

## ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ $Fe_2O_3$ НА ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЁМА С АДсорБИРОВАННЫМ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОМ

В. М. Богатырев, М. В. Галабурда, Н.В.Борисенко

*Институт химии поверхности им. О.О. Чуйка Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина*

*Методами ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа исследованы особенности термического превращения адсорбированного полиметилфенилсилоксана (ПМФС), а также влияние наночастиц  $Fe_2O_3$  на эти преобразования. Установлено, что ПМФС обуславливает гидрофобные свойства соединения  $SiO_2$ /ПМФС в интервале температур 250-350 °С при концентрации полимера 20-40 %, а присутствие оксида железа повышает термическую стойкость гидрофобного покрытия (10-40 % ПМФС) в интервале 100-400 °С.*

### Введение

Анализ тенденций развития современного материаловедения свидетельствует об увеличении спроса на материалы полифункционального назначения, которые обладают значительной теплостойкостью, а также характеризуются стабильностью свойств. Потребности в полимерных покрытиях для защиты различных материалов и изделий от влаги и требования к их эксплуатационной надежности в настоящее время неуклонно растут. Широкое распространение среди таких гидрофобизирующих покрытий получили лакокраски и композитные материалы на основе кремнийорганических (полиорганосилоксановых) пленкообразователей [1, 2].

Важным направлением при создании новых полимерных композитов является исследование влияния дисперсных наполнителей на термическую деструкцию полимеров, и особое место в этом направлении занимают полиорганосилоксаны. Известно, что термическая и термоокислительная деструкция является не только критерием температурного ограничения в использовании полимерных композитов, но и методом получения новых органосиликатных и керамических материалов из кремнийорганических прекурсоров. Новый импульс эти исследования получили вследствие интенсивного развития работ в области наноразмерных наполнителей полимеров [3, 4]. Развитие методов синтеза оксидных наночастиц вызывает необходимость в исследовании особенностей протекания химических реакций в процессе термического разложения полимеров, наполненных наночастицами оксидов металлов и влияние этих процессов на конечные свойства материалов [5].

В данной работе рассмотрено влияние оксида железа, синтезированного в кремнеземной матрице, на изменение гидрофобности адсорбированного полиметилфенилсилоксана после термической обработки на воздухе.

### Экспериментальная часть

В работе использован пирогенный кремнезем марки Асил-300,  $S_{уд}=342$  м<sup>2</sup>/г (Калушский опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины), ацетилацетонат железа  $Fe(acac)_3$  «ч» ТУ 6-09-09-631-75, метилфенилсилоксановый полимер (ПМФС), коммерческое название «Кремнийорганический лак КО-08 («Кремнийполимер», Украина).

Кремнезем, модифицированный наночастицами оксида железа, готовили обработкой пирогенного кремнезема раствором ацетилацетоната Fe (III) в изопропанол

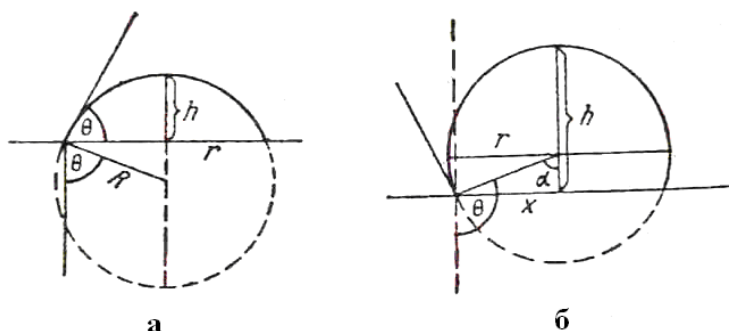
с последующим упариванием дисперсии и прокаливанием сухого продукта при 600 °С. В этих условиях в кремнеземной матрице формируются наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [6, 7]. Использованы образцы с содержанием железа 0,2 ммоль/г  $\text{SiO}_2$ .

Образцы с адсорбированным ПМФС (10-40 % от массы  $\text{SiO}_2$ ) получали упариванием дисперсий кремнеземного порошка в толуольном растворе полимера при расчетных соотношениях компонентов. Полученный продукт сушили при 90 °С на воздухе до полного удаления растворителя.

