

Ю.М. Данченко, Ю.В. Попов, О.С. Барабаш

ВПЛИВ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА СТРУКТУРУ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

Харківський національний університет будівництва та архітектури

Методом pK_a спектрофотометрії здійснені дослідження кислотно-основних властивостей поверхні полімінеральних дисперсних оксидів і встановлено, що при випаленні, в залежності від хімічного складу, у 1,5–3,0 рази зростає загальна концентрація поверхневих активних центрів Бренстеда та значною мірою у всіх наповнювачів підвищується кількість центрів з кислотною функцією. Ступінь підвищення кислотності поверхні прямопропорційно залежить від вмісту SiO_2 у складі наповнювача. Експериментально-розрахунковим шляхом встановлено, що при наповненні епоксидних композицій підвищення густини полімерного прошарку пов'язано з впливом поверхневих кислотно-основних активних центрів. Показано, що критерієм оцінювання впливу поверхні наповнювача на структуру полімеру у міжфазному шарі може бути запропонований показник кислотно-основного співвідношення (Q). Отриманий показник дає можливість оцінити поверхню загалом як нейтральну ($Q \approx 1$), кислотну ($Q > 1$) або основну ($Q < 1$). Встановлено, що для одержання композитів з покращеними експлуатаційними властивостями необхідно використовувати наповнювачі зі слабкокислотою або слабкоосновною функцією поверхні ($Q = 0,5-4,0$) та високою загальною концентрацією активних центрів ($\Sigma q_{AB} > 100 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Додавання наповнювачів з нейтральною поверхнею ($Q \approx 1$) призводить до підвищення показника стирання композитів та на інші розглянуті властивості майже не впливає. Вогнезахисні властивості наповнених епоксикомпозитів залежать від співвідношення поверхневих кислотних і основних центрів Бренстеда наповнювача та від їх кислотної сили pK_a .

Ключові слова: епоксидна композиція, мінеральний наповнювач, міжфазний шар.

Вступ

Розширення переліку сучасних будівельних матеріалів і композитів на основі епоксидних полімерів спонукає до всебічного вивчення закономірностей їх формування в процесі експлуатації. Відомо, що експлуатаційні властивості дисперсно-наповнених епоксиполімерних композитів будівельного призначення, їх довговічність та надійність залежать від властивостей вихідних компонентів і від параметрів сформованої в процесі утворення матеріалу сітчастої структури [1]. Основними параметрами, які впливають на структуру сітки дисперсно-наповненого композиту з одного боку є форма, розмір, питома поверхня, густина, поверхнево-енергетичні характеристики та хімічний склад частинок дисперсної фази (наповнювача), з другого боку хімічна природа, реакційна та змочувальна здатність і реологічні характеристики дисперсійного середовища (зв'язуючого). Ці парамет-

ри впливають на структуру сітки епоксидного композиту через утворення міжфазного (МФШ) та граничного (ГШ) шарів на межі поділу фаз «полімер-наповнювач». Міжфазний шар називають адсорбційним, а граничний – орієнтаційним [2,3], що є логічним з точки зору ключових процесів, під впливом яких формується структура шару. Найбільший науковий інтерес сучасних дослідників викликає МФШ – певний об'єм полімеру, що безпосередньо прилягає до межі поділу фаз та має структуру і властивості, які суттєво відрізняються від цих параметрів в загальному об'ємі. Це пов'язано з тим, що МФШ є найбільш слабким місцем в композиті, де починається руйнування матеріалу як при механічному навантаженні, так і при іншому впливі, наприклад, під дією зовнішньої атмосфери, води, агресивних водних середовищ та ін. Таким чином, будова МФШ є одним з визначальних критеріїв стійкості композиційного матеріалу у пев-

них умовах експлуатації, а також його довговічності та надійності.

У сучасній будівельній галузі в якості захисних покриттів (мастик), ін'єкційних та просочувальних композицій, наливних підлог широке використання набули епоксидні олігомер-олігомерні зв'язуючі, наповнені дисперсними полімінеральними наповнювачами з високоенергетичною поверхнею на основі SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 та ін. [1]. Встановлено, що в таких композитах фізико-хімічні взаємодії на міжфазній поверхні обумовлені наявністю гідроксильного шару, утвореного внаслідок адсорбції молекул води на поверхні повітряносухих дисперсних наповнювачів [4–6]. Дослідженнями щодо встановлення спектра кислотно-основних властивостей поверхневих груп (активних центрів адсорбції) Бренстеда та Льюїса [4,7] встановлено, що кислотно-основна характеристика поверхні дисперсних полімінералів залежить від хімічного складу наповнювача та від способу його підготовки перед додаванням в композицію (хімічна модифікація, термооброблення, оброблення магнітним, електричним полем, ультразвуком, механоактивація та ін.). Показано, що особливе значення в полімерних композитах має реакційна здатність наповнювачів, яка є властивістю їх поверхні та пов'язана з хімічним складом [8]. Автори [9,10] довели, що структура МФШ в наповнених полі-мінеральними оксидами композитах залежить від дисперсності, питомої поверхні, об'ємної частки та хімічної природи наповнювача. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено [9], що на міжфазній поверхні утворюються координаційні та водневі зв'язки, які обумовлені взаємодією поверхневих центрів Льюїса та Бренстеда з функціональними групами зв'язуючого.

