

*Черкашина Н.И., канд. техн. наук, доц.**Павленко А.И., магистрант**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРИДА ТИТАНА ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫМИ СТРУКТУРАМИ\*

natalipv13@mail.ru

*Повышение совместимости матрицы и наполнителя – это основной фактор, влияющий на свойства полимерного композиционного материала. Применение поверхностной обработки органосилоксановыми структурами, в частности кремнийорганическими жидкостями, существенно повышает совместимость. Обработанный наполнитель, имеющий, как и полимер, гидрофобную поверхность, намного легче распределяется в матрице полимера, и конечный расплав имеет меньшую вязкость, что снижает нагрузку на оборудование, предотвращает механодеструкцию.*

*В данной работе исследовалась возможность модифицирования гидрида титана, с целью его совмещения с неполярной полимерной матрицей для создания новых полимерных композитов, обладающих улучшенными нейтронно-защитными свойствами. Для получения порошка гидрида титана, обладающего гидрофобными свойствами, в помол гидрида титана была внесена гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость 136-41.*

*Установлено, что у не модифицированного порошка гидрида титана гидрофильная поверхность, так как краевой угол смачиваемости  $\alpha = 66^\circ$ . Выявлено, что модифицированный порошок гидрида титана, в отличие от не модифицированного порошка гидрида титана, обладает гидрофобными свойствами, т.к. краевой угол смачиваемости  $\alpha = 109^\circ$ . Это говорит о том, что модифицирование жидкостью гидрофобизирующей 136-41 позволит создать равномерное распределение наполнителя гидрида титана в неполярной полимерной матрице.*

**Ключевые слова:** *неполярная матрица, гидрофобность, гидрофильность, совместимость, краевой угол смачивания.*

**Введение.** Известно, что композиционный материал представляет собой гетерофазную структуру из двух или более компонентов с четко выраженной границей раздела [1]. Эти компоненты должны быть подобраны не только по предполагаемым свойствам создаваемого изделия (физическим, механическим), но и по совместимости, т.е. должно обеспечиваться хорошее адгезионное взаимодействие матрицы и наполнителя на границе раздела [2–4]. Главные задачи при получении изделий из полимерных композиционных материалов заключаются в правильном подборе материала матрицы и наполнителя, в определении рациональной структуры материала, с учетом особенности его поведения в условиях переработки [5]. Правильная технология совмещения компонентов обеспечивает эффективную реализацию свойств материала в изделии (конструкции).

Основная задача изучения совместимости – выявление общих закономерностей влияния параметров структуры на свойства композиции, а также изыскание путей регулирования этих параметров, в особенности характера связи на границе раздела фаз [6–7]. Другая большая проблема – установление характера влияния полимера на надмолекулярную, особенно кристаллическую, структуру наполнителя, т.е. выявление изменений структуры и свойств каждой фазы после совмещения компонентов. Исследование

термодинамики совмещения позволяет разработать научные основы для создания новых композитов с заданным комплексом механических свойств.

В данной работе рассмотрены процессы модифицирования гидрида титана, с целью его совмещения с неполярной полимерной матрицей для создания новых полимерных композитов, обладающих улучшенными нейтронно-защитными свойствами.

**Методика.** Гидриды многих переходных металлов в последние годы представляют теоретический и практический интерес при их использовании во многих отраслях промышленности, включая атомную энергетику. Особое внимание уделяется гидриду титана с повышенным содержанием водорода, используемого для поглощения нейтронных потоков в ядерной энергетике в качестве замедлителя в регулирующих стержнях ядерного реактора на быстрых нейтронах, в том числе в качестве наполнителя для полимерных нейтронно-защитных композиционных материалов [8–11].

Исходный гидрид титана является гидрофильным веществом. Для более равномерного распределения в полимерной матрице необходимо модифицировать наполнитель для придания ему гидрофобных свойств [12].

Для хорошей совместимости с неполярной матрицей необходима гидрофобная поверхность

наполнителя [13]. Известно, что модифицирование силоксановыми структурами позволяет добиться гидрофобности при ведении 1–2 % модификатора [14].

Для получения порошка гидрида титана, обладающего гидрофобными свойствами, в помол гидрида титана была внесена гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость 136-41.

Жидкость гидрофобизирующая 136-41 - вязкая бесцветная маслянистая жидкость, легко-растворимая в большинстве органических растворителей, но нерастворимая в воде. Ее состав

описывается формулой  $[C_2H_5SiHO]_n$  (где  $n = 10-15$ ), содержание активного водорода 1,3–1,45 % [15].