ИК спектроскопические измерения проводили на приборе ThermoNicolet Nexus методом диффузного отражения с Фурье преобразованием. Перед измерением образцы растирали с KBr в соотношении 1:10. Для обработки спектров использовали программу «Omnis v.6.1». Величина интегральной интенсивности полос поглощения (ПП) приведена в единицах функции Кубелка-Мунка.

Термоокислительную деструкцию адсорбированного ПМФС исследовали методом термогравиметрии с использованием дериватографа марки «Q-1500D» с системой компьютерной регистрации данных. Навески образцов при измерениях составляли 218-234 мг, скорость повышения температуры 10 град/мин.

Гидрофобные свойства определяли по изменению краевого угла смачивания водой пластинки из прессованного образца. Каплю воды на пластинке фотографировали и краевой угол определяли по форме капли на экране компьютера. Для этого измеряли высоту  $h$  капли и радиус или диаметр площади контакта капли с поверхностью  $r$  (рис. 1) [8]. Точность измерений краевого угла не превышает, как правило, 5 °.



**Рис. 1.** Схема определения краевого угла смачивания (а) - для углов  $\theta < 90^\circ$ ; (б) - для углов  $\theta > 90^\circ$ .

Значение краевого угла рассчитывают по формулам - для углов  $\theta < 90^\circ$  (рис. 1, а):

$$\operatorname{tg} \theta = 2r \cdot h / (r^2 - h^2).$$

Для углов  $\theta > 90^\circ$  (рис. 1, б), когда капля воды не смачивает поверхность:

$$\operatorname{tg} \theta = (\sqrt{2h \cdot r - h^2}) / (r - h).$$

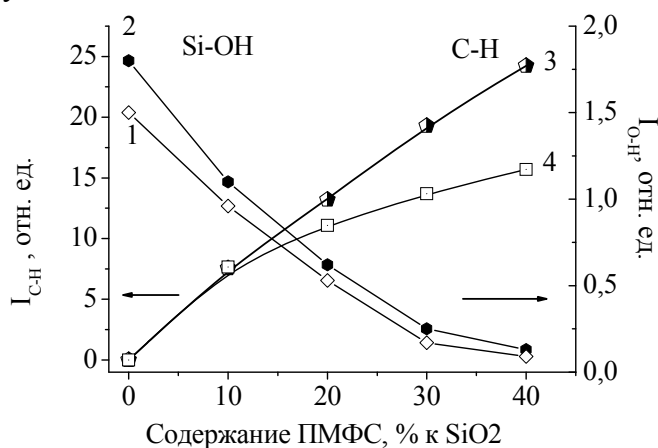
Угол смачивания  $\theta$  определяли по значению величины  $\operatorname{tg} \theta$ .

### Результаты и обсуждение

Кремнийорганические полимеры, на основе которых изготавливают промышленные кремнийорганические лаки и смолы, представляют собой продукты соконденсации три- и дифункциональных мономеров. Варьируя соотношение фенилтрихлорсилана  $\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$  и диметилдихлорсилана  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , получают метилфенилсилоксановые полимеры разветвленного строения с соотношением R/Si в пределах 1,0 – 1,6 [9]. Полученные полимеры содержат функциональные фенилсилильные и диметилсилильные группы:



Контроль содержания ПМФС в образце осуществляли по изменению интегральной интенсивности полос поглощения валентных колебаний связей C-H (3000-2900  $\text{cm}^{-1}$  и 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к метилсилильным  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$  и фенилсилильным  $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$  группам, соответственно) и валентных колебаний связей Si-O-H (3748  $\text{cm}^{-1}$ ) в зависимости от содержания полимера (рис 2). С увеличением содержания полимера на поверхности кремнезема уменьшается полоса поглощения валентных колебаний при 3748  $\text{cm}^{-1}$ . Адсорбция ПМФС сопровождается уменьшением интенсивности ПП валентных колебаний силанольных групп (3748  $\text{cm}^{-1}$ ). При 40 % интенсивности ПП практически равна нулю.

