

УДК 691.175.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.118565

Дослідження міжмолекулярних взаємодій та структури в епоксиамінних композитах з дисперсними оксидами

Ю. М. Данченко, В. А. Андронов, О. С. Барабаш, Т. М. Обіженко,
Є. О. Рибка, Р. Г. Мелещенко, А. В. Ромін

Методом квантово-хімічного моделювання досліджені міжмолекулярні взаємодії у композитах на основі епоксиамінного сітчастого полімеру і дисперсних оксидів різної хімічної природи Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO . Встановлені закономірності впливу кислотно-основних характеристик наповнювачів на міжмолекулярні взаємодії та просторову конформацію полімерів. Виявлені залежності структурних параметрів та властивостей композитів від дисперсності і щільності упаковки частинок наповнювачів у полімерній матриці

Ключові слова: міжмолекулярні взаємодії, епоксиамінний полімерний композит, дисперсний оксидний наповнювач, кислотно-основні властивості

1. Вступ

Композити на основі наповнених дисперсними наповнювачами епоксиамінних композицій є одним з найпоширеніших видів полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) у будівельній галузі [1–5]. Це обумовлено унікальним комплексом технологічних і експлуатаційних властивостей та практично необмеженими можливостями модифікації епоксиамінних композицій. Фізико-хімічна модифікація полімерів дисперсними мінеральними наповнювачами оксидної природи є найбільш доступним способом створення нових епоксиамінних ПКМ. При цьому з'являється можливість одержання матеріалів зі спеціальними властивостями – клеїв, мастик, покриттів, реставраційних, герметезуючих і ін'єкційних складів, лакофарбових матеріалів, зв'язуючих для склопластиків і базальтопластиків [6–9]. Додавання дисперсних оксидів дозволяє регулювати технологічні властивості композицій [1, 5], а також підвищити фізико-механічні і експлуатаційні характеристики ПКМ [2, 6, 10]. Дослідження закономірностей впливу дисперсних оксидів на структуру та властивості епоксиамінних наповнених композицій вирішує задачу по розробці нових багатофункціональних ПКМ для будівництва.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

При використанні епоксиамінних композицій для будівельних матеріалів виникає необхідність додавання неорганічних оксидних наповнювачів різної хімічної природи. Для оксидних матеріалів використовуються неорганічні дисперсні матеріали на основі оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 та ін. При цьому зменшуються вартість і горючість ПКМ та з'являється можливість регулювання більшості технологічних і експлуатаційних властивостей у широких межах [11–14]. Вважається, що регулювання властивостей ПКМ пов'язане з по-

внотою адгезійного контакту і змочування на межі поділу фаз «епоксидний полімер – наповнювач». При цьому практично не розглядається природа і властивості поверхні оксидів. У той же час встановлено, що структура епоксиполімерної сітки змінюється під впливом поверхневих функціональних груп (активних центрів) наповнювачів [15–21]. Відомо, що певна кількість поверхневих активних центрів (гідроксильно-гідратний шар) з різною функцією кислотності міститься на поверхні мінеральних оксидів [22, 23].

З аналізу літературних джерел випливає, що вплив поверхні наповнювачів на міжмолекулярні взаємодії, структуру та властивості полімерного композиту здійснюється на протязі усього технологічного циклу одержання і поділяється на три етапи:

– на першому етапі відбувається вплив на просторову орієнтацію та рух молекул олігомерів і твердників у в'язкотекучому стані композиту (вплив на реологічні властивості) [18–21, 24];

– на другому – каталітична або інгібуюча дія поверхневих активних центрів на процеси утворення сітчастої структури при переході від в'язкотекучого до склоподібного стану (вплив на реокінетичні властивості та молекулярну будову сітчастого полімеру) [15–17, 25, 26];

– на третьому – утворення міжмолекулярних взаємодій між функціональними поверхневими групами наповнювачів і полімерною сіткою у склоподібному стані (вплив на просторову орієнтацію фрагментів сітки та властивості композитів).

Комплексний поетапний вплив поверхневого шару наповнювача потребує досліджень на кожному з етапів утворення полімерного композиційного матеріалу. Це допоможе прогнозувати експлуатаційні, фізико-хімічні та інші властивості наповнених композитів.

На першому етапі в епоксидних полімерних композитах відбувається просторова орієнтація молекул олігомерів та твердників під дією поверхні наповнювача. Ці процеси є наслідком кислотно-основних, електростатичних, диполь-дипольних, донорно-акцепторних та інших взаємодій між відповідними функціональними групами на поверхні поділу фаз. У роботах [19–21] відмічається, що вплив дисперсних наповнювачів на властивості епоксидних композитів спричиняється завдяки утворенню граничних шарів (адсорбційного та орієнтаційного) на поверхні поділу фаз між полімером і наповнювачем. У твердому композиті структура між фазних полімерних шарів принципово відрізняється від матриці сітчастого епоксидного полімеру і при певних великих розмірах визначає властивості. За даними [20] наявність оксидів Al_2O_3 і Fe_2O_3 суттєво впливає на процеси структуроутворення у композитах на основі ЕД-20 та триетилентетрааміну (ТЕТА). Встановлено, що зниження температури склування наповнених полімерів є наслідком інтенсивної між фазної взаємодії за рахунок водневих і донорно-акцепторних зв'язків. Встановлено, що внаслідок більш інтенсивних взаємодій у композитах з Al_2O_3 вплив поверхні є найбільшим. Аналогічні результати отримані в роботі [24]. Методом квантово-хімічного моделювання в роботі [18] одержані значення енергії взаємодії між епоксидною смолою на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А та оксидами Al_2O_3 , SiO_2 і

SiC. Установлено, що поверхня Al_2O_3 з епоксидною смолою утворює структури з найбільш міцними зв'язками. Експериментально це підтверджується дослідженнями зносостійкості матеріалів. Але авторами не врахований той факт, що на поверхні оксидів присутня певна кількість ОН-груп, природа яких може суттєво вплинути на механізм між фазної взаємодії. Таким чином, установлено, що на першому етапі впливу поверхні оксидного наповнювача на властивості епоксидних композитів основним чинником є хімічна природа оксидів.