Попередніми дослідженнями багатьох дослідників встановлено зв'язок і побудовані математичні моделі між характеристиками МФШ і властивостями дисперсно-наповнених композитів – теплостійкості [11], міцності [9,12], температури склування, твердості та ін. Однак ні одна з моделей не враховує вплив кислотної сили поверхневих активних центрів та їх концентрації на поверхні наповнювача на характеристики і структуру МФШ та, відповідно, на експлуатаційні властивості композитів.

Метою даної роботи є встановлення взаємозв'язку між хімічною природою дисперсних полімінеральних оксидів і кислотно-основною характеристикою їх поверхні та дослідження закономірності зміни структури і деяких експлуатаційних властивостей епоксидних композитів в залежності від кислотної сили та концентрації поверхневих активних центрів наповнювачів.

Експериментальна частина

В якості об'єктів дослідження використовувались дисперсно-наповнені епоксидні композиції будівельного призначення. Дослідження здійснювались на основі епоксиданового олігомеру марки ЕД-20 та амінного твердника моноціанетилдіетилентріаміну марки УП-0633М. В якості модифікуючих реакційоздатних олігомерів використовувались гліцидиловий етер поліоксипропілентріолу ГЕПТ-2 та дигліцидилтриброманілін УП-645. Дисперсними наповнювачами були необпалені природні мінерали: кварцит, каолінит, відходи – залізоалюмінієві оксиди (ОЗАН) та відповідні продукти їх обпалення при температурі 900–1400°C – динас, шамот, ОЗАО, а також кальцит та периклаз. Хімічний склад використовуваних наповнювачів наведений у табл. 1 [13].

Таблиця 1

Хімічний склад наповнювачів

Наповнювач	Вміст оксиду, мас.%							
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	CuO	Na_2O	CaCO_3
Кварцит	98,0	0,8	–	0,4	–	–	–	–
Динас	95,0	0,8	–	0,4	–	–	–	–
Каолінит	46,6	40,0	0,26	1,4	0,50	–	–	–
Шамот	50,4	46,0	0,30	2,18	0,95	0,3	–	–
ОЗАН	3,2	10,5	–	3,6	74,00	2,6	0,03	–
ОЗАО	3,2	10,3	–	3,6	74,00	2,6	0,03	–
Периклаз	1,0	1,0	96,00	–	1,00	–	–	–
Кальцит	–	–	–	–	–	–	–	95,0

Тверднення епоксидних композицій проводилось при температурах 25–30°C на повітрі при стехіометричному співвідношенні компонентів, кількість наповнювача в наповнених композиціях становила 25 мас.%. Розміри частинок наповнювача не перевищували 50–60 мкм.

Концентрація кислотно-основних центрів Бренстеда на поверхні наповнювачів оцінювалась спектрофотометрично за ступенем адсорбції кольорових індикаторів Гамета з різними константами кислотної дисоціації у водному розчині за методикою [14]. Методика дозволяє оцінити сумарну кислотність за Льюїсом і Бренстедом та виразити її через бренстедівську кислотність. Похибка визначення не перевищує 15%. При дослідженнях використовувались 8 індикаторів зі спектром кислотної сили $\text{pK}_a = -0,29; +1,3; +3,46; +5,0$ – для визначення центрів кислотного характеру та з $\text{pK}_a = +7,5; +8,0; +10,5; +12,5$ – для визначення основних центрів Бренстеда. При виборі враховувалась приблизна рівновіддаленість значень pK_a індикаторів кислотного та основного характеру від нейтрального значення $\text{pK}_a = 7$. Концентрація активних центрів з певною силою pK_a розраховувалась за формулою

$$q = N \cdot c \cdot v \cdot \frac{(D_0 - D_1) / a_1 \pm (D_0 - D_2) / a_2}{D_0 \cdot S}, \quad (1)$$

де q – кількість активних центрів, моль/г; N – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль); c – концентрація розчину індикатора, моль/л; v – об'єм розчину індикатора, л; S – питома поверхня наповнювача, $\text{см}^2/\text{г}$; D_0, D_1, D_2 – оптична густина холостого розчину, розчину індикатора до та після адсорбції відповідно; a_1, a_2 – наважки наповнювача у вимірювальному та холостому досліді, г.