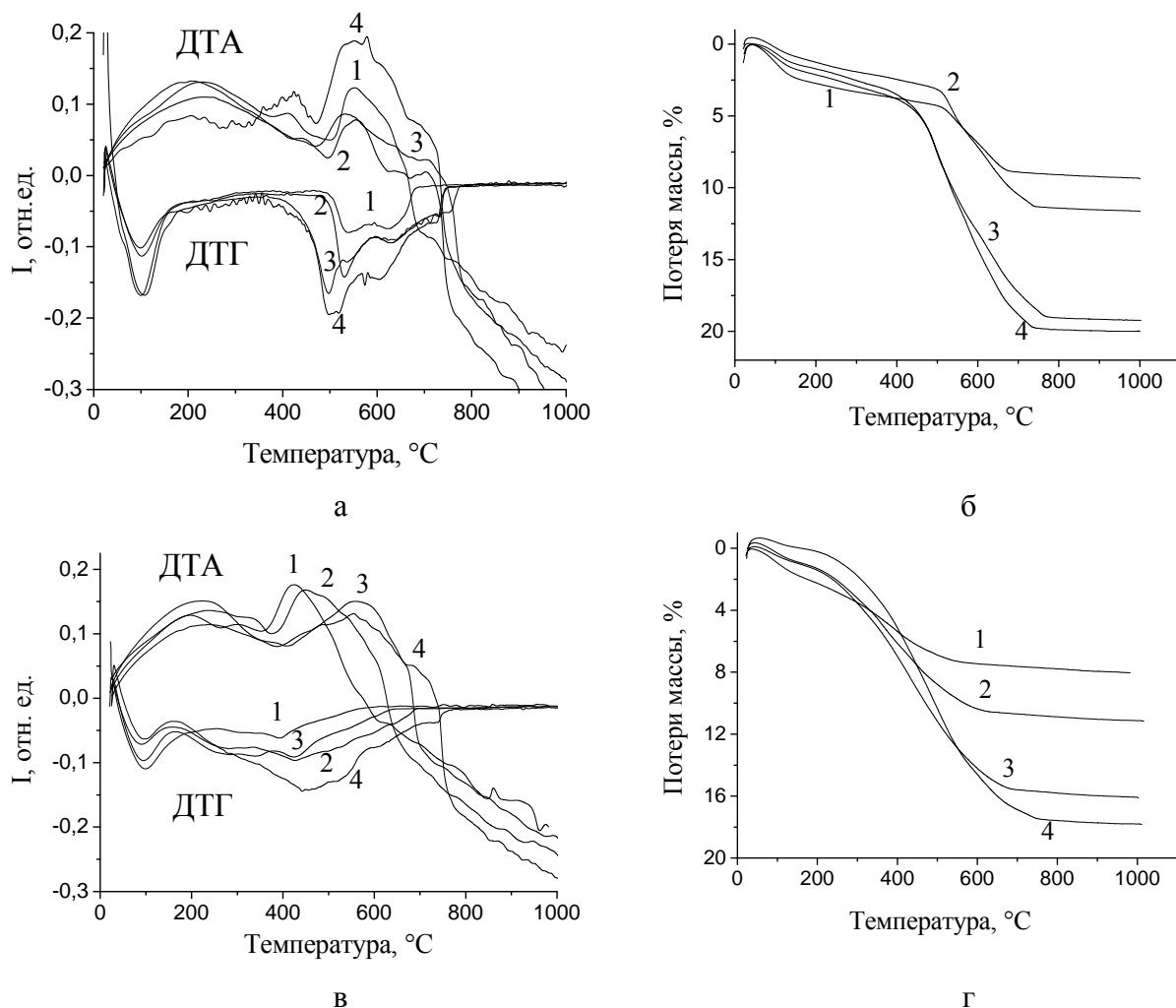


**Рис. 2.** Зависимость величины интегральной интенсивности ПП валентных колебаний связей C-H ( $I_{\text{C-H}}$ ) при 3100–2900  $\text{cm}^{-1}$  (3,4) и ПП силанольных групп SiOH ( $I_{\text{O-H}}$ ) при 3748  $\text{cm}^{-1}$  (1,2) от расчетного содержания адсорбированного ПМФС в образцах SiO<sub>2</sub>/ПМФС (2,3) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПМФС (1,4)

Несмотря на равное расчетное содержание полимера в образцах исходного и железосодержащего кремнезема, характер изменения величины  $I_{\text{C-H}}$  для этих двух серий образцов отличается. Уточнение содержания полимера на поверхности кремнеземных образцов проведено по результатам дериватографических измерений.

