

UDC 661.783

Author: PAVLENKO Vyacheslav Ivanovich, Doctor of Engineering, prof., director of chemical institute of technology, Belgorod state technological university of V.G. Shukhov (Russia), Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, belpavlenko@mail.ru;

Author: YASTREBINSKY Roman Nikolaevich, Ph.D. in physical and mathematical, associate professor of theoretical and application-oriented chemistry, Belgorod state technological university of V.G. Shukhov (Russia); Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, yrndo@mail.ru;

Author: PAVLENKO Zoya Vladimirovna, Ph.D. in Engineering, associate professor of technology of glass and ceramics, Belgorod state technological university of V.G. Shukhov (Russia), Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, belpavlenko@mail.ru;

Author: YASTREBINSKAYA Anna Viktorovna, Ph.D. in Engineering, associate professor of health and safety, Belgorod state technological university of V.G. Shukhov (Russia), Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, karanna1@mail.ru;

Author: CHERKASHINA Natalya Igorevna, Ph.D. in Engineering, associate professor of theoretical and application-oriented chemistry, Belgorod state technological university of V.G. Shukhov (Russia), Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, natalipv13@mail.ru

NANODISPERSE METALLOORGANOSILOXANE FILLERS OF POLYMERS

EXTENDED ABSTRACT:

Synthesis of the highly dispersed hydrophobic metaloligomers that are compatible with polymers in order to obtain high performance homogeneous radiation protective polymer composites with the given properties is still of importance. The most perspective way is to use reactive organosiloxanes and to produce metal oligomers based on them.

The method of synthesis of nanodispersed oligomer of lead polyalkylsiliconates by a chemical deposition of water solutions of lead ions according to zol-gel process that runs with participation of sodium alkylsiliconates has been developed. Interaction reaction between sodium ethylsiliconate and lead ions in aqueous solution proceeds as the mechanism of replacement of sodium ions in silanol group Si-ONa of sodium alkylsiliconate with lead ion. Finally there is a formation of ring structures, and cross-linking of oligomer molecules takes place while to the number of the siloxane ties is increasing.

The microstructure of hydrophobic lead polyethylsiliconate that has amorphous and crystal nature with dense packaging of metal oligomer molecular chains is considered. There is a polyreaction between hydroxyl OH-groups of



metal oligomer and lead oxyhydroxide, i.e. lead oxyhydroxide serves as an adsorbent on which the metal oligomer is chemically absorbed thus giving hydrophobic properties to the product. An opportunity to carry out directional modification of an excipient in the course of collateral synthesis of metal oligomer and a lead excipient, i.e. to receive hydrophobic filled metaloligomer in the homogeneous environment is as a result reached.

High deficiency of lead polyethylsilica is caused by steric effects because of the larger sizes of hydrocarbon ethyl (C_2H_5) radicals.

The molecular mass of the unit of oligomer is about 600. Oligomer has a chain structure which siloxane chain may contain silanol groups ($\equiv Si-OH$). The partial structure and a molecular mass of the synthesized metal oligomer are given in the table. Bulk weight of lead polyethylsilicate is 2250 kg/m^3 , and the maximal density at consolidation reaches 5950 kg/m^3 .

Key words: nanodisperse powders, lead polyalkylsilicate, zol-gel technology, receiving, properties.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130)