Для характеристики кислотно-основних властивостей поверхні наповнювачів через брестедівську кислотність був запропонований показник кислотності Q . Для цього розраховувались сумарні значення кількості центрів Брестеда кислотного характеру ($\text{p}K_{\alpha} < 7$) Σq_A і основних центрів ($\text{p}K_{\alpha} > 7$) Σq_B та знаходилось кислотно-основне співвідношення (Q) як відношення суми кислотних центрів до суми основних:

$$Q = \Sigma q_A / \Sigma q_B. \quad (2)$$

Отриманий показник дає можливість оцінити поверхню загалом як нейтральну ($Q \approx 1$), кислотну ($Q > 1$) або основну ($Q < 1$). При цьому чим більше значення Q , тим більш кислотними властивостями характеризується поверхня. Відповідно, чим менше це значення від 1, тим більш основною є поверхня наповнювача. Недоліками запропонованого показника є неможливість врахувати загальну концентрацію та кислотну силу активних центрів, які неодмінно впливатимуть на формування полімеру на міжфазній поверхні. Тому при інтерпретації результатів експерименту необхідно враховувати загальну суму кислотних та основних активних центрів на поверхні $\Sigma q_{AB} = \Sigma q_A + \Sigma q_B$ і характеристику кислотної дисоціації $\text{p}K_{\alpha}$.

Таблиця 2

Кислотно-основна характеристика поверхні наповнювачів

Наповнювач	$\Sigma q_A \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-2}$	$\Sigma q_B \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-2}$	Q	$\Sigma q_{AB} \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-2}$
Кварцит	89,01	16,18	5,50	105,19
Динас	166,5	11,26	14,79	177,76
Каолініт	7,11	24,66	0,28	31,77
Шамот	74,94	35,37	2,12	110,31
ОЗАН	27,80	60,02	0,46	87,82
ОЗАО	83,88	73,12	1,15	157,00
Периклаз	21,90	21,83	1,00	43,73
Кальцит	13,69	10,23	1,34	23,92

Питома поверхня наповнювачів вимірювалась за допомогою пневматичного поверхнемі-

ра типу Т-3. Результати досліджень та розрахунків надані в табл. 2.

Результати і їх обговорення

Як слідує з наданих результатів, кислотно-основні властивості поверхні залежать від хімічного складу і від термічної передісторії наповнювачів. Найбільшою кислотністю серед необпалених наповнювачів відрізняється кварцит, який переважно складається з SiO_2 . Це обумовлено наявністю на його поверхні силанольних груп, які виявляють брестедівську кислотність. Наявність основних груп пояснюється присутністю в складі кварциту оксидів Al_2O_3 , TiO_2 , поверхня яких має гідроксильні групи, здатні до обміну. В даному випадку хімічний склад задовільно корелює з розрахованим значенням показника кислотності. При випаленні кварциту на поверхні динасу виникає удвічі більше кислотних центрів та значення Q збільшується втричі. Найбільшою основністю характеризується природний алюмосилікат каолініт, який має більшу кількість складових і більш ніж наполовину складається з основного оксиду MgO та амфотерних Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 . Загальна невелика кількість активних центрів на поверхні каолініту пояснюється наявністю на його поверхні гідратної оболонки. При обпаленні після видалення фізично пов'язаної з поверхнею води, загальна концентрація активних центрів у шамоту зростає більш ніж у 3 рази. При цьому вивільняються сильно кислотні центри, обумовлені наявністю координаційно ненасичених атомів Алюмінію, а також поверхневих силанольних груп, які значною мірою підвищують кислотність поверхні (Q зростає на порядок). На поверхні повітряно-сухих відходів залізоалюмінієвих оксидів ОЗАН міститься велика кількість основних центрів і загалом поверхня має основний характер $Q=0,46$. Це пов'язано з наявністю амфотерного Fe_2O_3 , а також домішками оксидів лужноземельних металів. Кислотні активні центри на поверхні ОЗАН утворені оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Випалення при температурі 900°C призводить до підвищення у 2 рази сумарної кількості активних центрів Брестеда на поверхні ОЗАО та зміни загального характеру з основного на кислотний.

Загалом проведені дослідження дозволяють стверджувати, що при випаленні дисперсних полімінеральних оксидів при температурах $900-1400^\circ\text{C}$ в залежності від їх хімічного складу зростає загальна концентрація поверхневих активних центрів у 1,5–3,0 рази, кількість кислотних зростає у 2–10 разів та кількість основних центрів зростає на декілька одиниць або зменшується (у випадку динасу). Це очевидно пов'язано з тим, що випалення супроводжується процесами дегідратації та дегідроксилюванням поверхні, ви-

даленням фізично пов'язаної з поверхнею води, а також структурною перебудовою кристалів та порушенням стехіометричного співвідношення хімічних елементів (Силіцію, Алюмінію, Феруму) і Оксигену у поверхневих шарах кристалів. При цьому вивільняються найбільш гідратовані кислотні силанольні групи, що підтверджується найбільшим зростанням кислотності у динасу, який на 98% складається з SiO₂.