Данные термогравиметрии образцов SiO<sub>2</sub>/ПМФС и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПМФС приведены на рис. 3. Для всех образцов характерно уменьшение количества физически сорбированной воды с увеличением содержания полимера. Это хорошо видно по изменению кривых ТГ и ДТГ до температуры 200 °С. Термоокислительная деструкция ПМФС, адсорбированного на поверхности исходного кремнезёма и модифицированного оксидом железа, сопровождается экзотермическим эффектом. Следует отметить, что интенсивность экзотермических эффектов на кривых ДТА не имеет линейной зависимости от количества адсорбированного ПМФС. Также различна и форма кривых ДТА. В образцах с исходным кремнеземом  $T_{\text{макс}}$  основного экзоэффекта находится в интервале 530-570 °С. Однако в случае с железосодержащими образцами  $T_{\text{макс}}$  экзотермического эффекта наблюдается уже при 420 °С с 10 % ПМФС и достигает 570 °С при повышении содержания полимера. Кривые ДТГ и ТГ (рис.3) показывают интенсивное уменьшение потери массы в интервале ~ 350-750 °С для образцов

SiO<sub>2</sub>/ПМФС. В случае образцов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПМФС температурный интервал потери массы, который можно отнести к термоокислительной деструкции, начинается уже от 160 °С и завершается в области 750 °С.



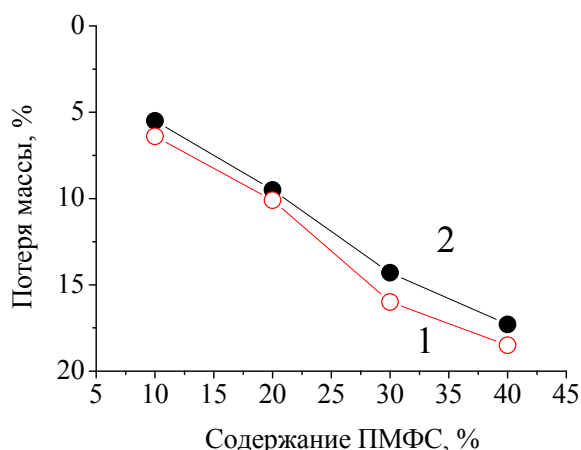
**Рис. 3.** Кривые ДТА/ДТГ (а,в) и ТГ (б,г) для образцов SiO<sub>2</sub>/ПМФС (а,б) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПМФС (в,г) при содержании ПМФС: 1-10%, 2-20%, 3-30%, 4- 40 %

По результатам термогравиметрии, деструкция ПМФС в присутствии наночастиц оксида железа начинается при более низких температурах и температурный интервал процесса термоокислительной деструкции расширяется. Интересно, что наблюдаемые отличия в термоокислительной деструкции полимера в присутствии наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласуются с результатами исследованной ранее термической деструкцией ПМФС в вакууме изученной методом термодесорбционной масс-спектрометрии [ 10 ].

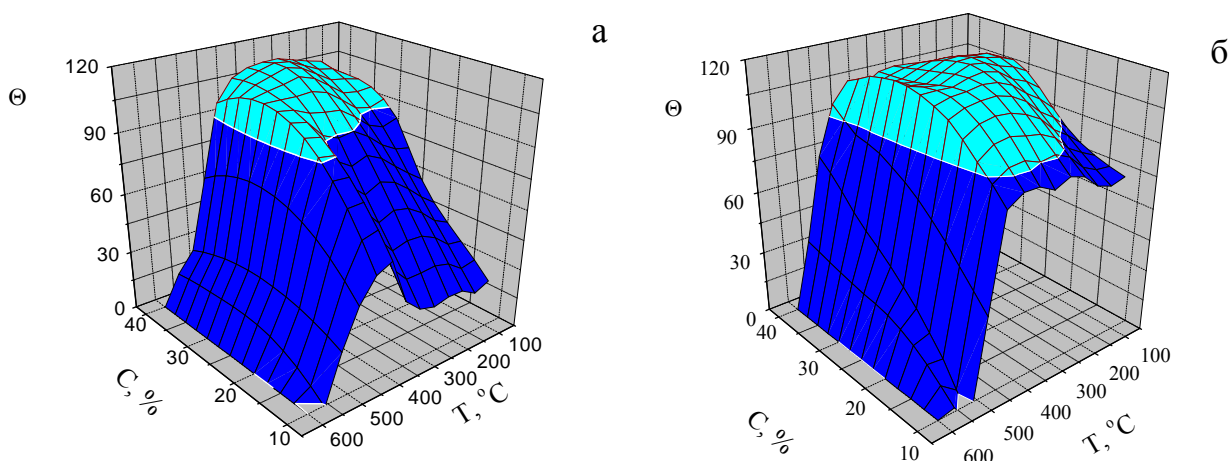
По кривым ТГ определили значения потерь массы во всех образцах в интервале температур 200-800 °С (рис. 4). В отличие от результатов ИК-спектроскопии (рис. 2), наблюдается достаточно хорошее совпадение между расчетным содержанием ПМФС и потерями массы в образцах SiO<sub>2</sub>/ПМФС и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПМФС.

