наполнители производятся различными способами и имеют соответствующую классификацию: пирогенные, осажденные и полученные по методу золь-гель технологий в молекулярной сетке полимера. Данные технологии позволяют получать композиционные материалы, наполненные наноразмерными частицами наполнителя, которые не образуют не разрушаемые агрегаты [4-9].

Существуют 3 основных способа получения силоксановых композиций, содержащих наполнитель, полученный золь-гель методом [6]:

- Проведение гидролиза алкоксисиланов в нешитом полиорганосилоксане, с последующим отверждением композиций;
- Набухание отвержденного полиорганосилоксанового каучука в алкоксисилане, с последующим гидролизом последнего в полимерной матрице;
- Проведение гидролиза алкоксисиланов в эмульсии полиорганосилоксана, с последующим удалением побочных продуктов и отверждением композиций.

Изучению этих методов и их влиянию на свойства кремнийорганических вулканизатов посвящен ряд работ [4-9]. При анализе литературных источников выявлено, что для получения наполнителя с наноразмерными частицами гидролиз алкоксисиланов необходимо проводить в полимерной матрице.

Цель работы заключается в получении кремнийорганических композиционных материалов с высокими прочностными показателями путем формирования в них наночастиц диоксида кремния и диоксида титана золь-гель методом.

Задачи работы:

- выявить основные закономерности протекания гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и тетрабутоксититана (ТБТ) в УЗ-поле;

- изучить способы формирования наполнителей в молекулярной сетке низкомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука (СКТН);
- получить наполненные силиконовые вулканизаты с улучшенными физико-механическими показателями;
- провести сравнение полученных наполнителей с известными промышленными марками.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучены процессы гидролиза ТЭОС и ТБТ в дистиллированной воде в отсутствие каучука в ультразвуковом поле с частотой 22 кГц. Для сравнения способов диспергирования и их влияния на протекание процесса гидролиза и свойств конечных продуктов синтез также проводили при перемешивании с помощью магнитной мешалки с частотой 1000 об/мин.

При проведении гидролиза ТЭОС использовали водный раствор аммиака для создания необходимого значения pH среды. При проведении аналогичного процесса с ТБТ катализатор не требуется. Время диспергирования составляло 10 мин. Время обработки ТЭОС и ТБТ с помощью магнитной мешалки составляло 2 и 1 час соответственно.

Полученные системы центрифугировали и высушивали при температуре 100-130°C. Выделенные SiO₂ и TiO₂ представляют собой аэрогели с высокой удельной поверхностью.

Продукты гидролиза были изучены методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, совмещенным дифференциально-термическим и термогравиметрическим анализом (ДТГА).

Выявлено, что после высушивания продукты гидролиза ТЭОС и ТБТ представляют собой агломераты: SiO₂, полученный при механическом перемешивании имеет диаметр частиц 50 мкм, TiO₂ - 100 мкм.

Далее, для определения размеров получаемых частиц, образцы диспергировали в водной среде в УЗ-поле, что позволило разрушить агломераты SiO₂ и TiO₂ и привело к системе с наноразмерными частицами и узким РЧР (распределение частиц по размерам).

Выявлено, что диаметр частиц диоксида кремния, полученного гидролизом ТЭОС в УЗ-поле составляет 10 - 50 нм. Для SiO₂, полученного при механическом перемешивании диаметр частиц равен 300-500 нм.

Диаметр частиц TiO₂, полученного гидролизом ТБТ в УЗ-поле составляет 0,05-0,15 мкм, при механическом перемешивании - 0,5-1,5 мкм. Полученные данные согласуются с результатами по определению распределения частиц по размерам (РЧР) (рис. 1,2).

Рис. 1. РЧР SiO₂, полученного золь-гель методом

Рис. 2. РЧР TiO₂, полученного золь-гель методом

При гидролизе ТЭОС и ТБТ в избытке воды в щелочной среде в начальный момент образуются олигомерные линейные и циклические этоксисилоксаны или бутоксититаноксаны, которые при дальнейшем гидролизе образуют сшитые полимерные оксиды с функциональными гидроксильными и алкокси-группами. Схему процесса гидролиза ТЭОС и ТБТ можно представить следующим образом:

Наличие функциональных групп подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рис. 3, 4 представлены ИК-спектры SiO₂ и TiO₂, полученных золь-гель методом. Полосы поглощения в областях 3500 см⁻¹ и 1650 см⁻¹ соответствуют колебаниям гидроксильных групп. Наличие этокси- и бутокси-групп обусловлено колебаниями C-H-связи при 2900-2950 см⁻¹ и 1490-1400 см⁻¹. Широкая полоса поглощения в области 1100 см⁻¹ соответствует колебаниям связи ≡Si-O-, а при 800 см⁻¹ - связи ≡Ti-O-.