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">Nanodisperse metalloorganosiloks anovy fillers of polymers</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 4, pp. 113–130. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Pavlenko Z.V., Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I. </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-4-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2016/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="yrndo@mail.ru" rel="cc:morePermissions">yrndo@mail.ru</a>.
```

References:

1. Promyshlennye polimernye kompozicionnye materialy [Industrial polymeric composite materials]. Transl. from English, edited by P.G. Babayevsky. Moscow, Himija [Chemistry]. 1995, 472 p. (In Russian).
2. *Sobolevsky M.V.* Svoystva i oblasti primenenija kremnijorganicheskikh produktov [Properties and application areas of silicone products]. Moscow, Himija [Chemistry]. 1995, 320 p.



3. *Andrianov K.A.* Kremnijorganicheskie soedinenija [Silicone compounds]. Moscow, Himija [Chemistry]. 1975, 328 p. (In Russian).
4. 1 Kolebatel'nye spektry jelementoorganicheskih soedinenij IV i V grupp [Oscillatory ranges elementorganic compounds of IV and V of groups]. Moscow, Nauka [Science]. 1971, pp. 60–72. (In Russian).
5. *Bellamy L.* IK-spektry slozhnyh molekul [IR spectrums of complex molecules]. Moscow, SILT, 1963. (In Russian).
6. *Kisilev A.V., Lygin V.I.* nfrakrasnye spektry poverhnostnyh soedinenij [Infrared ranges of superficial compounds]. Moscow, Science, 1972, pp. 190–194. (In Russian).
7. *Lipatov Yu.S.* Fiziko-himija napolnennyh polimerov [Physics and chemistry of the filled polymers]. Moscow, Himija [Chemistry]. 1977, p. 303. (In Russian).
8. *Mirkin L.I.* Rentgenostrukturnyj analiz. Spravochnoe rukovodstvo [X-ray diffraction analysis. Reference guide]. Moscow, Fizmatgiz, 1961, pp. 476–480. (In Russian).
9. *Pavlenko V.I., Paus K.F.* Sposob povysheniya termicheskoj ustojchivosti kremnijorganicheskih pokrytij na dispersnyh materialah [The method to increase thermal stability of silicone coatings on disperse materials]. Proc. «Chemistry and Physical Chemistry of Construction materials». Moscow, MISI, 1976. V.4. No. 22. pp. 11–16. (In Russian).
10. *Pavlenko V.I., Edamenko O.D., Yastrebinsky R.N., Cherkashina N.I.* Radiacionnozashhitnyj kompozicionnyj material na osnove polistirol'noj matricy [Radiation protective composite material on the basis of a polystyrene matrix]. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova [Bulletin of the Belgorod state technological university of V.G. Shukhov]. 2011, No. 3. pp. 113–116. (In Russian).
11. *Berg L.G.* Prakticheskoe rukovodstvo po termografii [A practice guidance on thermography]. Kazan, 1967. 240 p. (In Russian).
12. *Novikov V. M., Sviridov S. V., Pants L. I.* Aktivacija processov diffuzii i fazovyh prevrashhenij v ul'tradispersnyh sredah pri plasticheskoj deformacii [Activation of processes of diffusion and phase transformations in ultradisperse environments in case of plastic deformation] Metallophysics. 1984, V. 6, No. 3, pp. 114–115. (In Russian).
13. *Yastrebinskaya A.V.* Polymeric composites on the basis of organic silicon oligomers / the International research magazine. 2014. No. 6-1 (25). Page 76–77.
14. *Pavlenko V.I.* Issledovanie mehanizma razrusheniya gipsovogo kamnja pod vozdeystviem plesnevnyh gribov [Research of the mechanism of destruction of a plaster



- stone under the influence of mold fungi]. Pavlenko V.I., Shapovalov N.A., Yastrebinskaya A.V. Proc. of the conf. the Current trends in science and education, Tambov, 2013. pp. 109–110. (In Russian).
15. *Klochkov E.P., Pavlenko V.I., Matiukhin P.V., Yastrebinskaya A.V.* Modificirovanie prirodnykh mineral'nykh sistem dlja ochistki vody ot radionuklidov [Modifying of natural mineral systems for water treatment from radioactive nuclides]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [The modern problems of science and education]. 2012, No. 6, p. 137. (In Russian).
 16. *Yastrebinskaya A.V., Pavlenko V.I., Matiukhin P.V., Voronov D.V.* Mehanicheskaja aktivacija polimernykh dijelektricheskikh kompozicionnykh materialov v nepreryvnom rezhime [Mechanical activation of polymeric dielectric composites in the continuous mode]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova* [Bulletin of the Belgorod state technological university of V.G. Shukhov]. 2009. No. 3. pp. 74–77. (In Russian).
 17. *Ogrel L.Yu.* Modifikacija jepoksidnogo svjazujushhego polimetilsiloksanom dlja izgotovlenija stekloplastikovyykh trub i gazootvodjashhih stvolov [Modification epoxy binding polymethylsiloxane for manufacture of fiberglass pipes and gas outlet trunks], *Ogrel L.Yu., Yastrebinskaya A.V., Gorbunova I.Yu.* *Stroitel'nye materialy* [Structural materials]. 2006, No. 5, pp. 57–59. (In Russian).
 18. *Ogrel L.Yu.* Polimerizacija jepoksidnogo svjazujushhego v prisutstvii dobavki polimetilsiloksana [Polymerization epoxy binding in the presence of an additive Polymethylsiloxane]. *Ogrel L.Yu., Yastrebinskaya A.V., Bondarenko G.N.* *Stroitel'nye materialy* [Structural materials]. 2005. No. 9. pp. 82–87. (In Russian).
 19. *Yastrebinskaya A.V.* Modificirovannyj konstrukcionnyj stekloplastik na osnove jepoksidnykh oligomerov dlja stroitel'nykh izdelij [The modified constructional fiberglass on the basis of epoxy oligomers for structural products] Abstract of Ph.D. Thesis. Belgorod state technological university of V.G. Shukhov. Belgorod. 2004. 19 p. (In Russian).
 20. *Yastrebinskaya A.V.* Modificirovannyj konstrukcionnyj stekloplastik na osnove jepoksidnykh oligomerov dlja stroitel'nykh izdelij [The modified constructional fiberglass on the basis of epoxy oligomers for structural products]. Ph.D. Thesis, Belgorod, 2004, 157 p. (In Russian).