Оценку гидрофильно-гидрофобных свойств всех образцов проводили по общей схеме. Порошок кремнезема с нанесенным ПМФС прессовали в пластинки размером 24 × 8 мм при давлении 50 ГПа. На пластинку медицинским шприцем наносили каплю воды и проводили измерения (фотографировали). Затем пластину помещали в печь для термообработки на воздухе в течение 1 ч. После остывания пластины вновь наносили каплю воды и проводили измерения. Температурную обработку проводили от 100 до

600 °С через каждые 50 °С. Результаты эксперимента представлены на рис. 5 в виде трехмерных графиков.



**Рис. 4.** Зависимость потери массы образцов  $\text{SiO}_2/\text{ПМФС}$  (1) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ПМФС}$  (2) от расчетного содержания ПМФС в образцах при термоокислительной деструкции в интервале температур 200-800 °С



**Рис. 5.** Зависимость краевого угла смачивания водой от температуры прокаливания образцов  $\text{SiO}_2/\text{ПМФС}$  (а) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ПМФС}$  (б) при содержании ПМФС 10-40%.

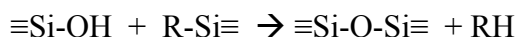
На диаграммах отчетливо видно, что в образцах с наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  область гидрофобности ( $\theta > 90^\circ$ ) более широкая.

Максимальные значения краевого угла смачивания для образцов  $\text{SiO}_2/\text{ПМФС}$  наблюдались в интервале температур 250-350 °С и составили 106-110 ° (30% и 40% полимера). Для образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ПМФС}$  максимальные углы смачивания определены в 108-115 ° и наблюдаются в более широком интервале температур 100-350 °С (30% полимера).

В проведенных исследованиях наблюдается взаимосвязь во влиянии наночастиц оксида железа на изменения в термических превращениях адсорбированного ПМФС и на изменения гидрофобных свойств полимерных слоев после термообработки.

Использованный в работе ПМФС имеет трехмерную шитую силоксановую структуру с диметилсилильными и фенилсилильными группами. Адсорбированный на кремнеземной поверхности полимер взаимодействует с силанольными группами и может образовывать водородные связи с участием кислорода силоксановых мостиков и  $\pi$ -электронов фенильных колец [11]. Образование таких адсорбционных комплексов сопровождается уменьшением интенсивности ПП при  $3748 \text{ см}^{-1}$ . Образцы с 10 % и 20 %

полимера содержат достаточное количество свободных групп Si-O-H для образования водородных связей с молекулами воды и повышения гидрофильности поверхности. По-видимому, адсорбированные фрагменты трехмерного полисилоксана не обладают достаточной гибкостью для образования плотного адсорбционного слоя, как в случае с линейными полисилоксанами [5, 12]. С началом термоокислительной деструкции структура адсорбированного полисилоксана трансформируется с образованием более плотного покрытия, способствующего увеличению гидрофобных свойств. Такой процесс может быть представлен следующей схемой реакции



В присутствии кислорода реакция протекает с образованием различных промежуточных кислородных продуктов окисления RH вплоть до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при повышении температуры [13].

По данным термогравиметрии в присутствии наночастиц оксида железа деструкция ПМФС начинается при более низких температурах. Скорость начала термоокислительной деструкции, судя по кривым ТГ и ДТГ, намного ниже, чем в образцах  $\text{SiO}_2$ /ПМФС. Небольшие изменения массы образцов связаны с незначительным уменьшением количества органических функциональных групп, придающих гидрофобные свойства. В этом случае и структурные преобразования адсорбированного полимера происходят при более низких температурах. Вероятно, наблюдается ситуация, когда именно структура полиорганосилоксанового слоя на поверхности кремнезема является определяющим фактором в повышении гидрофобных свойств ПМФС.