**Основная часть.** Исходный гидрид титана был представлен в виде дробы. Для введения в полимерную матрицу гидрида титана был произведен его помол с использованием шаровой мельницы. Для определения оптимального времени помола дробь гидрида титана (ДГТ) перемалывалась различное время. Зависимость величины значения удельной поверхности от времени помола представлена на рис. 1:

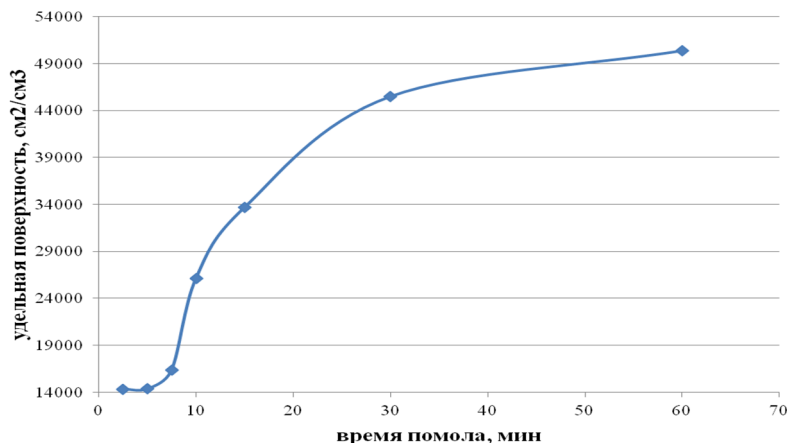


Рис. 1. График зависимости величины удельной поверхности гидрида титана от времени помола

Исходя из этих данных был сделан вывод, что целесообразно проводить помол гидрида титана в течение 30 минут, так как при большем времени помола удельная поверхность увеличивается лишь на 10% с 45521 до 50398  $см²/см³$ , средний диаметр частиц уменьшается на 8 % с

5,6 до 5,2 мкм, а диапазон размеров полученных частиц не изменяется.

Результаты рентгенофазового анализа исследуемого вещества показаны на рис. 2. В качестве структурного аналога для индирования рентгенограммы был выбран гидрид титана  $TiH_2$ .

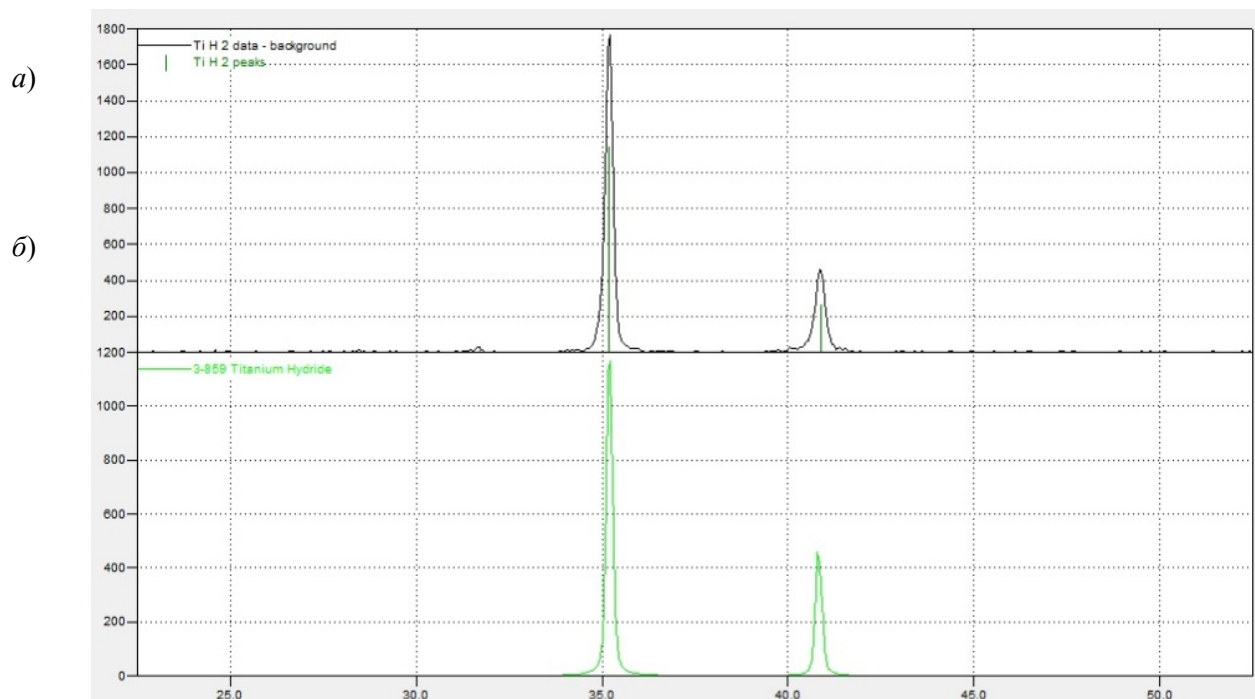


Рис. 2. Сравнение рентгенограммы исследуемого гидрида титана (а) с гидридом титана (II) (б)

В табл. 1 приведены обобщающие рентгенометрические характеристики исследуемого гидрида титана. Первичную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Хорошо окри-

сталлизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный, неоднородный материал - широкие и низкие.