Рис.3. ИК-спектр поглощения SiO₂

Рис.4. ИК-спектр поглощения TiO₂

Наночастицы SiO₂ и TiO₂ были изучены методом ДТГА. Оксиды предварительно термообработывали при 80-130⁰С в течении 1 ч для удаления остаточной влаги, побочных продуктов гидролиза, аммиака. При анализе полученных данных выявлено, что в интервале температур от 100⁰С до 130⁰С протекают конденсационные процессы с участием силанольных групп SiO₂, что подтверждают два экзоэффекта на кривых ДТГ и ДТА (рис. 5). Потери массы при этом составляют 7%. Далее, при температуре 400-600 ⁰С Δm=17%, что обусловлено протеканием процессов термоокислительной деструкции этокси – групп.

При анализе данных ДТГА диоксида титана также обнаружено, что в интервале температур 100-150⁰С протекают конденсационные процессы по остаточным гидроксильным группам диоксида титана. При более высоких температурах (260⁰С и выше) происходит термоокислительная деструкция алкокси – групп на поверхности TiO₂.

Рис.5. ДТГА диоксида кремния, полученного золь-гель методом

В работе проведена оценка гидрофобных свойств поверхностей полученных SiO₂ и TiO₂. Для этого измеряли краевые углы смачивания образцов, нанесенных на стекло из дисперсий частиц в гексане с помощью ультразвукового излучателя. Значение краевых углов смачивания для диоксида кремния и диоксида титана, синтезированных золь-гель методом составляет 130⁰ и 120⁰ соответственно, что говорит об

их достаточно высокой гидрофобности, несмотря на наличие остаточных гидроксильных групп.

Далее, было изучено формирование SiO₂ и TiO₂ золь-гель методом в молекулярной сетке полидиметилсилоксанового каучука в УЗ-поле. Для этого сначала получали 50% водную эмульсию СКТН с применением 6% раствора поливинилового спирта в качестве эмульгатора. Затем в полученной системе проводили гидролиз ТЭОС или ТБТ, а также их совместный гидролиз. По окончании процесса из реакционной смеси удаляли воду и отверждали полученный компаунд с помощью оловоорганического катализатора К-18. Содержание SiO₂ и TiO₂ составляло 1-25 %. Составы изучаемых композиций представлены в табл.1.

Табл.1. Составы систем, наполненных золь-гель методом

Состав/ содержание наполнителя, %	Состав смеси, г				
	1	5	10	15	20
Композиции на основе СКТН и гидролизата ТЭОС					
Эмульсия СКТН	99	95	90	85	80
ТЭОС	1,75	8,75	17,5	26,3	34,5
аммиак	0,02	0,09	0,18	0,26	0,35
Композиции на основе СКТН и гидролизата ТБТ					
Эмульсия СКТН	99	95	90	85	80
ТБТ	0,72	3,6	7,2	10,8	14,4
Композиции на основе СКТН-Г и гидролизатов ТЭОС и ТБТ					
Содержание наполнителя, %	6	10	15	20	25
Эмульсия СКТН	94	95	90	85	75
ТЭОС	1,75	8,75	17,5	26,3	34,5
аммиак	0,02	0,09	0,18	0,26	0,35
ТБТ	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6

В работе были изучены физико-механические показатели отверженных компаундов, наполненных SiO₂ и TiO₂ золь-гель методом в сравнении с вулканизатами, содержащими промышленный коллоидальный диоксид кремния (белая сажа марки БС-50) и диоксид титана (марка KRONOS®1002). Для этого проводили наполнение водной эмульсии СКТН в УЗ-поле выбранными марками SiO₂ и TiO₂. Содержание наполнителей составляло 1-25%. Далее из полученных составов удаляли воду, высушивали и отверждали. Из отвержденных резин вырубались стандартные образцы (лопатка) и подвергали испытаниям.