Характер поверхні периклазу, який складається переважно з MgO, близький до нейтрального (Q=1). Це обумовлено тим, що його поверхня схильна до гідратації і вкрита щільним шаром молекул води. Катіон Магнію утворює невелику кількість основних брэнстедівських центрів, а домішки оксидів SiO₂, Al₂O₃ – кислотних. Загальна концентрація активних центрів на поверхні периклазу є порівняно невеликою, тому можна передбачити його інертність за відношенням до зв'язуючого. Найменшою концентрацією активних центрів характеризується поверхня кальциту. За показником Q він має слабкокислотні властивості.

Таким чином, за показником кислотності Q, для обраних полімінеральних наповнювачів кислотні поверхневі властивості зростають у ряду:



Для визначення впливу поверхневих кислотно-основних характеристик наповнювачів досліджувалась зміна густини полімерного прошарку в наповненій композиції та молекулярна маса фрагменту полімерної сітки M_c, розрахована за результатами термомеханічних досліджень. При розрахунках густини дисперсно-наповненої композиції використовувалось рівняння адитивності [9]:

$$\rho_k = \rho_n \cdot \varphi_n + \rho_z \cdot \varphi_z + \rho_{\text{мфш}} \cdot \varphi_{\text{мфш}}; \quad (3)$$

$$\text{де } \rho_z \cdot \varphi_z + \rho_{\text{мфш}} \cdot \varphi_{\text{мфш}} = \rho_n \cdot \varphi_n; \quad (4)$$

$$\rho_n = \frac{\rho_k - \rho_n \cdot \varphi_n}{\varphi_n}, \quad (5)$$

де ρ_к, ρ_н, ρ_з, ρ_п, ρ_{мфш} – густина композиту, наповнювача, зв'язуючого (ненаповненого полімеру), полімерного прошарку у композиті та МФШ відповідно; φ_н, φ_п=1-φ_н, φ_{мфш} – об'ємна частка наповнювача, полімерного прошарку та МФШ у композиції відповідно.

Таким чином, густина полімерного прошарку ρ_п, яка враховує густину МФШ, є структурним параметром і може бути критерієм впливу

активних центрів наповнювача на характеристики полімеру на поверхні поділу фаз. Густина одержаних композитів вимірювалась гідростатичним і пікнометричним методом. Результати досліджень та розрахунків за (3,4,5) надані в табл. 3 та на рис. 1.

Таблиця 3
Структурні параметри композитів

Наповнювач	Q	ρ _к , г/см ³	ρ _н , г/см ³	ρ _п , г/см ³
Без наповнювача	–	1,25	–	–
Каолініт	0,28	1,39	2,63	1,27
ОЗАН	0,46	1,50	3,35	1,36
Периклаз	1,00	1,40	3,57	1,24
ОЗАО	1,15	1,46	3,35	1,32
Кальцит	1,34	1,53	2,71	1,41
Шамот	2,12	1,50	2,58	1,39
Кварцит	5,50	1,47	2,68	1,35
Динас	14,79	1,47	2,38	1,37

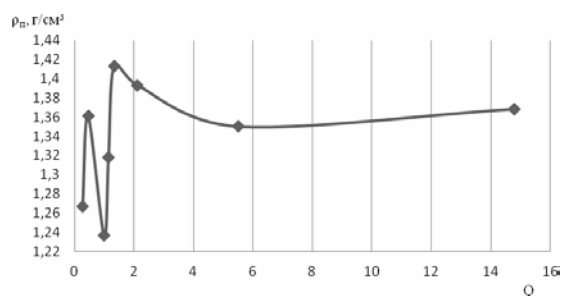


Рис. 1. Залежність густини полімерного прошарку композиту (ρ_п) від кислотно-основної характеристики поверхні наповнювача (Q)

Як видно з табл. 3 та рис. 1 поверхня периклазу практично не впливає на структуру полімерного прошарку, густина якого при наповненні не змінюється. Такий результат є очевидним, тому що характер поверхні периклазу визначений як нейтральний (Q=1,00) і загальна концентрація поверхневих активних центрів є невеликою (43,73·10¹⁴ см⁻²). Суттєвий вплив на структурні параметри полімерного прошарку мають наповнювачі характер поверхні яких можна визначити як слабкоосновний і слабкокислотний та значення Q знаходиться в інтервалі 0,5–4,0. До них відносяться слабкоосновний ОЗАН (Q=0,46; Σq_{AB}=87,82·10¹⁴ см⁻²) та слабкокислотні ОЗАО (Q=1,15; Σq_{AB}=157·10¹⁴ см⁻²), кальцит (Q=1,34; Σq_{AB}=23,92·10¹⁴ см⁻²) та шамот (Q=2,12; Σq_{AB}=110,31·10¹⁴ см⁻²). З цього результату слідує, що загальна концентрація поверхневих активних центрів не є визначальним критерієм при визначенні інтенсивності взаємодії на міжфазній поверхні та впливу на процеси структуроутворення. Так, слабкокислотні кальцит і шамот, поверхня яких відрізняється за