Таблица 1

### Основные рентгенометрические характеристики исследуемого гидрида титана

№ \ Пар	Угол $2\theta$ , град	Площадь отражения, отн. ед	Интенсивность отражения, имп./с	Полуширина отражения, Å	Межплоскостное расстояние $d$ , Å	% Макс.
1	18,3	7,184	72	0,175	4,8478	1,52
2	31,65	11,414	91	0,195	2,8269	1,92
3	35,2	497,264	4736	0,25	2,5495	100
4	40,85	228,831	1248	0,33	2,209	26,35
5	53,5	3,204	67	0,1	1,7127	1,41

Анализ рис. 2 показал, что рентгенограмма исследуемого образца ДГТ представляет собой типичную дифрактограмму поликристалла с серией пиков на плавной линии фона. Каждый пик является отражением  $n$ -го порядка от серии плоскостей  $(hkl)$  с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$ .

Основной характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности любого наполнителя является краевой угол смачивания  $\alpha$  или  $\theta - \cos \alpha$ . Он определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом  $\alpha$  всегда отсчитывается

от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз: твердой фазы (исследуемого модифицированного наполнителя), жидкости (дистиллированная вода) и газа (воздух). При  $\alpha > 90^\circ$  поверхность материала обладает гидрофобными свойствами.

На рис. 3 представлены результаты по определению краевого угла смачиваемости не модифицированного порошка гидрида титана. Установлено, что у не модифицированного порошка гидрида титана гидрофильная поверхность, так как краевой угол смачиваемости  $\alpha = 66^\circ$ .

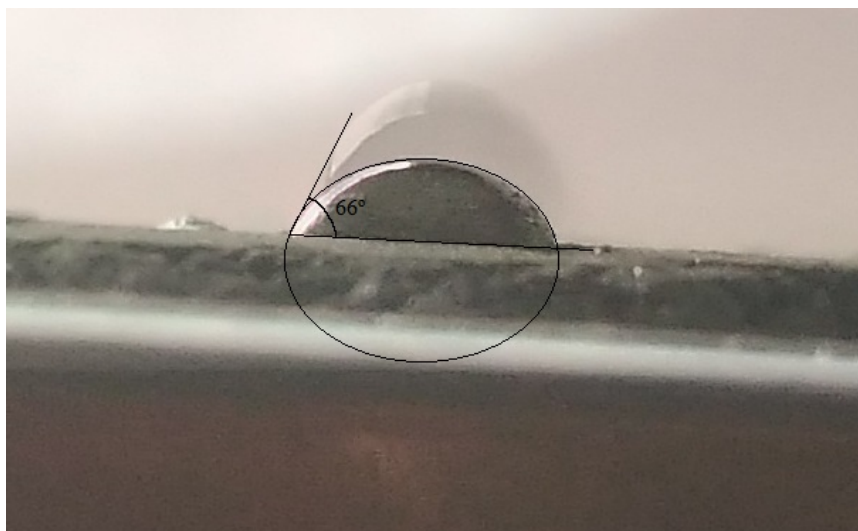


Рис. 3. Схема определения краевого угла смачиваемости не модифицированного порошка гидрида титана

На рис. 4 представлены результаты по определению краевого угла смачиваемости модифицированного жидкостью гидрофобизирующей 136-41 порошка гидрида титана. Установлено, что у модифицированный порошок гидри-

да титана, в отличие от не модифицированного порошка гидрида титана, обладает гидрофобными свойствами, т.к. краевой угол смачиваемости  $\alpha = 109^\circ$ .



Рис. 4. Схема определения краевого угла смачиваемости модифицированного порошка гидроксида титана

Это говорит о том, что модифицирование жидкостью гидрофобизирующей 136-41 позволит создать равномерное распределение наполнителя гидроксида титана в полимерной неполярной матрице.