 21. *Ogrel L.Yu.* Strukturnoobrazovanie i svoystva legirovannykh jepoksidnykh kompozitov [Structurization and properties of the alloyed epoxy composites]. *Ogrel L.Yu., Yastrebinskaya A.V.* *Stroitel'nye materialy* [Structural materials]. 2004, no. 8, pp. 48–49. (In Russian).



22. *Yastrebinskaya A.V., Ogrel L.Yu.* Razrabotka i primenenie kompozitsionnogo materiala na osnove jepoksidianovoj smoly dlja stroitel'nyh konstrukcij i teplojenergetiki [Development and use of composite on the basis of epoksidianovy pitch for building constructions and power system]. *Sovremennye naukoemkie tehnologii* [The modern high technologies]. 2004. No. 2. p. 173. (In Russian).
23. *Falikman V.R., Weiner A.YA.* 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.
24. *Falikman V.R., Weiner A.YA.* 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.
25. *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.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Pavlenko Z.V., Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I. Nanodisperse metalloorganosiloxane fillers of polymers. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no. 4, pp. 113–130. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130. (In Russian).

Contact information

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



УДК 661.783

Автор: ПАВЛЕНКО Вячеслав Иванович, д-р техн. наук, проф., директор химико-технологического института, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия); ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, belpavlenko@mail.ru;

Автор: ЯСТРЕБИНСКИЙ Роман Николаевич, к-т физ.-мат. наук, доц., доцент кафедры теоретической и прикладной химии, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия); ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, yrndo@mail.ru;

Автор: ПАВЛЕНКО Зоя Владимировна, к-т техн. наук, доц., доцент кафедры технологии стекла и керамики, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия); ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, belpavlenko@mail.ru;

Автор: ЯСТРЕБИНСКАЯ Анна Викторовна, к-т техн. наук, доц., доцент кафедры безопасности жизнедеятельности, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия); ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, karanna1@mail.ru;

Автор: ЧЕРКАШИНА Наталья Игоревна, к-т техн. наук, доц., доцент кафедры теоретической и прикладной химии, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия); ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, natalipv13@mail.ru

НАНОДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Актуальным является синтез высокодисперсных гидрофобных металлоолигомеров, совместимых с полимерами с целью получения высокоэффективных однородных радиационно-защитных полимерных композитов с заданными свойствами. Наиболее перспективным является использование химически активных органосилоксанов и на их основе получение металлоолигомеров.

Разработан способ синтеза нанодисперсных олигомерных полиалкилсиликанатов свинца путем химического соосаждения водных растворов ионов свинца по золь-гель процессу, протекающему с участием алкилсиликанатов натрия. Реакция взаимодействия этилсиликанат натрия с ионами свинца в водном растворе протекает по механизму замещения ионов натрия в силонольной группе Si-ONa алкилсиликаната натрия на ион свинца. В конечном итоге происходит образование циклических структур и сшивка олигомерных молекул с увеличением числа силоксановых связей.



Рассмотрена микроструктура гидрофобного полиэтилсиликоната свинца, имеющая аморфно-кристаллический характер с плотной упаковкой металлоолигомерных молекулярных цепочек. Происходит реакция поликонденсации между гидроксильными ОН-группами металлоолигомера и гидроксида свинца, т.е. гидроксид свинца выполняет роль адсорбента, на котором хемосорбируется металлоолигомер, придающий гидрофобные свойства продукту. В результате достигается возможность осуществить направленную модификацию наполнителя в процессе совместного синтеза металлоолигомера и свинцового наполнителя, т.е. получить гидрофобный наполненный металлоолигомер в гомогенной среде.

Высокая дефектность полиэтилсиликоната свинца вызвана стерическими эффектами из-за больших размеров углеводородных этильных (C_2H_5) радикалов.

Молекулярная масса элементарного звена олигомера составляет около 600. Олигомер имеет цепочечную структуру, в силоксановой цепи которой возможно содержание силонольных групп ($\equiv Si-OH$). Элементарный состав и молекулярная масса синтезированного металлоолигомера приведены в таблице. Насыпная плотность полиэтилсиликоната свинца составляет 2250 кг/м^3 , а максимальная плотность при уплотнении достигает 5950 кг/м^3 .

Ключевые слова: нанодисперсные порошки, полиалкилсиликанат свинца, золь-гель технология, получение, свойства.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130)

МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАНЫХ СТАТЬИ (HTML-КОД):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<spanxmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:ture">Нанодисперсныеметаллоорганосилоксановые наполнители полимеров </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 4. – С. 113–130. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130." property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Павленко З.В., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. </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-4-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2016/</a>.<br />Пазрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="yrndo@mail.ru" rel="cc:morePermissions">yrndo@mail.ru</a>.
```