## Выводы

Таким образом, присутствие наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности кремнезема с адсорбированным ПМФС способствует повышению гидрофобных свойств полимерного покрытия. Установлена взаимосвязь между снижением температуры начала деструкции адсорбированного на кремнеземе ПМФС и усилением гидрофобных свойств покрытия в присутствии наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## Литература

1. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – Москва: Химия, 1975. – 296 с.
2. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
3. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites / Schmidt D., Shah D., Giannelis E. P. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2002. – V. 6. – P. 205-212.
4. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet / Balazs A. C., Emrick T., Russell Th. P. // *Science*. – 2006. – V. 314, – P. 1107 – 1110.
5. Effect of chemical modification of silica surface with metal oxides on the thermal properties of adsorbed polydimethylsiloxane/ Borysenko M. V., Bogatyrov V. M., Dyachenko A. G., Pokrovskiy V. A. // *Interdepartmental Digest "Chemistry, physics and technology of surfaces"*. – 2002. – № 7-8. – P. 11-18.
6. Synthesis of nanocomposites  $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ : chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium / V. M. Bogatyrov, M. V. Borysenko, M. V. Gaeva et al. // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2007. – V. 5. – № 2. – P. 425–433.
7. О структуре оксида железа, полученного термолизом ацетилацетоната железа (III) в кремнеземной матрице / Е. И. Оранская, Ю. И. Горников, В. М. Богатырев и др. // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвячена 90-річчю

- Національної академії наук України „Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів” Україна. – Київ, 2008. – С. 27-28.
8. Градус Л.Я. Руководство по дисперсному аналізу методом мікроскопії. – М.: Хімія, 1979. – 232 с.
  9. Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. – М.: Хімія, 1978. – 112 с.
  10. Влияние наночастиц оксида железа на термическую деструкцию адсорбированого на кремнеземе полиметилфенилсилоксана / В.М. Богатырев, М.В. Галабурда В.А. Покровский, Б.Г. Мисчанчук // Хімія, фізика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 16. – С. 234-242.
  11. Харитонов Н. П., Островский В. В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. – Л.: Наука, 1982. – 208 с.
  12. Богатырев В. М., Борисенко Н. В. Термическая деструкция полидиметилсилоксана на поверхности пирогенного кремнезема // Журн. прикл. химии, 1999. - Т. 72, Вып. 2. - С. 292-298.
  13. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Л. Н. Барабанов, С. Е. Бабаш и др. // - М.: Хімія, 1987. – 240 с.

## **INFLUENCE OF Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOPARTICLES ON THE HYDROPHOBIC PROPERTIES OF SILICA WITH ADSORBED POLYMETHYLPHENYLSILOXANES**

**V.M. Boratyrev, M.V. Galaburda, M.V. Borysenko**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*By means of the IR-spectroscopy and differential thermal analysis a research has been made into peculiarity of thermal transformation of adsorbed polymethylphenylsiloxanes (PMPS), as well as influence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on these transformations. It was experimentally estimate, that PMPS provides stable hydrophobic properties of SiO<sub>2</sub>/ PMPS compound in the temperature interval 250-350 °C with concentration of the PMPS 20-40 %. And Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presence increases thermal stability of hydrophobic coating (10-40 % PMPS) up to 500 °C.*

## **ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ГІДРОФОБНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМУ З АДСОРБОВАНИМ ПОЛІМЕТИЛФЕНІЛСИЛОКСАНОМ**

**В. М. Богатирьов, М. В. Галабурда, М.В.Борисенко**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна*

*Методами ІЧ-спектроскопії та диференційного термічного аналізу досліджено особливості термічного перетворення адсорбованого поліметилфенілсилоксану (ПМФС), а також вплив наночастинок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ці перетворення. Встановлено, що ПМФС обумовлює гідрофобні властивості сполуки SiO<sub>2</sub>/ПМФС в інтервалі температур 250-350 °С при концентрації полімеру 20-40%, а присутність оксиду заліза підвищує термічну стійкість гідрофобного покриття (10-40% ПМФС) в інтервалі 100-400 °С.*