**Выводы.** Установлено, что у не модифицированного порошка гидроксида титана гидрофильная поверхность, так как краевой угол смачиваемости  $\alpha = 66^\circ$ . Выявлено, что модифицированный порошок гидроксида титана, в отличие от не модифицированного порошка гидроксида титана, обладает гидрофобными свойствами, т.к. краевой угол смачиваемости  $\alpha = 109^\circ$ . Это говорит о том, что модифицирование жидкостью гидрофобизирующей 136-41 позволит создать равномерное распределение наполнителя гидроксида титана в неполярной полимерной матрице.

Модифицирование порошка гидроксида титана, представленным в работе способом позволит создавать новые полимерные композиты, обладающие улучшенными нейтронно-защитными свойствами.

*\*Работа выполнена при поддержке проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект №11.2034.2014/К.*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. Ред. В.В. Васильева, Ю.М. Таронопольского. – М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
2. Седакова Е.Б., Козырев Ю.П. Влияние содержания дисперсного наполнителя на адгезию между наполнителем и матрицей в полимерных нанокompозитах триботехнического назначения // Вопросы материаловедения. 2013. № 3 (75). С. 70–75.
3. Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е. Структурные основы межфаз-

ной адгезии (наноадгезии) в полимерных композитах // Энциклопедия инженера-химика. 2012. № 10. С. 11–13.

4. Tyutnev A.P., Nikerov A.V., Smirnov D.D., Tumkovskii S.R. Universality of charge-carrier transport in molecularly doped polymers // Polymer Science Series A. 2016, Vol. 58, Issue 2, pp. 276–282.

5. Дувакина Н.И., Ткачева Н.И. Выбор наполнителей для придания специальных свойств полимерным материалам // Пластические массы. 1989. № 11. С. 46–48.

6. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013. 152 с.

7. Mohan S. Krishna, Srivastava T. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials // J Biochem Tech. 2010. Vol. 2, №4. pp. 210–215.

8. Куприева О.В. Термодинамические расчеты термической диссоциации гидроксида титана // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2014. № 5. С. 161–163.

9. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Черкашина Н.И. Разработка нейтронно-защитных полимерных композитов на основе тонкомолотого гидроксида титана // Перспективные материалы, 2016. № 7. С. 16–21.

10. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Носков А.В., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В. Расчет процессов прохождения гамма квантов в композиционном материале // Известия высших учебных заведений. Физика, 2016. Т. 59, № 8. С. 60–65.

11. Павленко В.И., Соколенко И.В., Носков А.В. Композиционный материал нового типа для комплексной радиационной защиты // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 6. С. 66–69

12. Манякина Д.С., Чердынцев В.В., Лунькова А.А. Исследование структуры и шероховатости гидрофобных композиционных покрытий на основе полисульфона // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. [Электронный ресурс]

13. Черкашина Н.И., Карнаухов А.А., Бурков А.В., Сухорослова В.В. Синтез высокодисперсного гидрофобного наполнителя для полимерных матриц // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 6. С. 156–159.

14. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 4. С. 140.

15. ГОСТ 10834-76 Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия. – Введ. 01.01.1977. М.: Госстандарт России, 1976. 16 с.

---

**Cherkashina N.I., Pavlenko A.I.**

**INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF SURFACE MODIFICATION OF TITANIUM HYDRIDE ORGANOSILOXANE STRUCTURES**

*Increased compatibility matrix and filler - is the main factor affecting the properties of the polymer composite material. Application of surface treatment organosiloxane structures, in particular silicone fluids, considerably increases compatibility. The treated filler having, as polymer, a hydrophobic surface are much easier to be distributed in the polymer matrix and the final melt has a lower viscosity, which reduces the load on the equipment, prevents mechanical destruction.*

*In this study we investigated the possibility of modifying titanium hydride, with a view to alignment with the non-polar polymer matrix to create a new polymeric composites having improved neutron-protective properties. To obtain a powder of titanium hydride having hydrophobic properties, 136-41 waterproofing silicone fluid was added to the grinding of titanium hydride.*

*It was found that the unmodified titanium hydride powder hydrophilic surface, as the contact angle of the wettability of  $\alpha = 66^\circ$ . It was revealed that the modified titanium hydride powder, in contrast to the unmodified titanium hydride powder has hydrophobic properties, as wettability contact angle  $\alpha = 109^\circ$ . This suggests that modification of the liquid repellent 136-41 will create an even distribution of the filler of titanium hydride in a nonpolar polymer matrix.*

**Key words:** *the non-polar matrix, hydrophobicity, hydrophilicity, compatibility, contact angle.*

---

**Черкашина Наталья Игоревна**, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

E-mail: natalipv13@mail.ru

**Павленко Анастасия Игоревна**, магистрант кафедры безопасности жизнедеятельности

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46