загальною кількістю активних центрів у 5 разів, мають аналогічний вплив на структуру полімерного прошарку, густина якого при наповненні збільшується на 11–13%. З рис. 1 видно, що підвищення функції кислотності поверхні у кварциту та динасу суттєво не впливає на подальше збільшення густини та ступінь структурування полімерного прошарку. Необхідно відмітити, що слабкоосновна поверхня ОЗАН, незважаючи на відносно невелику загальну концентрацію активних центрів, також впливає на процес структуроутворення і густина полімерного прошарку в композиті збільшується на 9%. Таким чином, з наданих результатів видно, що додавання наповнювачів призводить до підвищення густини полімерного прошарку і це пов'язано з суттєвим впливом активних кислотно-основних центрів поверхні на процес формування сітчастої структури епоксиполімеру та підвищення концентрації ефективних вузлів зшивання (хімічних і фізичних зв'язків) в порівнянні з ненаповненою композицією. Можна стверджувати, що кислотна сила активних центрів має визначальне значення при формуванні структури сітки полімерного прошарку в епоксикомпозитах, яка відображається показником густини.

На основі термомеханічних випробовувань досліджених композитів встановлено, що залежність молекулярної маси міжвузлового фрагменту сітки полімеру (M_c) від концентрації кислотних, основних і загальної концентрації поверхневих активних центрів має прямо пропорційний характер (рис. 2).

Ці результати свідчать про те, що кількість зшивань в сітці (хімічних зв'язків), можливо залежить тільки від загальної концентрації поверхневих активних центрів наповнювачів і практично не залежить від їх кислотної сили. Таким чином, очевидно, що в наповнених епоксикомпозитах кількість ефективних вузлів зшивання та загалом формування структури полімерного прошарку визначається як загальною концентрацією поверхневих активних центрів наповнювача, так і їх кислотною силою за Бренстедом.

Для встановлення залежності між кислотно-основними властивостями поверхні наповнювача та експлуатаційними характеристиками наповнених епоксиполімерів розглянуті показник горючості кисневий індекс (КІ), руйнівна напрута при вигині ($\sigma_{\text{виг}}$), температура склування (T_c), ударна в'язкість (α) та показник стирання (v_i), досліджені в роботі [13] (табл. 4).

Як видно з даних табл. 4, експлуатаційні властивості епоксикомпозитів задовільно корелюють з показником Q. Так, епоксикомпозити, наповнені периклазом, наповнювачем з нейтральним характером поверхні та відносно невеликою загальною концентрацією активних

центрів Бренстеда, відрізняються від ненаповненої покращеним показником стирання майже удвічі та підвищенням температури склування на 10°C. На показник горючості та інші експлуатаційні характеристики присутність наповнювача майже не впливає.

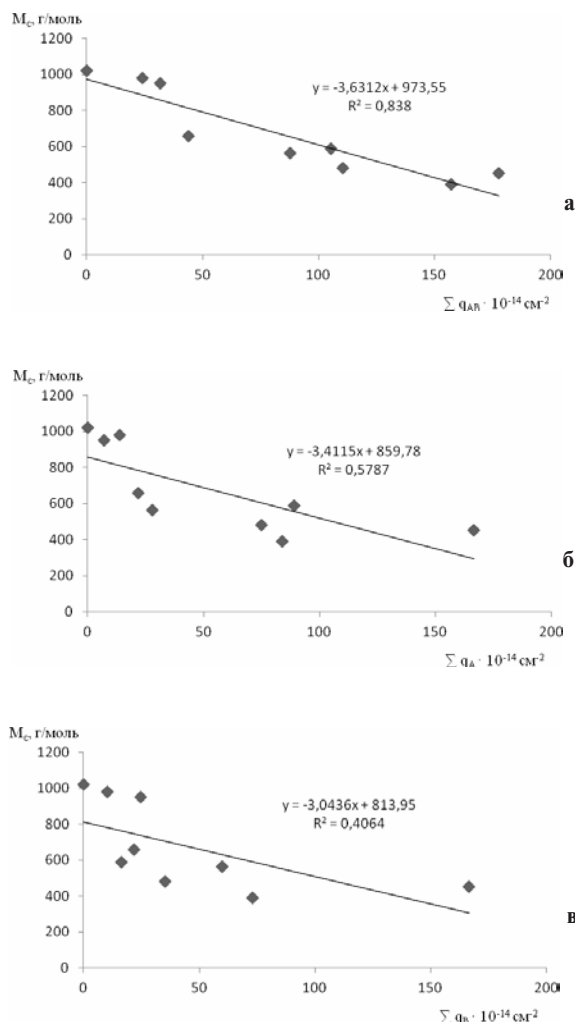


Рис. 2. Залежність маси міжвузлового фрагменту полімерної сітки (M_c) в композитах від загальної концентрації (а), концентрації кислотних (б) і основних (в) поверхневих активних центрів наповнювача