Каталітична або інгібуюча дія поверхневих активних центрів наповнювача пов'язана з природою та кислотною силою. Авторами [25] досліджено вплив полі мінеральних оксидних наповнювачів на енергію активації і швидкість реакції зшивки епоксидіанового олігомеру поліетиленполіаміном (ПЕПА). Встановлено, що наявність ОН-груп гідроксильно-гідратного поверхневого шару наповнювачів спричиняє підвищення швидкості реакції зшивки при зменшенні енергії активації процесу. Встановлено, що інтенсивність впливу поверхні наповнювачів залежить від природи оксидних наповнювачів та кислотно-основних властивостей поверхневих ОН-груп. Авторами роботи [15] досліджені композиції на основі епоксидної смоли ЕД-20 і ПЕПА. Для наповнення використовувались графіт, слюда, TiO_2 , які відрізнялись природою і розміром частинок. Встановлено, що найбільший вплив на кінетику твердіння композиції спричиняє додавання TiO_2 . Вказується, що каталітичний ефект TiO_2 пов'язаний з порівняно більшою концентрацією поверхневих ОН-груп. Каталітична активність поверхневих ОН-груп оксиду алюмінію $\gamma-Al_2O_3$ на процес розкриття епоксидного циклу експериментально встановлена авторами [16, 17]. Встановлено, що між поверхневими ОН-групами $\gamma-Al_2O_3$ з показником кислотності $pK_a \approx 4$ і епоксидною групою можливий хімічний зв'язок, який обумовлює ущільнення структури та підвищення міцності епоксиполімерних композитів. Показано, що між поверхнями $\alpha-Al_2O_3$, Fe_2O_3 , SiO_2 та епоксидним полімером хімічні взаємодії не відбуваються, а-модифікуюча дія пов'язана з утворенням водневих зв'язків. У роботі [26] встановлено, що центри (ОН-групи з різною функцією кислотності) поверхні полі мінеральних оксидних наповнювачів впливають на процес утворення сітчастої структури епоксиамінної сітки і кількість зшивок прямо пропорційно залежить від загальної концентрації поверхневих активних центрів наповнювача. Показано, що у наповнених композитах кількість ефективних вузлів зшивки та формування структури полімерного прошарку визначається загальною концентрацією поверхневих активних центрів наповнювача і кислотною силою. Таким чином, можна зробити висновок, що на другому етапі впливу поверхні наповнювача на структуру епоксидних композитів, основним чинником є кількість та кислотно-основні характеристики поверхневих активних центрів оксидних наповнювачів.

Таким чином, в ході аналізу, встановлено, що у більшості наукових досліджень розглядається вплив природи оксидних наповнювачів на першому і другому етапах утворення композиту. Процеси, які відбуваються на третьому етапі, практично не досліджені. Очевидно, це пов'язано з тим, що міжмолекулярні взаємодії відбуваються у склоподібному стані і протікають дуже повільно. Фактично відбувається взаємодія між поверхнями двох твердих фаз за рахунок

утворення не ковалентних зв'язків між поверхневими функціональними групами. В результаті утворюються низько енергетичні слабкі зв'язки. Тому експериментальне дослідження природи і характеристик цих процесів є ускладненим і виникає необхідність використання методів квантово-хімічного моделювання. Крім того, у відомих роботах авторами не приймається до уваги, що активні центри поверхні оксидів, які утворюють гідроксильно-гідратний шар, здебільшого представлені ОН-групами Бренстеда з різною функцією кислотності. При цьому не враховується можливий кислотно-основний характер між фазних взаємодій.

Таким чином, невирішеним залишається питання впливу природи і характеристик оксидних наповнювачів на структуру та властивості епоксидного полімеру на етапі утворення міжмолекулярних зв'язків у склоподібному стані. Також, враховуючи наявність поверхневих функціональних груп, не встановлена роль кислотно-основного фактору у міжмолекулярних взаємодіях на поверхні поділу фаз. Для вирішення вищезначених питань раціональним вважається підхід, який включає теоретичні методи квантово-хімічного моделювання молекулярних систем та непрямі експериментальні випробування.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є дослідження впливу оксидних наповнювачів різної хімічної природи Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO на структуру та властивості епоксидних полімерних композицій. Це надасть можливість прогнозувати і регулювати експлуатаційні характеристики наповнених композитів.

Для досягнення мети роботи сформульовані наступні задачі:

– дослідити міжмолекулярні взаємодії між епоксидною сіткою та оксидними наповнювачами різної хімічної природи методом квантово-хімічного моделювання;

– встановити взаємозв'язок між природою і силою міжмолекулярних зв'язків, структурою і властивостями композитів.

4. Матеріали і методи дослідження

У якості матеріалів для дослідження обрані наповнені полімерні композиції на основі епоксидіанової смоли марки ЕД-20 (ДСТУ 2093-92) і стехіометричної кількості аліфатичного аміного твердника диетилентриаміну марки ДЕТА (ТУ 6-02-91486). Композиції тверділи на повітрі (293–298 К) не менше 72 годин. Після цього твердіння продовжувалось при температурі 373 К – 4 години. Наповнені композиції готувались у наступній технологічній послідовності. Смола ЕД-20 змішувалась з твердником ДЕТА у стехіометричному співвідношенні до однорідної суміші. При цьому в'язкість смоли зменшувалась. Після цього у епоксидну систему додавався наповнювач у кількості 10 об. % і перемішувався до однорідної суміші. Оксидними наповнювачами були повітряно-сухі дисперсні матеріали на основі оксидів різної хімічної природи Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO . Питома поверхня наповнювачів визначалась методом БЕТ (Брунауєра, Еммета, Теллера). Для обраних наповнювачів проводились дослідження морфології поверхні та розміру частинок за допомогою електронно-

мікроскопічних знімків виконаних скануючим електронним мікроскопом марки JSM-6390LV. Рентгенофазовий аналіз здійснювався на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-2. Функція кислотності активних центрів, що переважають на поверхні наповнювачів, визначалась шляхом потенціометричного вимірювання $pH_{\text{суп.}}$ у воді, методом, який описується у [27]. Досліджені властивості оксидних наповнювачів наведені у табл. 1.

Таблиця 1
Властивості дисперсних оксидних наповнювачів

Наповнювач	Питома поверхня, $S_{\text{пит}}$, м ² /г	pK_a активних центрів	Мінеральний склад
Рутил ГОСТ 22938-78 (РТ)	1,30	8,16–8,49	Рутил (TiO ₂) Анатаз (TiO ₂)
Глинозем неметалургічний ГОСТ 30559-98 (ГЗ)	20,00	9,05–9,50	Корунд (α -Al ₂ O ₃) Глинозем (γ -Al ₂ O ₃)
Кальцит ГОСТ 4530-76 (КЦ)	7,95	9,42–10,46	Кальцит (CaCO ₃)
Червоний шлам* ТУ У 8785-028-200 (ШН)	11,35	9,70–11,40	Гематит (α -Fe ₂ O ₃) Гетит (FeOOH)

Примітка: * – у якості супутніх мінералів виявлені лимоніт, чотири кальцієвий алюмоферит і еtringіт

З розвитком програмних пакетів для молекулярного моделювання з'явилася можливість дослідження просторового уявлення про взаємну орієнтацію молекул в самоорганізованих системах та на поверхні поділу фаз. В рамках цих програм розрахунковим шляхом можуть бути встановлені енергетичні, кінетичні і термодинамічні параметри взаємодій, які дають уявлення про хімічну природу в різних модельних системах [28]. У роботі дослідження взаємодій на поверхні поділу фаз здійснювались за допомогою програмного пакета для молекулярного моделювання хімічних систем HyperChem. У даному програмному пакеті використані широко відомі емпіричні методи молекулярної механіки, а також неемпіричні і напівемпіричні методи квантової хімії. У якості основного був обраний метод напівемпіричного розрахунку PM3, який дозволяє отримувати кращі результати для великих вуглеводневих систем. У [29] встановлено, що результати розрахунку за даним методом є адекватними.

