



Данченко Ю. М.

Данченко Ю. М., кандидат технических наук,
доцент кафедры общей химии,
Харьковский национальный университет строительства и архитектуры,
(ХНУСА), ул. Сумская, 40, г. Харьков, Украина, 61002

Danchenko Yuliya, PhD,
Associate Professor, Department of General Chemistry
Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture
Sumska Str, 40 Kharkiv, Ukraine, 61002

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ НЕИОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ У ПРИСУТНОСТІ НЕІОГЕННОЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ

STRUCTURING EPOXY RESIN IN THE PRESENCE OF A NON-INOGENOUS SURFACE-ACTIVE SUBSTANCE

Аннотация. Методом молекулярного моделирования с помощью программного пакета HyperChem изучены процессы структурирования в эпоксидной смоле марки ЭД-20, содержащей неионогенное поверхностно-активное вещество Амирол М. Получены трехмерные модели межмолекулярных взаимодействий в димерах эпоксидной смолы, Амирола М, а также молекулярном комплексе ЭД-20+Амирол М. В результате моделирования были рассчитаны значения межмолекулярного расстояния и дипольных моментов молекул и молекулярных комплексов, энтальпии образования и энергии взаимодействия молекул. Теоретические результаты квантово-химического моделирования сопоставлялись с данными исследования реологических свойств изучаемых систем. Показано, что исследуемые системы являются слабоструктурированными и это обусловлено наличием межмолекулярных взаимодействий. Обнаружено, что в эпоксидной смоле ЭД-20, Амироле М, а также в смесях процессы структурирования определяются кислотно-основными взаимодействиями между функциональными группами молекул. Установлено, что ОН-группы молекулы ЭД-20 проявляют слабокислотные свойства и взаимодействуют с функциональными группами основного и сильноосновного характера.

Ключевые слова. Эпоксидная смола, неионогенное поверхностно-активное вещество, кислотно-основные взаимодействия.

Анотація. Методом молекулярного моделювання за допомогою програмного пакета HyperChem вивчені процеси структуривання у епоксидній смолі марки ЕД-20, що містить неіоногенну поверхнево-активну речовину Амірол М. Отримані тривимірні моделі міжмолекулярних взаємодій у димерах епоксидної смоли, Аміролу М, а також у молекулярному комплексі ЕД-20+Амирол М. В результаті моделювання були розраховані значення міжмолекулярної відстані і дипольних моментів молекул та молекулярних комплексів, ентальпії утворення і енергії взаємодії молекул у комплексах. Теоретичні результати квантово-хімічного моделювання співставленні з даними дослідження реологічних властивостей досліджуваних систем. Показано, що досліджувані системи є слабо структурованими і це обумовлено наявністю міжмолекулярних взаємодій. Виявлено, що у епоксидній смолі ЕД-20, Аміролі М, а також у сумішах процеси структуривання визначаються кислотно-основними взаємодіями між функціональними групами молекул. Встановлено, що ОН-групи молекули ЕД-20 виявляють слабокислотні властивості та взаємодіють з функціональними групами основного і сильно основного характеру.

Ключові слова. Епоксидна смола, неіоногенна поверхнево-активна речовина, кислотно-основні взаємодії.

Annotation. The molecular modeling by means of the HyperChem software package was used to study the processes of structuring in ED-20 epoxy resin containing non-ionic surfactant Amyrol M. Three-dimensional models of intermolecular interactions in epoxy resin dimers, Amirol M, and the molecular complex ED-20 + Amirol M. As a result of the simulation, the values of the intermolecular distance and dipole moments of molecules and molecular complexes, enthalpy of formation and interaction energy of the molecule. Theoretical results of quantum-chemical modeling were compared with data on the rheological properties of the systems under study. It is shown that the systems under investigation are weakly structured and this is due to the presence of intermolecular interactions. It was found that in the epoxy resin ED-20, Amirol M, and also in mixtures, the structuring processes are determined by acid-base interactions between the functional groups of the molecules. It has been established that OH groups of the ED-20 molecule exhibit weakly acidic properties and interact with functional groups of basic and strongly basic character.