Таблиця 4
Експлуатаційні властивості епоксикомпозитів

Наповнювач	Q	КІ, %	$\sigma_{\text{виг}}$, МПа	T_c , °С	α , кДж/м ²	v_i , мм ³ /м
Без наповнювача	–	23	90	60	7	2,4
Каолініт	0,28	28	93	62	6	0,8
ОЗАН	0,46	30	98	92	6	1,5
Периклаз	1,00	24	92	70	6	1,3
ОЗАО	1,15	30	120	87	3	2,1
Кальцит	1,34	24	120	63	7	5,7
Шамот	2,12	28	150	100	3	1,2
Кварцит	5,50	26	88	85	6	0,8
Динас	14,79	26	110	78	4	1,2

При додаванні наповнювачів з слабкоосновною функцією поверхні підвищуються показники кисневого індексу, стирання, а також руйнівна напруга при вигині. Слабкоосновна поверхня ОЗАН, яка характеризується у 3 рази більшою концентрацією активних центрів, ніж поверхня каолініту, утворює щільний полімерний прошарок з підвищенням T_c композиту на 32°C. Композити, наповнені каолінітом, поверхня якого близька до нейтральної та має невелику концентрацію активних центрів, характеризуються підвищеними експлуатаційними характеристиками. Це обумовлено структуруванням полімерного прошарку в умовах більш вільної рухливості ланцюгів макромолекул на поверхні поділу фаз та утворенням менш щільної та жорсткої сітки полімеру в процесі тверднення.

Вплив наповнювачів з слабкокислотою поверхнею ОЗАО, кальциту та шамоту на властивості епоксикомпозитів є неоднозначним. Поверхні ОЗАО та шамоту мають приблизно однакову високу загальну концентрацію активних центрів, що є причиною утворення досить жорстких малоеластичних структур (ударна в'язкість зменшується удвічі в порівнянні з ненаповненим полімером) з одночасним суттєвим підвищенням експлуатаційних характеристик. В композитах з кальцитом не зважаючи на найбільше значення густини полімерного прошарку, спостерігається утворення слабких еластичних структур (зменшується показник стирання на 57%). Суттєве зменшення цього показника також можна пояснити невисокою твердістю CaCO_3 за шкалою Мооса (3) в порівнянні з оксидами SiO_2 (7), Al_2O_3 (9), Fe_2O_3 (6), TiO_2 (6), які є основою інших наповнювачів. На горючість полімеру додавання кальциту не впливає. Неоднозначність оцінювання, очевидно, пов'язана з тим, що кислотні властивості поверхонь ОЗАО та шамоту обумовлені переважно гідроксильними групами з кислотною силою $\text{p}K_a = -0,29$, а поверхні кальциту з силою $\text{p}K_a = +5,0$.

Висновки

Таким чином, здійснені дослідження дозволили визначити основні закономірності впливу кислотно-основних властивостей поверхні дисперсних полімінеральних наповнювачів на структуру та деякі експлуатаційні властивості епоксиполімерних композитів. Встановлено, що критерієм оцінювання може бути запропонований показник кислотності (Q) бренстедівських центрів на поверхні наповнювача, який частково відображає вплив на формування структури полімерного прошарку в епоксикомпозитах. Але Q не враховує важливі фактори, які, як з'ясовано, мають велике значення для оцінки, такі як загальна концентрація активних центрів та $\text{p}K_a$ центрів. Експериментально встановлено, що

центри Бренстеда (гідроксильні групи з різною функцією кислотності) впливають на процес утворення сітчастої структури наповненого епоксиполімеру і кількість зшивань прямо пропорційно залежить від загальної концентрації поверхневих активних центрів наповнювача. Показано, що в наповнених епоксикомпозитах кількість ефективних вузлів зшивання та загальном формування структури полімерного прошарку визначається як загальною концентрацією поверхневих активних центрів наповнювача, так і їх кислотною силою за Бренстедом.