Из рис. 6-7 видно, что с увеличением содержания наполнителя у вулканизатов, содержащих SiO₂, прочность при растяжении и относительное удлинение растут, проходят через определенный максимум и уменьшаются. У композитов, содержащих промышленный TiO₂ и диоксид титана, полученный золь-гель методом, прочностные характеристики ниже, по сравнению с образцами, наполненными SiO₂. При концентрации TiO₂ выше 20 % физико-механические показатели резин уменьшаются.

Рис. 6. Зависимость прочности при растяжении от количества введенного наполнителя для вулканизатов, содержащих различные типы SiO_2 и TiO_2 : 1- гидролизат ТЭОС+ТБТ, 2- БС-50, 3 - гидролизат ТЭОС, 4- гидролизат ТБТ, 5- TiO_2 .

Рис. 7. Зависимость относительного удлинения от количества введенного наполнителя, содержащих различные типы SiO_2 и TiO_2 : 1- гидролизат ТЭОС+ТБТ, 2- БС-50, 3 - гидролизат ТЭОС, 4- гидролизат ТБТ, 5- TiO_2 .

Особый интерес представляют образцы, одновременно наполненные продуктами гидролиза ТЭОС и ТБТ. Они обладают высокими физико-механическими показателями. При содержании наполнителей в количестве 5% TiO_2 , 20% SiO_2 образцы обладают максимальными прочностью при растяжении и относительным удлинением. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя наблюдается понижение прочностных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлено, что золь-гель методом возможно получение усиливающих наполнителей для полиорганосилоксановых каучуков, физико-механические показатели которых сопоставимы с известными синтетическими марками диоксида кремния и диоксида титана.

Предложенная методика синтеза SiO_2 и TiO_2 позволяет получать материалы с модифицированной поверхностью, которая обуславливает как физическое, так и химическое взаимодействие между полимером и наполнителем, что приводит к повышению прочностных характеристик. Однако, для каждого наполнителя существует оптимальная концентрация. Когда она превышает, наблюдается уменьшение прочности при растяжении и относительного удлинения.

Ультразвуковое диспергирование ускоряет процесс гидролиза и позволяет получать наноразмерные частицы SiO_2 и TiO_2 , с узким РЧР.

Выявлено, что наполнение полидиметилсилоксанового каучука промышленными марками изучаемых наполнителей в УЗ-поле показало себя как эффективный способ диспергирования. Вулканизаты, наполненные предложенным методом имеют улучшенные физико-механические показатели.

Работа поддержана Грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники. Постановление № 541 от 10.09.2020 г.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Долгов О.Н. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе [Текст] / Долгов О.Н. Воронков М.Г., Гринблат М.П. Л.: Химия, 1975. - 112 с.
2. Stollwerck, G., «Room temperature curing highly durable anti-reflective coating containing nanoparticles, » U.S. Patent 346734, October 25, 2016.
3. Shuhua Jin, «Heat Curable Sealant for Fuel Cells, » U.S. Patent 346706, July 13, 2018.
4. Kudo Yoshihiro., «Hydrogel-forming composition and highly transparent hydrogel prepared therefrom, » U.S. Patent 0115539, April 16, 2020.
5. Egami Miki, «Silica particle dispersion and production method of the same, » U.S. Patent 10947432, March 16, 2021.
6. Кремнеземные наполнители для силиконовых каучуков /Копылов В.М. [и др.] // Каучук и резина.- 2010. -№5.- С.32-43.
7. Ivanov, M., «Effect of Mixing Technologies on the Properties of Silica Compounds», *International Polymer Science and Technology*. vol. 35.pp. 1-5. 2018.
8. Структурирование силоксанового каучука кремнеземными наполнителями / Мельник Л.А. [и др.]// Каучук и резина. - 2006.- №1. - С. 25.
9. Mohedas, I., Garcia, A. P., M. J. Buehler, «Nanomechanics of biologically inspired helical silica nanostructures», *Journal of Nanoengineering and Nanosystems*. vol. 224. pp. 93-100. 2011.