Хімічна стійкість композитів до води та водних розчинів досліджувалась методом занурення зразків у агресивне водне середовище. Випробування проводились при температурі 298 ± 5 К з подальшим розрахунком відносного приросту маси зразка за проміжок часу (ГОСТ 4650-80 і ГОСТ 12020-72).

4. Квантово-хімічне моделювання міжмолекулярних взаємодій між епоксидною сіткою та оксидними наповнювачами

Для моделювання взаємодій між епоксидним сітчастим полімером та поверхнею оксидів різної хімічної природи був використаний фрагмент сітки, який утворюється в результаті реакції зшивки двох молекул ЕД-20 і однієї молекули ДЕТА (рис. 1).

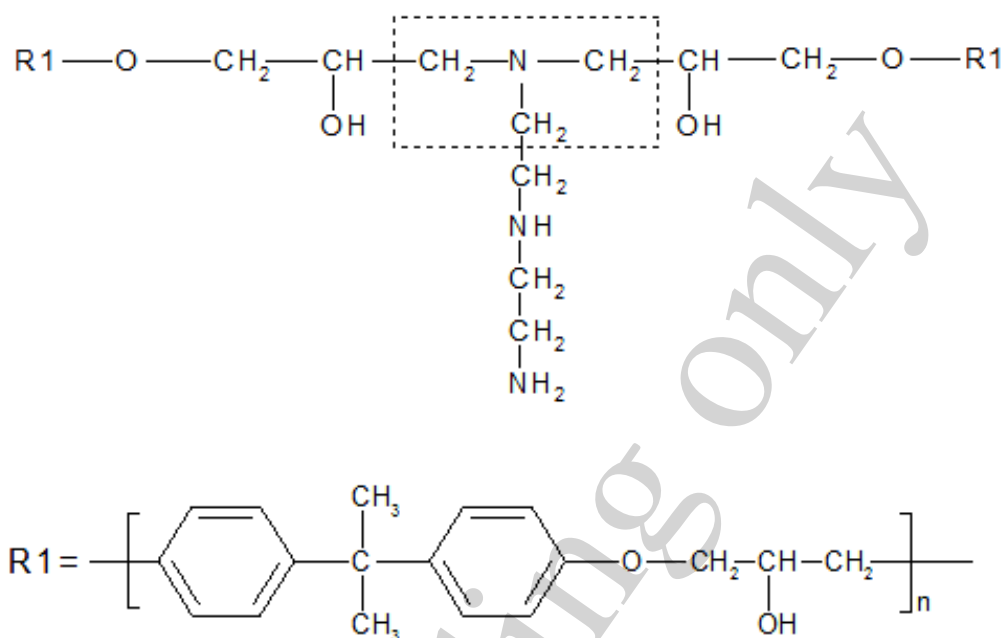
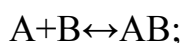


Рис. 1. Фрагмент сітки епоксидного полімеру

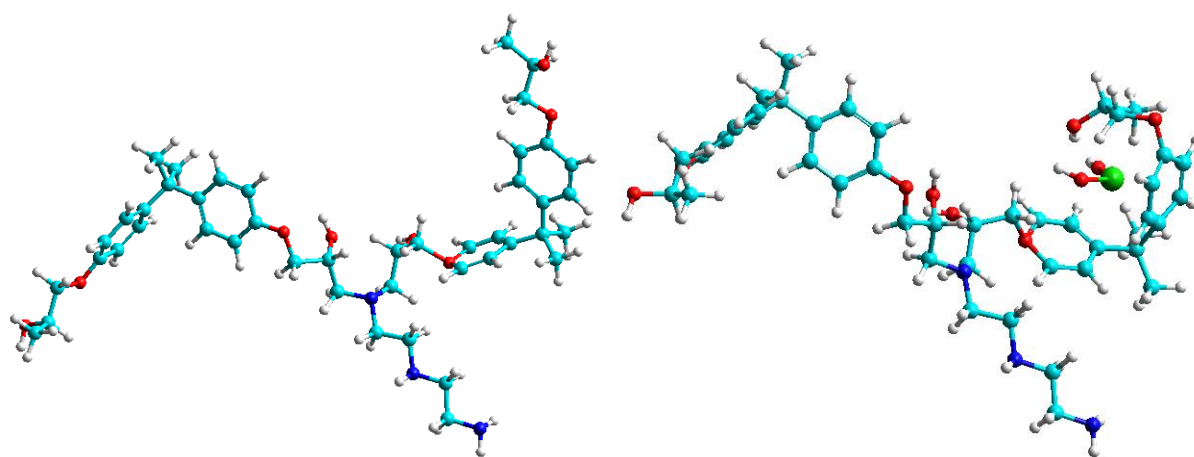
Для врахування впливу гідроксильно-гідратного поверхневого шару частинок наповнювачів, у якості моделей були використані молекули гідроксидів металів $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Ca(OH)_2$. Досліджувані молекулярні комплекси склались з фрагменту сітки (ЕП) і молекули гідроксиду. На рис. 2 показані трьохмірні моделі фрагменту епоксидної сітки та молекулярних комплексів, побудовані за допомогою програмного пакету HyperChem з функцією геометричної оптимізації.

У результаті моделювання були отримані значення міжмолекулярної відстані і дипольних моментів (μ) молекул та молекулярних комплексів, ентальпії утворення ($\Delta H_{утв}$) і енергії взаємодії ($E_{взаєм}$) молекул у комплексах. Енергія взаємодії у комплексах визначалась за формулою:

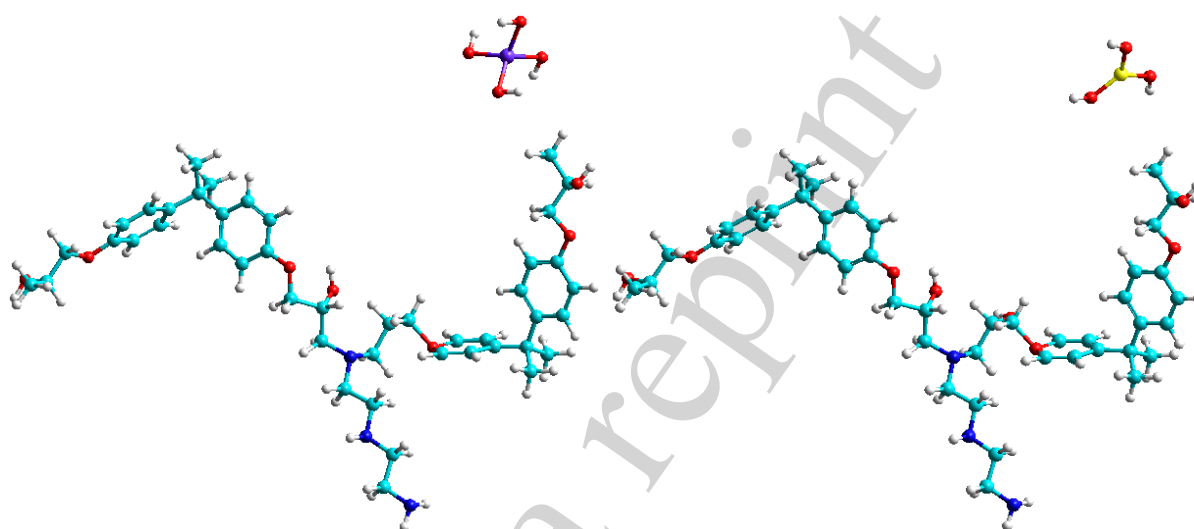


$$E_{взаєм} = \Delta H_{утв}(AB) - [\Delta H_{утв}(A) + \Delta H_{утв}(B)].$$

Результати розрахунків представлені у табл. 2.