Встановлено, що для одержання композитів з покращеними експлуатаційними властивостями необхідно використовувати наповнювачі зі слабкокислотою або слабкоосновною функцією поверхні ($Q=0,5-4,0$) та високою загальною концентрацією активних центрів ($\Sigma q_{AB} > 100 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$). Додавання наповнювачів з нейтральною поверхнею ($Q \approx 1$) призводить до підвищення показника стирання композитів, але на інші розглянуті властивості майже не впливає. Вогнезахисні властивості наповнених епоксикомпозитів залежать від співвідношення кислотних і основних центрів Бренстеда та від кислотної сили $\text{p}K_a$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Строганов В.Ф.* Проблемы адгезионной прочности эпоксидных полимер-полимерных модифицированных клеев и компаундов при реализации высокотехнологичных строительных технологий // Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал. – 2014. – № 1(1). – С.108-123.
2. *Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.* Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
3. *Демченко В.Л., Унрод В.І., Бененко С.П.* Вплив наповнювачів на процеси структуроутворення та властивості полімерних композиційних матеріалів (огляд) // Вісник ЧДТУ. – 2013. – № 4. – С.149-154.
4. Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксида алюминия на реакционную способность с эпоксидными соединениями / Ситников П.А., Рябков Ю.И., Рязанов М.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Федосеев М.С., Терешатов В.В. // Изв. Коми науч. Центра УрО РАН. – 2011. – Вып.3(15). – С.19-26.
5. *Закордонский В.П., Складанюк Р.В.* О роли физического структурирования в процессах формирования наполненного эпоксидного полимера // Высокомол. соед. Сер. А. – 2001. – Т.43. – № 7. – С.1173-1181.
6. *Дисперсность кремнезема и модифицирование его поверхности как факторы усиления эпоксиполімерного композита* / Старокадомский Д.Л., Головань С.В., Телегеев И.Г., Ткаченко А.А., Мисчанчук Б.Г. // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33. – № 2. – С.140-148.
7. *Яковлева Р.А., Данченко Ю.М., Латорец Е.В.* Исследование поверхностных свойств дисперсных минеральных наполнителей для получения коррозионностойких строитель-

ных мастик на основе эпоксиполимеров // Коммунальное хозяйство городов. Науч. –техн. сборник. – 2002. – № 43. – С.60-63.

8. Baldan A. Review of adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment // J. of Mater. Sc. – 2004. – Vol.39. – P.1-49.

9. Сагалаев Г.В., Симонов – Емельянов И.Д., Бабакова Л.Н. Характеристики межфазного слоя в наполненных полимерных системах // Пластические массы. – 1973. – № 2. – С.51-54.

10. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах // Пластические массы. – 2014. – № 5-6. – С.7-9.

11. Новиков В.В. Влияние межфазного слоя и структурных параметров на коэффициент теплопроводности полимерных композитов // Композиционные полимерные материалы. – 1988. – Вып.38. – С.17-23.

12. Козлов Г.В., Буря А.И., Лунатов Ю.С. Механизм усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 1. – С.132-136.

13. Влияние кислотно-основных свойств дисперсных минеральных наполнителей на процессы термоокислительной деструкции и горючести эпоксиполимеров / Яковлева Р.А., Семкив О.М., Попов Ю.В., Сыровой В.В., Спиринов Ю.А. // Сб. научных трудов «Проблемы пожарной безопасности». – 2001. – Вып.9. – С.249-257.

14. Минакова Т.С. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства. – Томск: Изд. Дом Томского госуд. ун-та, 2014. – 148 с.

Надійшла до редакції 28.04.2016

INFLUENCE OF ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE OF POLYMINERAL FILLERS ON THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF EPOXY COMPOSITES

Yu.M. Danchenko, Yu.V. Popov, E.S. Barabash

Kharkov National University of Construction and Architecture, Kharkov, Ukraine

Acid-base properties of the surface of polymineral oxides are studied by means of pK_a spectrophotometry method. The heat treatment results in an increase in the total concentration of surface Brunsted active centres by 1.5–3.0 times and a considerable increase in the number of the centres with acid properties. An extent of acidity increase is directly proportional to the content of SiO_2 in the structure of filler. Experimental results and calculations reveal that the increase in polymeric layer density is due to the effect of the surface acid-base active centres when the filling of epoxy amine compositions occurs. We suggest using the indicator of the acid-base relationship (Q) as a criterion for the estimation of the influence of filler surface on the polymer structure in the interphase layer. The indicator allows characterizing a surface as neutral, acid or basic one when $Q=1$, $Q>1$ or $Q<1$, respectively. In order to obtain the composites with improved strength properties, one should use the fillers with subacid or subbasic surface properties ($Q=0.5–4.0$) and a high total concentration of the active centres (more than $100 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$). The application of fillers with a neutral surface ($Q=1$) leads to the improvement in the indicator of composites abrasion and practically has no effect on other properties. The fireproof properties of the filled

epoxy composites depend on both the ratio between surface acid-base Brunsted centres of the filler and their acid strength pK_a .

Keywords: epoxy amine composition; mineral filler; polymer interphase layer; surface acid-base centres; structure.

REFERENCES

1. Stroganov V.F. Problemy adgezionnoi prochnosti epoksidnykh polimer-polimernykh modifitsirovannykh kleyev i kmpaundov pri realizatsii vysokotekhnologichnykh stroitelnykh tekhnologii [Problems of adhesion strength of the epoxy resin-modified polymer adhesives and compounds in the implementation of high-tech construction technology]. *Polimery v Stroitel'stve: Nauchnyi Internet-Zhurnal*, 2014, no. 1, pp. 108-123. (in Russian).