Елена Игоревна Костылева - кандидат химических наук, доцент кафедры Общей и неорганической химии Новомосковского института РХТУ имени Д.И.Менделеева, 8-960-607-13-98, (48762)48-5-48, e-mail: ike08@mail.ru

Александр Николаевич Новиков - доктор химических наук, заведующий кафедрой Общей и неорганической химии Новомосковского института РХТУ имени Д.И.Менделеева, (48762)48-5-48, e-mail: annngic@yandex.ru

THE FORMATION OF REINFORCING FILLERS IN A POLYMER MATRIX BY SOL-GEL METHOD

E.I. Kostyleva, A.N. Novikov

Novomoskovsk institute Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk

The methods of formation of silicon dioxide and titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method in a polymer molecular grid are studied. For this purpose, hydrolysis of tetraethoxysilane and tetrabutoxytitanate was carried out in an ultrasonic field. The products were isolated, thermally treated to remove by-products and water, and studied by optical microscopy, IR spectroscopy, combined differential thermal and thermogravimetric analysis. As a result, highly dispersed, nanoscale, hydrophobic particles with a highly developed specific surface area were obtained. They contain residual alkoxy and hydroxyl groups on the surface. The dimensions of silicon dioxide are 10-50 nm, titanium dioxide - 50-150 nm. The size of the particles and the ability to agglomerate are significantly influenced by the method of mixing the components. Hydrolysis of tetraethoxysilane and tetrabutoxytitanate was carried out in an aqueous emulsion of polydimethylsiloxane rubber using ultrasonic dispersion. Water was removed from the obtained compositions, they were cured and samples were made for physico-mechanical tests. The tensile strength for rubbers filled with silicon dioxide increases from 0.7 to 3.0 MPa, the elongation increases from 100% to 140%. Vulcanizates filled with titanium dioxide have a tensile strength of 0.4-2.7 MPa, elongation of 100-160%. The best results were obtained during the joint hydrolysis. The tensile strength of these samples is 3.5 MPa, the elongation is 180%. The proposed method of simultaneous sol-gel synthesis in an ultrasonic field of silicon dioxide and titanium dioxide allows improving the physical and mechanical properties of vulcanizates based on low molecular weight polydimethylsiloxane rubber.

Keywords: polydimethylsiloxane rubber, tetraethoxysilane, tetrabutoxytitanate, sol-gel technology, ultrasound, nanoparticles

REFERENCES

1. Dolgov O.N. Organosilicon liquid rubbers and materials based on them [Text]/ Dolgov O.N. Voronkov M.G., Grinblat M.P. L.:Chemistry, 1975. - 112 p.
2. Stollwerck, G., «Room temperature curing highly durable anti-reflective coating containing nanoparticles, » U.S. Patent 346734, October 25, 2016.
3. Shuhua Jin, «Heat Curable Sealant for Fuel Cells, » U.S. Patent 346706, July 13, 2018.
4. Kudo Yoshihiro., «Hydrogel-forming composition and highly transparent hydrogel prepared therefrom, » U.S. Patent 0115539, April 16, 2020.
5. Egami Miki, «Silica particle dispersion and production method of the same, » U.S. Patent 10947432, March 16, 2021.
6. Silica fillers for silicone rubbers /Kopylov V.M. [et al.] // Caoutchouc and rubber.- 2010. -№5.- P.32-43.
7. Ivanov, M., «Effect of Mixing Technologies on the Properties of Silica Compounds», *International Polymer Science and Technology*. vol. 35.pp. 1-5. 2018.
8. Structure Formation in Siloxane Rubber by Silica Fillers. / Mel'nik L. A. [et al.]// Caoutchouc and rubber. - 2006.- №1. - C. 25.
9. Mohedas, I., Garcia, A. P., M. J. Buehler, «Nanomechanics of biologically inspired helical silica nanostructures», *Journal of Nanoengineering and Nanosystems*. vol. 224. pp. 93-100. 2011.

Kostyleva Elena Igorevna - candidate of chemical science, associate professor, department of general and inorganic chemistry, Novomoskovsk institute Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 8-960-607-13-98, (48762)48-5-48, e-mail: ike08@mail.ru

Alexander N. Novikov - doctor of chemical sciences, professor, head of the department of general and inorganic chemistry, Novomoskovsk institute Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, (48762)48-5-48, e-mail: anngic@yandex.ru