Введение

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

В связи с этим актуальным является синтез высокодисперсных гидрофобных металлоолигомеров, совместимых с полимерами с целью получения высокоэффективных однородных радиационно-защитных полимерных композитов с заданными свойствами.

Для решения поставленной задачи наиболее перспективным является использование химически активных органосилоксанов и на их основе получение металлоолигомеров. Необходим и новый технологический подход к решению поставленной комплексной задачи.

Химия свинецорганосилоксановых соединений привлекает в настоящее время особое внимание. Это объясняется многими ценными свойствами кремнийорганических соединений (высокой термической стабильностью, гидрофобностью, диэлектрическими характеристиками и устойчивостью к действию ряда агрессивных сред).

Хемосорбционное взаимодействие коллоидных металлов с органическими полимерами происходит только при наличии полярных групп в макромолекулах [1], в то время как связи C–H в углеводородных цепях не способны к таким взаимодействиям. Ввиду различия электроотрицательностей углерода и кремния (соответственно 2,5 и 1,8) и наличия у кремния вакантных 3d-орбиталей реакционная способность связей C–H и $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ существенно отличается [2]. В частности, реакция нуклеофильного замещения водорода у атома кремния на OH-группу протекает в мягких условиях. Свойства силанольных и карбонильных групп также существенно отличаются. Это связано с тем, что в группе $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ свободная электронная пара кислорода образует π -связь с 3d-орбиталями кремния [3]. В результате этого водород силанольной группы оказывается более протонизированным, чем в карбонильной группе, и может легче замещаться ионами металлов. Вследствие этого можно предположить, что при взаимодействии по-



лиорганосилоксанов, содержащих связи $\equiv\text{Si}-\text{H}$ или $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, с активными частицами иона металла возможно получение соответствующих металлоолигомеров.

Материалы

Для синтеза металлоолигомера использован водорастворимый этилсиликанат натрия ($\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$, где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) и водный раствор, содержащий ионы Pb^{2+} .

Результаты исследования и их обсуждение

Этилсиликанат натрия в воде состоит из мономерных и димерных молекул [2]. Реакция взаимодействия этилсиликаната натрия с ионами свинца в водном растворе протекает по механизму замещения ионов натрия в силонолятной группе $\text{Si}-\text{ONa}$ алкилсиликаната натрия на ион свинца. На это указывает отсутствие в ИК-спектре полосы поглощения $\equiv\text{Si}-\text{ONa}$ в синтезированном полиалкилсиликанате свинца при 965 см^{-1} [4], характерной для полиалкилсиликоната натрия (рис. 1).

В ИК-спектрах наблюдается расщепление полос поглощения связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, характерное для разветвленных циклосилоксанов (полоса поглощения при 1040 см^{-1}) [3]. В то же время отсутствие полос поглощения $1060-1080\text{ см}^{-1}$ указывает на не характерность линейного строения металлоолигомерных молекул [5, 6].

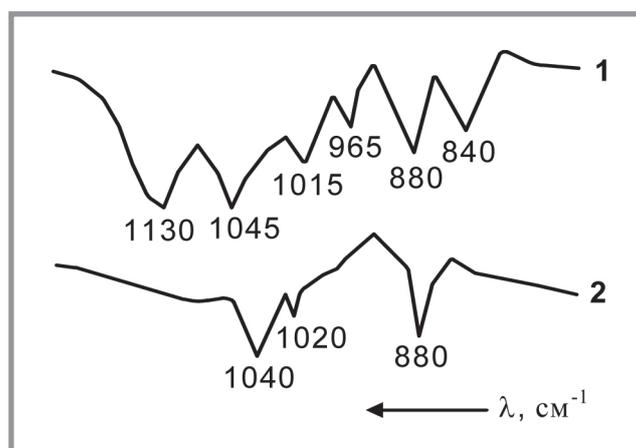
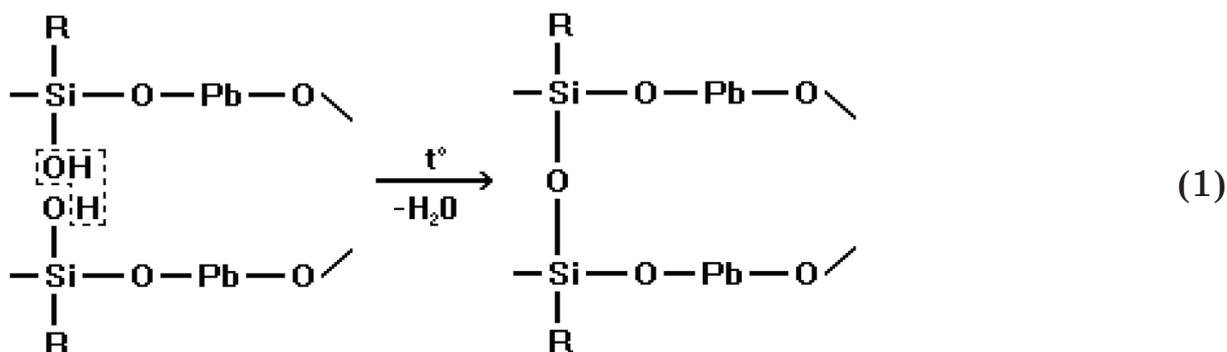