а б



в г

Рис. 2 Трьохмірні моделі: *а* – фрагменту епоксiamінної сітки ЕП, *б* – молекулярного комплексу ЕП+Ca(OH)₂, *в* – ЕП+Ti(OH)₄, *г* – ЕП+Al(OH)₃ з умовними позначеннями атомів ● – С; ● – О; ● – Н; ● – N; ● – Ti; ● – Ca; ● – Al

Таблиця 2

Енергетичні і розмірні параметри молекул і молекулярних комплексів

Комплекс	$\Delta H_{\text{утв}}$, кДж/моль	$E_{\text{взаєм}}$, кДж/моль	Відстань між молекулами, Å	Дипольний момент, μ , D
Фрагмент сітки (ЕП)	-1522,4	–	–	6,15
Ti(OH) ₄	-1170,7	–	–	0,15
ЕП+Ti(OH) ₄	-1931,8	181,9	5,9	6,20
Ca(OH) ₂	-872,3	–	–	0,07
ЕП+Ca(OH) ₂	-3603,6	-288,7	1,7–2,5	4,50
Al(OH) ₃	-949,1	–	–	2,37

ЕП+Al(OH) ₃	-1710,1	181,9	5,6	8,14
Fe(OH) ₃	-1515,0	–	–	3,18
ЕП+Fe(OH) ₃	-2276,3	181,8	3,2–3,9	9,08

В результаті квантово-хімічного моделювання з використанням програмного пакету HyperChem були одержані енергетичні і розмірні параметри молекул та молекулярних комплексів. Обрані системи надають уявлення про можливі міжмолекулярних взаємодій та утворення не ковалентних зв'язків на поверхні поділу фаз в епоксидних полімерних композитах.

5. Експериментальні дослідження хімічної стійкості зразків наповнених полімерних композитів

Для верифікації результатів квантово-хімічного моделювання були проведені випробування щодо стійкості наповнених композитів у воді і водних розчинах. У якості агресивних середовищ використовувались дистильована вода та 0,1 н розчини NaOH і H₂SO₄. Досліджувались залежності приросту маси $\Delta m = (m_0 - m) \cdot 100 / m_0$ від часу витримки τ зразків у агресивних середовищах. Результати випробувань представлені на рис. 3 та у табл. 3.

Таблиця 3

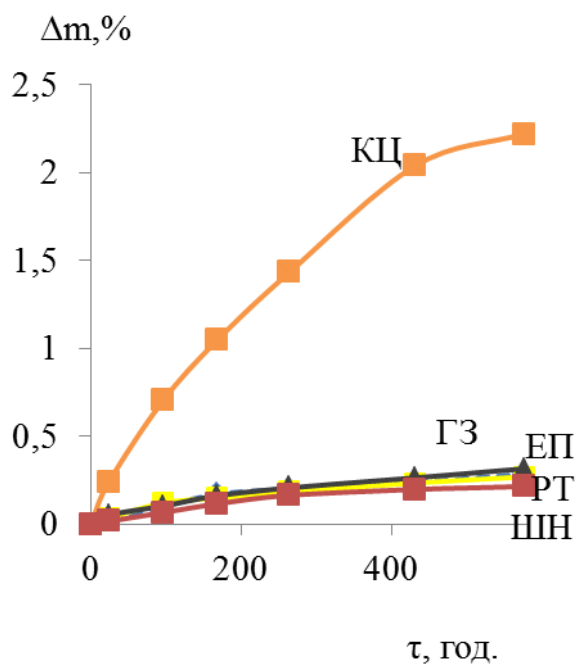
Значення приросту маси через 600 годин витримки у агресивному середовищі

Зразки композитів	Приріст маси зразка Δm , %		
	H ₂ O	H ₂ SO ₄	NaOH
ЕП	0,29	0,26	0,28
ЕП+КЦ	2,22	1,64	2,34
ЕП+ГЗ	0,32	0,43	0,41
ЕП+РТ	0,27	0,33	0,29
ЕП+ШН	0,21	0,24	0,24

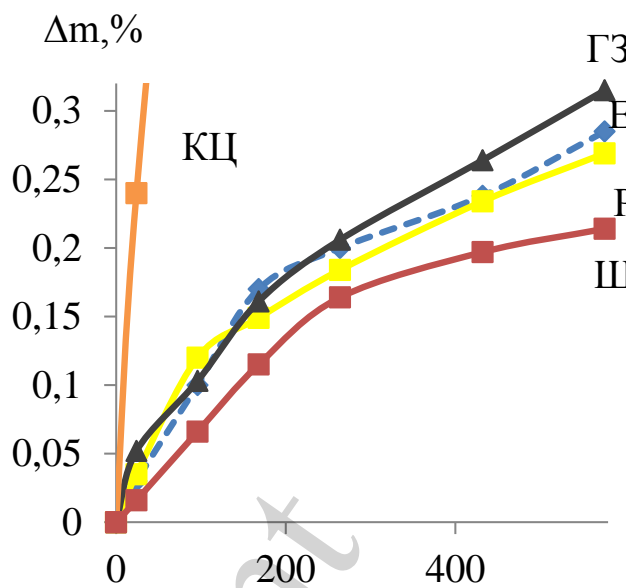
Для врахування впливу параметрів дисперсної структури наповнювачів, у роботі розраховані відстані між частинками у дисперсно-наповнених полімерних композитах за формулою:

$$a = d \cdot [(K/\omega)^{1/3} - 1],$$

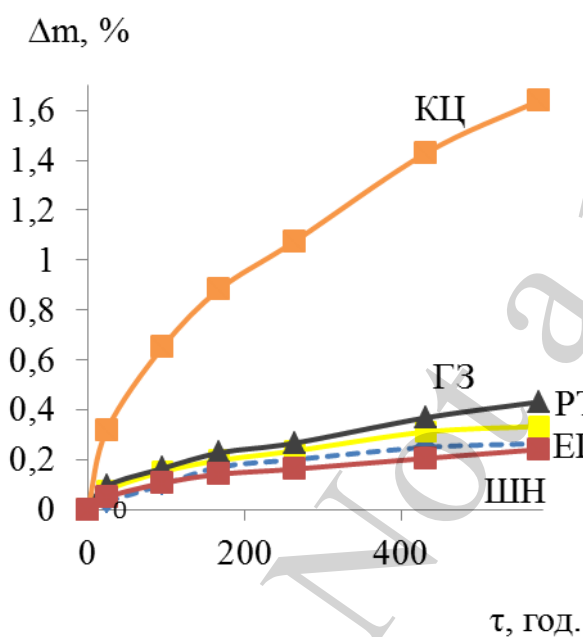
де a – відстань між частинками наповнювача, мкм; d – розмір (діаметр) частинок, мкм; K – коефіцієнт, що характеризує щільність упаковки частинок наповнювача; ω – об'ємна доля наповнювача у композиційному матеріалі (0,1). Результати розрахунку представлені у табл. 4.