2. Chernin I.Z., Smekhov F.M., Zherdev Yu.V., *Epoksidnye polimery i kompozitsii* [Epoxy polymers and compositions]. Khimiya, Moscow, 1982. 232 p. (in Russian).

3. Demchenko V.L., Benenko S.P. Vplyv napovnyuvachiv na protsessy strukturuvorenniya ta vlastyvoli polimernykh kompozitsiynykh materialiv [Influence of fillers on structure formation processes and the properties of polymer composites]. *Visnyk CHDTU*, 2013, no. 4, pp. 149-154. (in Ukrainian).

4. Sytnikov P.A., Ryabkov Yu.I., Ryazanov M.A., Belykh A.G., Vaseneva I.N., Fedoseyev M.S., Tereshatov V.V. Vliyaniye kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti oksida alyuminiya na reaktsionnyuyu sposobnost' s epoksidnymi soyedineniyami [Influence acid and basic properties of aluminum oxide on the surface reactivity with epoxy compounds]. *Izv. Komi Nauch. Tsentra UrO RAN*, 2011, no. 3(15), pp. 19-26. (in Russian).

5. Zakordonskiy V.P., Skladanyuk R.V. O roli fizicheskogo strukturirovaniya v protsessakh formirovaniya napolnennogo epoksidnogo polimera [The role of the physical structuring in the formation of filled epoxy oligomer]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 2001, vol. 43, no. 7, pp. 1173-1181. (in Russian).

6. Starokadomskiy D.L., Golovan S.V., Teleguev I.G., Tkachenko A.A., Myschanchuk B.G. Dispersnost' kremnezema i modifitsirovaniye ego poverkhnosti kak faktory usileniya epoksipolimernogo kompozita [Dispersion of silica and modification of its surface as factors of epoxy polymer composite strengthening]. *Polimernyy Zhurnal*, 2011, vol. 33, no. 2, pp. 140-148. (in Russian).

7. Yakovleva R.A., Danchenko Yu.M., Latorets E.V. Issledovaniye poverkhnostnykh svoystv dispersnykh mineralnykh napolnitelei dl'ya polycheniya korrozionnostoikikh stroitelnykh mastik na osnove epoksipolimerov [Study on the properties of dispersed mineral fillers for corrosion-resistant construction based on epoxy mastic]. *Komunalnoye Khozyaystvo Gorodov*, 2002, no. 43, pp. 60-63. (in Russian).

8. Baldan A. Review of adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, pp. 1-49.

9. Sagalaye G.V., Simonov-Yemelyanov I.D., Babakova L.N. Kharakteristiki mezhfaznogo sloya v napolnennykh polimernykh sistemakh [Characteristics of the interfacial layer in filled polymer systems]. *Plasticheskie Massy*, 1973, no. 2, pp. 51-54. (in Russian).

10. Petryuk I.P. Vliyaniye parametrov dispersnoy struktury na sodержaniye mezhfaznogo sloya v napolnennykh polimernykh [Influence of dispersed structure parameters on the content of the interfacial layer in filled polymers]. *Plasticheskie Massy*, 2014, no. 5-6, pp. 7-9. (in Russian).

11. Novikov V.V. Vliyaniye mezhfaznogo sloya i strukturnykh parametrov na koeffitsient teploprovodnosti polimernykh kompozitov [Influence of interfacial layer and structural parameters on the coefficient of thermal conductivity of polymer composites]. *Kompozitsionnyye Polimernyye Materialy*, 1988, no. 38, pp. 17-23. (in Russian).

12. Kozlov G.V. Burya A.I., Lipatov Yu.S. Mekhanizm

usileniya polimernykh kompozitov, napolnennykh uglerodnymi nanotrubkami [The mechanism of amplification of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes]. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, 2008, no. 1, pp. 132-136. (in Russian).

13. Yakovleva R.A., Semkiv O.M., Popov Yu.V., Syrovoy V.V., Spirin Yu.A. Vliyaniye kislotno-osnovnykh svoystv dispersnykh mineralnykh napolnitelei na protsessy termookislitel'noi destruktzii i goruchesti epoksipolimerov [Influence of acid-base properties of dispersed mineral fillers on the process of thermal oxidative degradation and flammability epoxy]. *Sbornik Nauchnykh Trudov «Problemy Pozharnoi Bezopasnosti»*, 2001, no. 9, pp. 249-257. (in Russian).

14. Minakova T.S., *Floridy i oksidy shchelochnozemel'nykh metallov i magniya. Poverkhnostnyye svoystva* [The fluorides and oxides of alkaline earth metals and magnesium. Surface properties]. Tomsk State University Publishers, Tomsk, 2014. 148 p. (in Russian).