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров:

1 – полиалкилсиликонат натрия; 2 – полиалкилсиликонат свинца

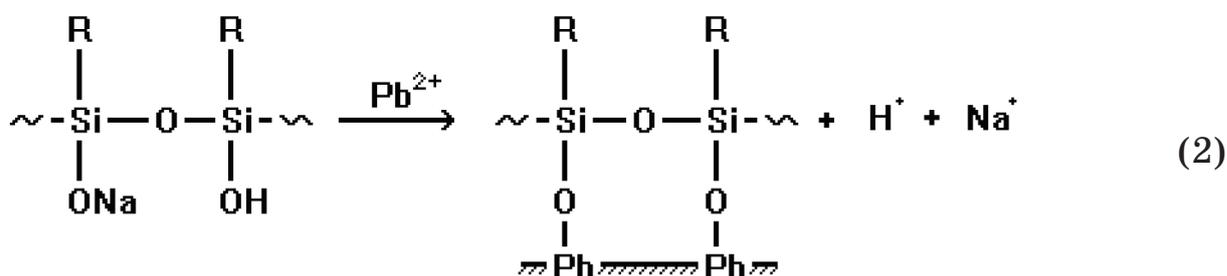


Вместе с тем, исчезновение полосы поглощения $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ при 840 см^{-1} для полиалкилсиликоната свинца показывает, что в условиях получения металлоолигомера может иметь место также поликонденсация молекул олигомера [7] по схеме 1.



В конечном итоге происходит образование циклических структур и сшивка олигомерных молекул с увеличением числа силоксановых связей. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям группы $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$, в ИК-спектрах отчетливо не проявляются. Возможно, это связано с тем, что полоса поглощения связи $\equiv\text{Si}-\text{O}$ в $\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$ лежит в области 950 см^{-1} [4], а связи $-\text{O}-\text{Pb}-$ в области $400-500\text{ см}^{-1}$ [4, 5], где в этих же областях спектров исходных кремнийорганических олигомеров располагаются интенсивные полосы поглощения.

Активные частицы свинца могут взаимодействовать с протонизированными атомами водорода в концевых силанольных группах алкилсиликоната натрия с образованием химических связей ($\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$) по схеме 2.



В то же время кислород силоксановых связей вследствие $d\pi-\text{P}\pi$ – сопряжения [1] не является донором электронов, и образование связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ маловероятно.

Согласно данным [7], в аморфных линейных полимерах и олигомерах молекулярные цепочки располагаются приблизительно параллель-



но 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 свинца указывает на аморфно-кристаллический характер металлополимера со средней величиной аморфного гало, равного около 3 \AA , что свидетельствует об уплотнении структуры полимерных металлоолигомерных молекулярных цепочек (рис. 2).

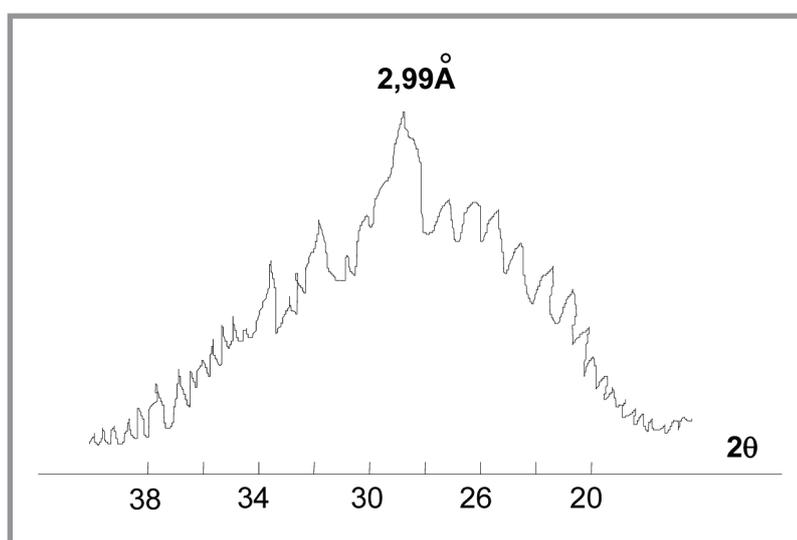


Рис. 2. Фрагмент спектра рентгеноструктурного анализа полиэтилсиликоната свинца

На дифрактограммах РФА полиэтилсиликоната свинца зафиксированы рефлексы при $6.326; 6.607; 3.290; 3.164; 2.998; 2.903; 2.752 \text{ \AA}$, которые, согласно [8], близки к Si-O-Pb группировкам металлосилоксанов слоистого типа. Однако определение состава минеральных фаз полиэтилсиликоната свинца методом РФА затруднено.