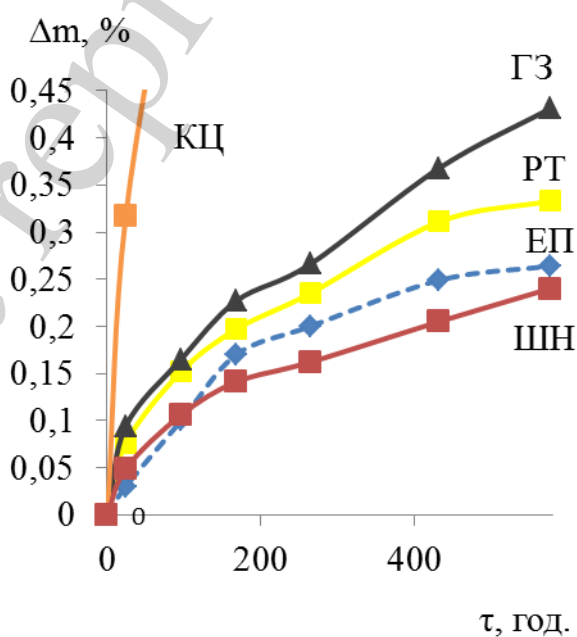
a



б



в



г

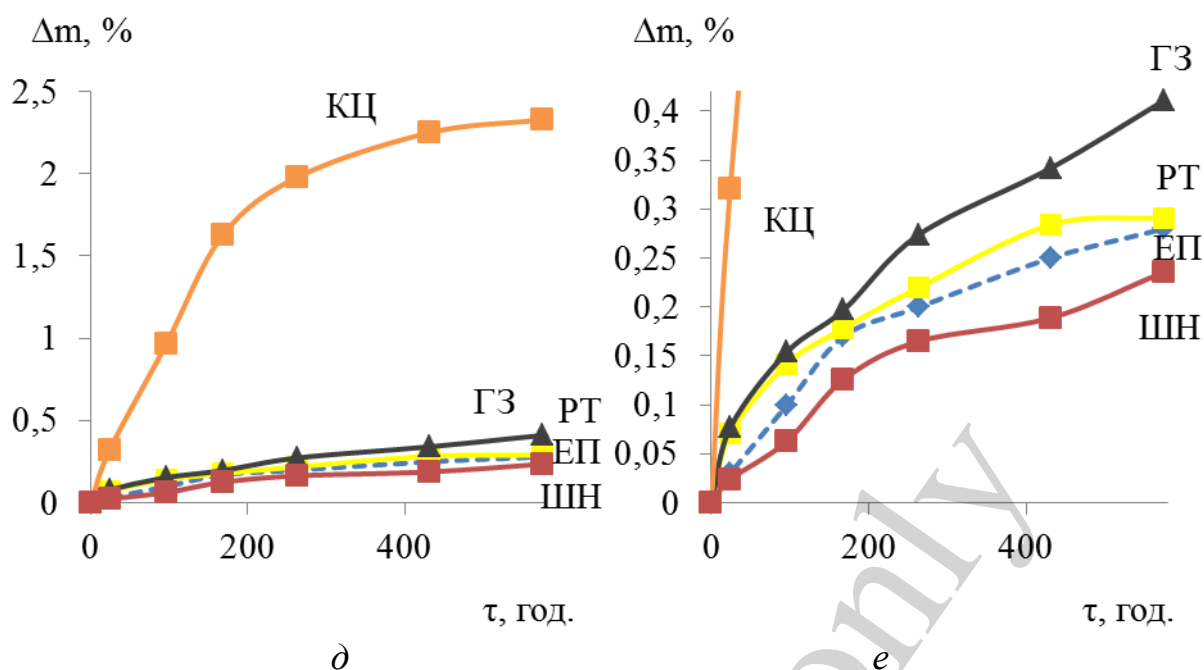


Рис. 3. Залежності приросту маси Δm від терміну витримки зразків τ у:
a, б – дистильованій воді, *в, г* – 0,1 н розчині H_2SO_4 , *д, е* – 0,1 н розчині $NaOH$

Таблиця 4

Параметри дисперсної структури наповнювачів у наповнених композитах

Наповнювач	Середній діаметр частинок d , мкм	Коефіцієнт упаковки K	Відстань між частинками a , мкм
КЦ	30	0,82	60,80
ГЗ	55	0,83	111,27
РТ	10	0,63	18,51
ШН	3	0,58	5,40

Відстань між частинками наповнювача a є параметром, що характеризує розмір елемента дисперсної структури, який повторюється у композиційному матеріалі з кубічною упаковкою частинок [21].

6. Обговорення результатів дослідження впливу оксидних наповнювачів різної хімічної природи на структуру та властивості епоксидних полімерних композицій

Як видно з представленої на рис. 2, а моделі, фрагмент епоксидної сітки є досить несиметричним і має просторову конфігурацію з високим дипольним моментом $\mu=6,15 D$. Залишок молекули диетилентриаміну розташовується між залишками молекул ЕД-20, які відштовхуються. Очевидно, що залишки молекул ЕД-20, які містять бензолні кільця з делокалізованим π – зв'язком, відштовхуються від атомів нітрогену залишку ДЕТА.

Порівнюючи отримані енергетичні та розмірні параметри молекулярних комплексів між ЕП та гідроксидами металів різної хімічної природи, необхідно

відмітити суттєвий вплив природи металу (табл. 2). У більшості випадків при взаємодії утворюються молекулярні комплекси з дипольним моментом, більшим за μ окремих молекул. Так, дипольний момент комплексу $\text{EP}+\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\mu=9,08 \text{ D}$) у 1,5 рази більший за дипольний момент EP ($\mu=6,15 \text{ D}$) та у 3 рази перевищує дипольний момент $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\mu=3,18 \text{ D}$). Дипольні моменти комплексів $\text{EP}+\text{Ti}(\text{OH})_4$ і $\text{EP}+\text{Al}(\text{OH})_3$ також перевищують μ вихідних молекул. У випадку $\text{EP}+\text{Ca}(\text{OH})_2$, навпаки, дипольний момент комплексу ($\mu=4,50 \text{ D}$) менше у 1,4 рази від дипольного моменту EP , але на 2 порядки більше за μ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Очевидно, це пов'язано з тим, що у порівнянні з металами амфотерного характеру (Ti , Fe , Al), Ca є сильним лужноземельним. Характерно, що у цьому комплексі відстань між молекулами є найменшою (1,7–2,5 Å), а взаємодії є найсильнішими ($E_{\text{взаєм}}=-288,7 \text{ кДж/моль}$). Це пов'язано з тим, що молекула $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаємодіє з EP за принципово іншим механізмом, ніж гідроксиди $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Так, з рис. 2, б видно, що наявність молекули $\text{Ca}(\text{OH})_2$ спричиняє зміну просторової конформації фрагменту сітки. Атом кальцію орієнтується до π -електронної хмари бензольного кільця з утворенням донорно-акцепторного зв'язку. Одночасно OH -групи гідроксиду кальцію утворюють водневі зв'язки з OH -групами залишку молекули ЕД-20. Цей висновок витікає зі значень вимірної відстані між молекулою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і EP , які співставленні з довжиною водневого зв'язку, що дорівнює близько 3 Å. Загалом необхідно відмітити, що гідроксид кальцію має найбільший вплив на просторову конформацію епоксiamінного фрагменту і спричиняє суттєві зміни усіх енергетичних і розмірних параметрів сітки.