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



интенсивности этих рефлексов при увеличении концентрации свинца в полиэтилсиликонате свинца.

Так как алкилсиликонаты натрия в воде гидролизуются с образованием щелочи, при синтезе полиалкилсиликоната свинца возможно образование гидроксида свинца, который при температуре 423–453 К дегидратирует до оксида свинца. Возможен и переход гидроксида свинца на воздухе в процессе сушки в основной карбонат $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Однако на дифрактограммах РФА полученного металлоолигомера оксид свинца и основной карбонат свинца не обнаружены. Это, по-видимому, связано с реакцией поликонденсации между гидроксильными ОН-группами металлоолигомера и гидроксида свинца, т.е. гидроксид свинца может выполнять роль адсорбента, на котором хемосорбируется металлоолигомер, придающий гидрофобные свойства продукту. В результате достигается возможность осуществить направленную модификацию наполнителя в процессе совместного синтеза металлоолигомера и свинцового наполнителя, т.е. получить гидрофобный наполненный металлоолигомер в гомогенной среде.

Следует отметить, что модифицирование наполнителей из водных растворов имеет специфические преимущества, связанные с эффектом ориентации молекул гидрофобизатора относительно поверхности адсорбента [9, 10].

На рис. 3 представлены термограммы полиалкилсиликоната натрия и полиалкилсиликоната свинца. Эндотермические эффекты при 463 К полиалкилсиликоната натрия и 481 и 518 К полиалкилсиликоната свинца соответствуют процессам дегидратации компонентов, на что указывает наличие потери массы при 523 К: 0.9% для полиалкилсиликоната свинца и 1.7% для полиалкилсиликоната натрия.

На повышенную термостабильность полиалкилсиликоната свинца по сравнению с полиалкилсиликонатом натрия указывает и положение экзотермических эффектов на кривых ДТА (рис. 3), соответствующие [11] разрыву связей Si–R в олигомерах. Так, для полиалкилсиликоната натрия зафиксирован экзоэффект при 613 К, а для полиалкилсиликоната свинца – при 613 и 653 К, т.е. положение экзоэффекта для полиалкилсиликоната свинца смещается в высокотемпературную область на 40 К. Термогравиметрическое исследование показало, что значительная потеря массы полиалкилсиликоната натрия начинается при 573 К, а металлоолигомера – при 523–573 К (температурный интервал окисления).



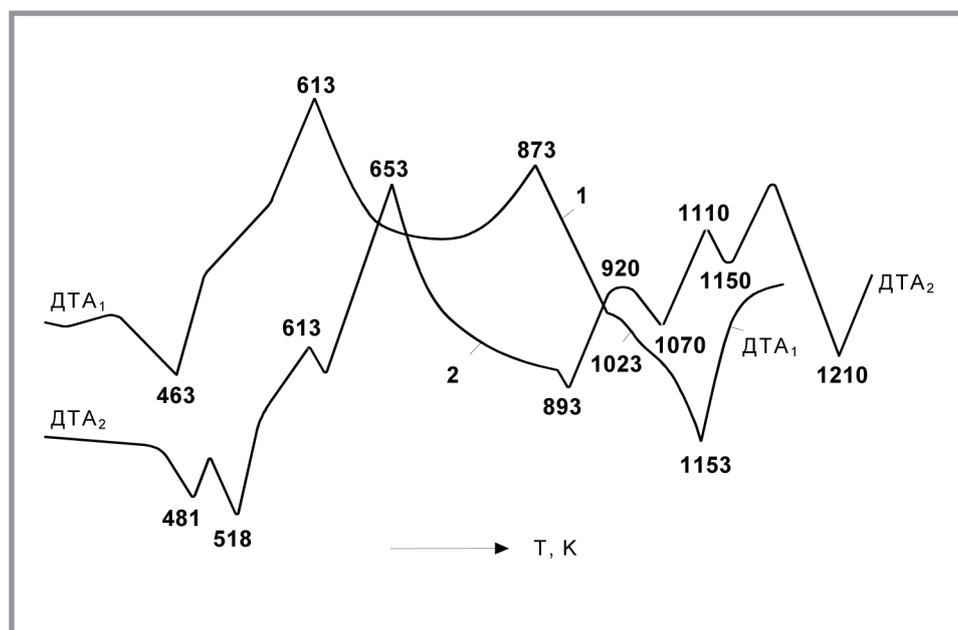


Рис. 3. Термограммы:

1 – полиалкилсиликонат натрия; 2 – полиалкилсиликонат свинца

Повышенная термическая устойчивость органосилоксана при введении в силоксановую цепь свинца может быть связана с тем, что катионы акцепторного типа (в том числе и свинца) обладают повышенным сродством к электрону. В этом случае электронная плотность с анионного кислорода смещается преимущественно не на 3d-орбитали кремния, а на вакантные p- и d-орбитали катиона-акцептора (свинца). 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 свинца, указывает тот факт, что металлоолигомеры теряют растворимость в воде и органических средах (этиловый спирт, бензол, гексан и др.).

Краевой угол смачивания полиалкилсилоканата свинца составляет 110–120°, что свидетельствует о достаточно высоких гидрофобных свойствах полученного в процессе термообработки (423–453 К) полиалкилсиликоната свинца [5].

На рис. 4 приведены спектры угловой корреляции полиалкилсилоканата свинца различной удельной поверхности.



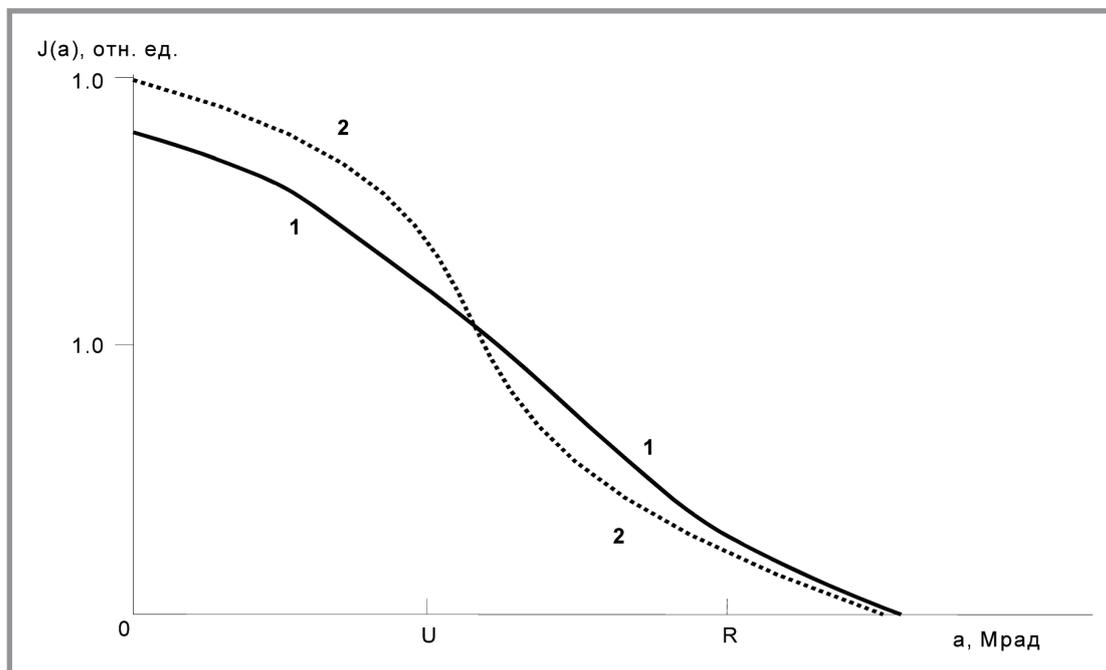


Рис. 4. Спектры угловой корреляции ПЭСС различной удельной поверхности:
1 – $35 \text{ м}^2/\text{г}$; 2 – $42 \text{ м}^2/\text{г}$

Результаты математической обработки данных на ЭВМ показывают, что основной вклад в спектры ЭПА дают гауссовы компоненты, причем их полуширина уменьшается при переходе от порошка с удельной поверхностью ($35 \text{ м}^2/\text{г}$) к повышенной ($42 \text{ м}^2/\text{г}$). Это объясняется повышенной дефектностью высокодисперсных порошков полиалкилсилоканата свинца. Согласно [12], такие дефекты могут представлять собой вакансии (или их комплексы). Избыточная концентрация вакансий, по-видимому, может быть основной причиной высокой адсорбционной активности полиалкилсилоканата свинца [13–25].

По данным ИК-спектроскопии, криоскопического метода анализа и масс-спектроскопии примерная схема элементарного звена олигомерной цепи образующегося полиалкилсилоканата свинца представляется в виде схемы 4, где $n = 12$.

Молекулярная масса элементарного звена олигомера составляет около 600. Олигомер имеет цепочечную структуру, в силоксановой цепи которой возможно содержание силонольных групп ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$).

Элементарный состав и молекулярная масса синтезированного металлоолигомера приведены в табл. Насыпная плотность полиэтилилси-





ликаната свинца составляет 2250 кг/м³, а максимальная плотность при уплотнении достигает 5950 кг/м³.