В результаті геометричної оптимізації молекулярних комплексів, встановлено, що гідроксиди $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, орієнтуються гідроксильними групами до OH -груп фрагменту сітки. При цьому розташовуються з протилежного боку від залишку молекули диетаноламіну (рис. 2, в–д). Подібне розташування, очевидно, є найбільш енергетично та просторово зумовленою конформацією. Значення ентальпії утворення розглянутих молекул і молекулярних комплексів мають від'ємні значення (табл. 2). Абсолютні значення $\Delta H_{\text{утв}}$ комплексів у 1,5–4 разів більше за $\Delta H_{\text{утв}}$ окремих молекул. Тобто міжмолекулярні взаємодії між досліджуваними молекулами є енергетично зумовленими. У той же час отримані результати моделювання дозволяють стверджувати, що взаємодії між гідроксидами амфотерних металів та епоксiamінною сіткою є слабкими і низько енергетичними. Відстані між EP та гідроксидами металів є невеликими (3,2–5,9 Å) і співставленні з відстанню, що характерні для утворення водневого зв'язку (близько 3 Å). Енергії взаємодії гідроксидів $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та фрагменту сітки EP мають близькі значення при різних відстанях між молекулами у комплексах. Невеликі значення енергій взаємодії при достатньо високих значеннях дипольних моментів ($\mu=6,20\text{--}9,08 \text{ D}$) свідчать про утворення низько енергетичних індукційних і, можливо, диполь-дипольних (орієнтаційних) міжмолекулярних взаємодій. З отриманих даних видно, що наявність амфотерних гідроксидів не спричиняє зміну просторової конформації фрагменту EP (рис. 2, в–д). З результатів квантово-хімічного моделювання слідує, що здатність гідроксидів металів впливати на конформацію фрагменту

епоксиамінної сітки збільшується у ряду: $Ti(OH)_3 < Al(OH)_3 < Fe(OH)_3 < Ca(OH)_2$. Цей ряд збігається з рядом, у якому збільшуються основні (послаблюються кислотні) властивості активних центрів Бренстеда (ОН-груп) з центральними елементами: $Ti^{4+} < Al^{3+} < Fe^{3+} < Ca^{2+}$ [22]. Також спостерігається кореляція з pK_a активних центрів, які переважають на поверхні наповнювачів (табл. 1).

Таким чином, в результаті квантово-хімічного моделювання встановлено, що вплив оксидного наповнювача на структуру і просторову конформацію епоксидної сітки залежить від поверхневих кислотно-основних властивостей і зростає зі збільшенням основності (лужності) оксиду. При певних основних (лужних) властивостях оксиду, внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій (утворення водневих та донорно-акцепторних зв'язків), суттєво змінюється просторова конформація епоксидної сітки. Показано, що між ОН-групами поверхні оксидів амфотерного характеру та епоксидною сіткою утворюються слабкі низько енергетичні зв'язки орієнтаційного і індукційного характеру. При цьому просторова конформація фрагменту сітки не змінюється. Загалом, можна зробити висновок, що природа і енергія міжмолекулярних зв'язків, які впливають на структуру епоксидних полімерних композитів, зумовлюються поверхневими кислотно-основними властивостями і хімічною природою оксидного наповнювача.

Отримані результати експериментального дослідження хімічної стійкості (рис. 3, табл. 3) свідчать про суттєвий вплив оксидних наповнювачів на приріст маси наповнених епоксидних полімерів після витримки у водних середовищах. Композит, наповнений кальцитом (ЕП+КЦ) відрізняється від інших, і в порівнянні з ненаповненим, виявляє найменшу стійкість до дії усіх середовищ. Додавання кальциту зменшує стійкість полімерного композиту до H_2O у 8,5, до розчину H_2SO_4 у 5,7 і до розчину $NaOH$ у 9 разів. Очевидно, що низька хімічна стійкість композиту з кальцитом зумовлена тим, що, як було визначено, наявність оксиду кальцію впливає на просторову конформацію епоксидного фрагменту та усі енергетичні і розмірні параметри сітки. Внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій між епоксидною сіткою і поверхнею оксиду кальцію, утворюються композити з неоднорідною структурою і нерівномірним розподілом ущільнених областей. Також, наявність сильних міжмолекулярних взаємодій, можливо, є причиною утворення внутрішніх напружень у композиті. Усі ці фактори, очевидно, спричиняють зниження хімічної стійкості композитів.

Результати хімічної стійкості композитів ЕП+ГЗ, ЕП+РТ, ЕП+ШН є близькими до стійкості ненаповненого полімеру ЕП. Вплив наповнювачів на хімічну стійкість композитів є неоднозначним і не може пояснюватись кислотно-основними властивостями оксидного наповнювача. Це може бути пов'язано з тим, що обрані оксиди Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 є амфотерними і кислотно-основні властивості поверхневих активних центрів близькі [23]. Таким чином, очевидно, що уявлень про кислотно-основні властивості наповнювачів для пояснення впливу амфотерних оксидів на хімічну стійкість наповнених полімерних композитів, недостатньо.

При близьких кислотно-основних властивостях дисперсних оксидів, додатково необхідно розглядати вплив параметрів дисперсної структури – питому поверхню, дисперсність (розмір частинок), коефіцієнт упаковки. Ці фактори, як вважається, впливають на структуру, густину та розмір між фазного полімерного прошарку, який зумовлює більшість експлуатаційних і фізико-хімічних властивостей композитів [21, 30]. З результатів розрахунку (табл. 4) видно, що параметр a композитів, який характеризує щільність упаковки наповнювача у полімерній матриці, збільшується у ряду композитів ЕП+ШН (5,40) < ЕП+РТ (18,51) < ЕП+ГЗ (111,27). Цей ряд збігається з рядом, у якому зменшується стійкість наповнених композитів у всіх агресивних середовищах. В результаті підтверджується припущення про зменшення вірогідності проникнення молекул агресивного середовища з підвищенням щільності упаковки наповнювача у матеріалі, що пов'язано з подовженням дифузійного шляху. Необхідно відмітити, що розрахований параметр a у композиті з кальцитом ЕП+КЦ (60,80) є у 2 рази меншим ніж у композиті ЕП+ГЗ (111,27). При цьому хімічна стійкість ЕП+КЦ утричі менша. Цей факт черговий раз підтверджує зроблені раніше висновки. У цьому випадку фактор кислотно-основних властивостей наповнювача переважає.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що при взаємодії між епоксидною сіткою та поверхнею оксидних наповнювачів у склоподібному стані утворюються не ковалентні низько енергетичні зв'язки. Взаємодії відбуваються між функціональними групами сітчастого полімеру (ОН-групи, бензолні кільця з делокалізованим π – зв'язком) та ОН-групами гідроксильно-гідратного шару поверхні оксидів. Основними факторами, які впливають на характеристики міжмолекулярних зв'язків, конформаційну структуру та хімічну стійкість композитів, є кислотно-основні властивості, дисперсність і щільність упаковки частинок наповнювача у полімерній матриці.

Одержані закономірності не враховують присутність пластифікаторів, розчинників, прискорювачів та інших низькомолекулярних складових, які зазвичай входять до складу епоксидних композиційних полімерних матеріалів. Очевидно, що наявність цих речовин суттєво впливатиме на явища, що розглядаються і потребує додаткових досліджень. З іншого боку, отримана інформація може використовуватись для вибору цих складових і, відповідно, регулювання структури і властивостей композитів. Необхідно відмітити, що представлені дослідження обмежені оксидними наповнювачами. Але відомо, що до наповнених епоксидних композиційних матеріалів можуть входити полі мінеральні глинисті (алюмосилікати), вуглецеві (графіти, сажі) та інші за хімічною природою дисперсні матеріали. Аналогічні дослідження у вищезначених системах є перспективними та представляють теоретичний і практичний інтерес.

7. Висновки

1. Методом квантово-хімічного моделювання проведено дослідження міжмолекулярних взаємодій між епоксидною сіткою та оксидами різної хімічної природи. Для урахування гідроксильно-гідратного поверхневого шару оксидів, у якості моделей використані молекулярні комплекси фрагменту епоксидної

сітки і гідроксидів металів $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результаті моделювання встановлено, що молекула $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступає у сильні міжмолекулярні зв'язки і має найбільший вплив на просторову конформацію епоксидного фрагменту. Показано, що атом кальцію орієнтується до π -електронної хмари бензольного кільця з утворенням донорно-акцепторного зв'язку. При цьому ОН-групи гідроксиду кальцію утворюють водневі зв'язки з ОН-групами залишку молекули ЕД-20 у сітці. Досліджені міжмолекулярні взаємодії епоксидної сітки і гідроксидів амфотерних металів $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, свідчать про утворення низько енергетичних індукційних і, можливо, диполь-дипольних (орієнтаційних) зв'язків. Встановлено, що наявність амфотерних гідроксидів не спричиняє зміну просторової конформації фрагменту сітки. Встановлено, що здатність гідроксидів металів впливати на будову фрагменту епоксидної сітки збільшується у ряду: $\text{Ti}(\text{OH})_3 < \text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Fe}(\text{OH})_3 < \text{Ca}(\text{OH})_2$. Отриманий ряд повністю збігається з рядом, в якому збільшуються основні (послаблюються кислотні) властивості активних центрів Бренстеда (ОН-груп) з центральними елементами: $\text{Ti}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Ca}^{2+}$. Показано, що вплив оксидного наповнювача на структуру і просторову конфігурацію епоксидної сітки залежить від поверхневих кислотно-основних властивостей і зростає зі збільшенням основності (лужності) оксиду.

2. В результаті експериментальних досліджень наповнених дисперсними оксидними наповнювачами епоксидних композитів, встановлено, що стійкість композитів до водних агресивних середовищ залежить від кислотно-основних властивостей, дисперсності і щільності упаковки частинок оксидних наповнювачів. Встановлено, що при додаванні сильно основних оксидів (кальцит) у 5–9 разів зменшується хімічна стійкість композитів. При цьому, очевидно, утворюються композити з неоднорідною структурою і нерівномірним розподілом ущільнених областей. Наявність сильних міжмолекулярних взаємодій, можливо, є причиною утворення внутрішніх напружень у композиті. Встановлено, що при додаванні амфотерних оксидів рутилу (РТ), глинозему (ГЗ), червоного шламу (ШН) основними факторами, які впливають на хімічну стійкість наповнених композитів є дисперсність і щільність упаковки частинок наповнювача у полімерній матриці. Розрахований параметр α композитів, який характеризує щільність упаковки наповнювача у полімерній матриці, збільшується у ряду наповнювачів ШН < РТ < ГЗ. Цей ряд збігається з рядом, у якому зменшується стійкість наповнених композитів у всіх агресивних середовищах. Очевидно, що з підвищенням щільності упаковки наповнювача знижується вірогідність проникнення молекул агресивного середовища у матеріал, що пов'язано з подовженням дифузійного шляху.

Література

1. Pohl, G. Textiles, Polymers and Composites for Buildings [Text] / G. Pohl. – Woodhead Publishing, 2010. – 512 p. doi: 10.1533/9780845699994
2. Fink, J. Reactive Polymers: Fundamentals and Applications [Text] / J. Fink. – William Andrew, 2017. – 800 p.

3. Horohordin, A. M. Epoksidnye kompozitsii v stroitel'stve (obzor) [Text] / A. M. Horohordin, E. A. Horohordina, O. B. Rudakov // Nauchniy Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. – 2017. – Issue 1 (14). – P. 7–18.
4. Osipchik, V. S. Influence of the composition of the redox system on the thermo-oxidative degradation of intercalated graphites [Text] / V. S. Osipchik, R. A. Yakovleva, E. Y. Spirina, T. N. Obizhenko, E. A. Rybka, A. V. Kondratenko // International polymer science and technology. – 2011. – Vol. 38, Issue 1. – P. 53–56.
5. Kovaleva, E. G. Epoksidnye polimery v stroitel'stve: problemy i perspektivy [Text] / E. G. Kovaleva, V. Yu. Radoutskiy // Vestnik Belgorod. gosud. tekhnol. un-ta. im. V. G. Shuhova. – 2011. – Issue 2. – P. 39–42.
6. Lebediev, Ye. V. Funktsionalni polimery ta kompozytsiyni materialy na yikh osnovi dlia budivnytstva [Text] / Ye. V. Lebediev, Yu. V. Saveliev, V. M. Koliada // Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika. – 2011. – Issue 42. – P. 76–80.
7. Chebotareva, E. A. Polimernye kompozitsionnye materialy: formirovanie struktury i vliyanie na ee svoystva (obzor) [Text] / E. A. Chebotareva, L. R. Vishnyakov // Visnyk inzhenernoi akademii Ukrainy. – 2012. – Issue 2. – P. 157–163.
8. Kumar, Sh. Sh. Application of nano pigment particles for the development in corrosion and scratch resistance of epoxy-zeolite coating [Text] / Sh. Sh. Kumar // Intern. Journ. of Eng. and Appl. Sci. (IJEAS). – 2015. – Vol. 2, Issue 11. – P. 103–109.
9. Hozin, V. G. Polimery v stroitel'stve – real'nye granitsy i perspektivy effektivnogo primeneniya [Text] / V. G. Hozin // Polimery v stroitel'stve. – 2014. – Issue 1 (1). – P. 9–26.
10. Andronov, V. A. Efficiency of utilization of vibration-absorbing polimer coating for reducing local vibration [Text] / V. A. Andronov, Yu. M. Danchenko, A. V. Skripinets, O. M. Bukchman // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2014. – Issue 6. – P. 85–91.
11. Dasari, A. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials [Text] / A. Dasari, Z.-Z. Yu, G.-P. Cai, Y.-W. Mai // Progress in Polymer Science. – 2013. – Vol. 38, Issue 9. – P. 1357–1387. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006
12. Li, R. The thermal stability investigation of microencapsulated ammonium polyphosphate/siloxane-modified epoxy resin composites [Text] / R. Li, H. Zhang, C. Zhou, B. Zhang, Y. Chen, H. Zou, M. Liang // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – Vol. 134, Issue 36. – P. 45272. doi: 10.1002/app.45272
13. Fu, Y.-X. Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives [Text] / Y.-X. Fu, Z.-X. He, D.-C. Mo, S.-S. Lu // Applied Thermal Engineering. – 2014. – Vol. 66, Issue 1-2. – P. 493–498. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.02.044
14. Kudina, E. F. Vliyanie silikatsoderzhashchih napolniteley na svoystva kompozitov na osnove funktsionalizirovannoy epoksidnoy smoly [Text] / E. F. Kudina // Polimernye materialy i tekhnologii. – 2017. – Vol. 3, Issue 2. – P. 49–55.