Таблица

Элементарный состав и молекулярная масса синтезированного металлоолигомера

Атомный состав полиэтилсиликаната свинца, % мас.						Молекулярная масса полиэтилсиликаната свинца
Si	Na	Pb	O	H	C	
12.10	0.10	78.83	4.41	0.32	4.24	7200

Заключение

Разработан способ синтеза высокодисперсного олигомерного полиалкилсиликоната свинца путем химического соосаждения водных растворов ионов свинца по золь-гель процессу, протекающему с участием алкилсиликонатов натрия. Достигнута возможность осуществить направленную модификацию наполнителя в процессе совместного синтеза металлоолигомера и свинцового наполнителя, т.е. получить гидрофобный наполненный металлоолигомер в гомогенной среде. Микроструктура гидрофобного полиэтилсиликоната свинца представляет собой аморфно-кристаллический характер с плотной упаковкой металлоолигомерных молекулярных цепочек. Высокая дефектность полиэтилсиликоната свинца вызвана стерическими эффектами из-за больших размеров углеводородных этильных (C₂H₅) радикалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.



УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

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

Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Павленко З.В., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Нанодисперсные металлоорганосилоксановые наполнители полимеров // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 4. – С. 113–130. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Pavlenko Z.V., Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I. Nanodisperse metalloorganosiloxane fillers of polymers. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 4, pp. 113–130. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130). (In Russian).

Библиографический список:

1. Промышленные полимерные композиционные материалы. // Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1995. – 472 с.
2. *Соболевский М.В.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1995. – 320 с.
3. *Андрианов К.А.* Кремнийорганические соединения. – М.: Химия, 1975. – 328 с.
4. *Чумаевский И.А.* Колебательные спектры элементоорганических соединений IV и V групп. – М.: Наука, 1971. – С. 60–72.
5. *Беллами Л.* ИК-спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963.
6. *Кисилев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972. – С. 190–194.
7. *Липатов Ю.С.* Физико-химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – С. 303.
8. *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. – М.: Физматгиз, 1961. – С. 476–480.
9. *Павленко В.И., Паус К.Ф.* Способ повышения термической устойчивости кремнийорганических покрытий на дисперсных материалах // Химия и физико-



- химия строительных материалов: Межвуз. сб. тр. – М.: МИСИ, 1976. – Т. 4, № 22. – С. 11–16.
10. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы / В.И. Павленко, О.Д. Едаменко, Р.Н. Ястребинский, Н.И. Черкашина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.
 11. *Берг Л.Г.* Практическое руководство по термографии. – Казань, 1967. – 240 с.
 12. *Новиков В.М., Свиридов С.В., Трусов Л.И.* Активация процессов диффузии и фазовых превращений в ультрадисперсных средах при пластической деформации // Металлофизика. – 1984. – Т. 6, № 3. – С. 114–115.
 13. *Ястребинская А.В.* Полимерные композиционные материалы на основе кремнийорганических олигомеров // Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – № 6–1 (25). – С. 76–77.
 14. *Павленко В.И.* Исследование механизма разрушения гипсового камня под воздействием плесневых грибов / В.И. Павленко, Н.А. Шаповалов, А.В. Ястребинская // Современные тенденции в образовании и науке: материалы междунар. науч.-практич. конф. – Тамбов, 2013. – С. 109–110.
 15. Модифицирование природных минеральных систем для очистки воды от радионуклидов / Е.П. Ключков, В.И. Павленко, П.В. Матюхин, А.В. Ястребинская // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 137.
 16. Механическая активация полимерных диэлектрических композиционных материалов в непрерывном режиме / А.В. Ястребинская, В.И. Павленко, П.В. Матюхин, Д.В. Воронов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 74–77.
 17. *Огрель Л.Ю.* Модификация эпоксидного связующего полиметилсилоксаном для изготовления стеклопластиковых труб и газоотводящих стволов / Л.Ю. Огрель, А.В. Ястребинская, И.Ю. Горбунова // Строительные материалы. – 2006. – № 5. – С. 57–59.
 18. *Огрель Л.Ю.* Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана / Л.Ю. Огрель, А.В. Ястребинская, Г.Н. Бондаренко // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82–87.
 19. *Ястребинская А.В.* Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук. // Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – Белгород. 2004. – 19 с.
 20. *Ястребинская А.В.* Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: диссертация на



соискание ученой степени кандидата технических наук. – Белгород, 2004. – 157 с.

21. *Огрель Л.Ю.* Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов / Л.Ю. Огрель, А.В. Ястребинская // *Строительные материалы.* – 2004. – № 8. – С. 48–49.
22. *Ястребинская А.В.* Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксидиановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики / А.В. Ястребинская, Л.Ю. Огрель // *Современные наукоемкие технологии.* – 2004. – № 2. – С. 173.
23. *Фаликман В.Р., Вайнер А.Я.* Фотокаталитические цементные композиты, содержащие мезо-пористые наночастицы диоксида титана // *Нанотехнологии в строительстве.* – Том 6, № 1. – С. 14–26.
24. *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.
25. *Иванов Л.А., Муминова С.Р.* Новые технические решения в области нанотехнологий. Часть 1 // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2016. – Том 8, № 2. – С. 52–70.

Контакты

e-mail: yrndo@mail.ru. Тел.: (4722) 55-16-62