15. Martyniuk, H. V. Vplyv napovniuvachiv na protses polimeryzatsiynoho otrymannia epoksydnykh kompozytiv [Text] / H. V. Martyniuk // Perviy nezavisimiy nauchnyy vestnik. – 2015. – Issue 1. – P. 36–39.
16. Sitnikov, P. A. Vliyanie kislotno-osnovnykh svoystv poverhnosti oksida alyuminiya na reaktsionnuyu sposobnost' s epoksidnymi soedineniyami [Text] / P. A. Sitnikov, Yu. I. Ryabkov, M. A. Ryazanov, A. G. Belyh, I. N. Vaseneva, M. S. Fedoseev, V. V. Tereshatov // Izvestiya Komi nauchnogo tsentra UrO RAN. – 2013. – Issue 3 (15). – P. 19–26.
17. Sitnikov, P. A. Fiziko-himicheskie zakonomernosti sozdaniya novykh gibridnykh epoksipolimernykh nanokompozitov s povyshennymi prochnostnyimi karakteristikami [Text] / P. A. Sitnikov, Yu. I. Ryabkov, A. G. Belyh, I. N. Vaseneva, A. V. Kuchin // Izvestiya Komi nauchnogo tsentra UrO RAN. – 2016. – Issue 1 (25). – P. 18–22.
18. Li, F.-Z. Surface interaction energy simulation of ceramic materials with epoxy resin [Text] / F.-Z. Li, Z.-L. Lu, Z.-H. Yang, K. Qi // Polimery. – 2015. – Vol. 60, Issue 07/08. – P. 468–471. doi: 10.14314/polimery.2015.468
19. Demchenko, V. L. Vplyv napovniuvachiv na protsesy strukturoutvorennia ta vlastyivosti polimernykh kompozytsiynykh materialiv [Text] / V. L. Demchenko, V. I. Unrod, S. P. Benenko // Visnyk ChDTU. – 2013. – Issue 4. – P. 149–154.
20. Shtompel, V. I. Mikroheterohenna struktura kompozytiv na osnovi epoksydnoi smoly ta oksydu Fe(III) abo Al(III) [Text] / V. I. Shtompel, V. L. Demchenko, V. O. Vilenskyi, Yu. Yu. Kercha // Polimernyi zhurnal. – 2008. – Vol. 30, Issue 3. – P. 233–238.
21. Petryuk, I. P. Vliyanie parametrov dispersnoy struktury na sodержanie mezhfaznogo sloya v napolnennykh polimerah [Text] / I. P. Petryuk // Plasticheskie massy. – 2014. – Issue 5-6. – P. 7–9.
22. Tarasevich, Yu. I. Poverhnostnye yavleniya na dispersnykh materialah [Text] / Yu. I. Tarasevich. – Kyiv: Naukova dumka, 2011. – 390 p.
23. Danchenko, Y. Investigation into acidbasic equilibrium on the surface of oxides with various chemical nature [Text] / Y. Danchenko, V. Andronov, E. Rybka, S. Skliarov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 4, Issue 12 (88). – P. 17–25. doi: 10.15587/1729-4061.2017.108946
24. Anishevich, K. K. Effect of moisture on the viscoelastic properties of an epoxy-clay nanocomposite [Text] / K. K. Anishevich, T. I. Glaskova, A. N. Anishevich, Ye. A. Faitelson // Mechanics of Composite Materials. – 2011. – Vol. 46, Issue 6. – P. 573–582. doi: 10.1007/s11029-011-9172-3
25. Danchenko, Y. M. Environmentally friendly epoxyamine filled compositions curing under the low temperatures [Text] / Y. M. Danchenko, R. O. Bykov, M. P. Kachomanova, T. M. Obizhenko, N. H. Bilous, A. V. Antonov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – Vol. 6, Issue 10 (66). – P. 9–12. – Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/19165/17024>
26. Danchenko, Yu. M. Vplyv kyslotno-osnovnykh vlastyvostei poverkhni poli mineralnykh napovniuvachiv na strukturu ta kharakterystyky epoksykompozytiv

[Text] / Yu. M. Danchenko, Yu. V. Popov, O. S. Barabash // *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*. – 2016. – Vol. 3. – P. 53–60.

27. Danchenko, Y. Research into surface properties of disperse fillers based on plant raw materials [Text] / Y. Danchenko, V. Andronov, A. Kariev, V. Lebedev, E. Rybka, R. Meleshchenko, D. Yavorska // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 5, Issue 12 (89). – P. 20–26. doi: 10.15587/1729-4061.2017.111350

28. Laboratorniy praktikum «Kvantovo-himicheskoe modelirovanie soedineniy v pakete HyperChem» [Text]. – Kemerovo, 2013. – 175 p.

29. Barabash, O. S. Vyvchennia vplyvu malykh domishok poverkhnevo-aktyvnykh ta kremniyorhanichnykh rehovyn na protsesy tverdinnia epoksyaminnykh zviazuiuchykh [Text] / O. S. Barabash, Yu. V. Popov, Yu. M. Danchenko // *Zbirnyk naukovykh prats Ukrainskoho derzhavnoho universytetu zaliznychnoho transportu*. – 2017. – Issue 170. – P. 104–111.

30. Pyhtin, A. A. Vliyanie ul'tradispersnykh napolniteley na svoystva nizkomolekulyarnykh zhidkostey i kompozitsiy na osnove epoksidnykh oligomerov [Text] / A. A. Pyhtin, P. V. Surikov, L. B. Kandyrin, V. N. Kuleznev // *Vestnik MITHT*. – 2013. – Vol. 8, Issue 4. – P. 113–117.

Not a reprint