Keywords. Epoxy resin, non-ionic surfactant, acid-base interactions.

Введение

Материалы на основе модифицированных поверхностно-активными веществами эпоксидных смол широко применяются в строительстве. Уникальные свойства и простые технологии позволяют использовать их в качестве инъекционных составов для ремонта, восстановления и реставрации строительных конструкций и сооружений, гидроизоляционных и облицовочных материалов, для пропитки, склеивания и покрытий металлических, деревянных, кирпичных и бетонных строительных конструкций и деталей [1,2].

Структурная организация различных эпоксидных систем изучена достаточно подробно [1-5]. Показано, что в отсутствие отвердителей наличие межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в олигомерах и связующих склонность молекул к ассоциации (к надмолекулярному структурированию) может обуславливать их неньютоновское поведение [6]. Однако в литературе не достаточно освещены вопросы, связанные с их природой и механизмами, а также нет ясности в вопросе преобладания тех или иных явлений. Особенно это касается многокомпонентных систем с боль-

Таблица 1.

Характеристики используемых веществ

Характеристика	ЭД-20	Амирол М
Средняя молекулярная масса, г/моль	390-430	385
Содержание эпоксидных групп, %	21,8	-
Плотность при 298 К, кг/м ³	1160-1250	960-1110
Динамическая вязкость при 298 К, Па·с	23,0	1,5

шим количеством различных функциональных полярных групп в молекулах смол и модификаторов.

Наличие полярных функциональных групп, как в составе эпоксидных смол и модификаторов обуславливает широкий спектр связей и взаимодействий в системе. Однако, некоторые последние экспериментальные исследования показывают, что наибольший вклад в ММВ вносят кислотно-основные процессы бренстедовского и льюисовского характера [7-9]. Если речь идет о слабых кислотах или основаниях Бренстеда (ОН-группы), в отсутствие полярных растворителей, скорее всего, имеет место незавершенное кислотно-основное взаимодействие. При этом переход протона от кислоты к основанию, по-видимому, не происходит, и взаимодействие заканчивается на стадии образования электростатических или водородных связей, энергия которых меняется в широких пределах. Льюисовские взаимодействия могут происходить между слабыми основаниями (эфирные, эпоксидные, аминные, амидные группы) и слабыми кислотами (атомы со свободной орбиталью). Предполагается, что эти взаимодействия лежат в основе реологических свойств композиций и оказывают существенное влияние на структуру и эксплуатационные характеристики отвержденных материалов [9]. Поэтому целью настоящей работы является исследование роли кислотно-основных взаимодействий в процессах структурирования модифицированной эпоксидной смолы.

Характеристика объектов и методов исследования

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ДСТУ 2093-92), модифицированной неионогенным поверхностно-активным веществом марки Амирол М (ТУ 38.301-48-49-97). Амирол М представляет собой смесь продуктов взаимодействия модифицированных высших жирных кислот касторового масла (~85% рецинолевой кислоты) и диэтаноламина при 1500С. Добавление Амирола М в эпоксидные композиции позволяет получать материалы инъекционного назначения с возможностью нанесения на влажные поверхности [5,9]. Некоторые характеристики используемых веществ приведены в табл. 1.

С развитием программных пакетов для молекулярного моделирования появилась возможность исследования пространственного представления о взаимной ориентации молекул в самоорганизующихся системах. В рамках этих программ расчетным путем могут быть установлены энергетические, кинетические и термодинамические параметры ММВ, которые дают представления об их природе в различных модельных системах [10,11]. В работе исследование ММВ осуществлялось с помощью программного пакета для молекулярного моделирования химических систем HyperChem. В данном программном пакете использованы широко известные эмпирические методы молекулярной механики, а также неэмпирические и полуэмпирические методы квантовой химии. В качестве основного был выбран метод полуэмпирического расчета PM3, который позволяет полу-

чать лучшие результаты для больших углеводородных систем. Для экспериментальной оценки результатов моделирования и определения степени структурированности систем, использовался ротационный вискозиметр «Реотест-2» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр. Значение динамической вязкости определялось с точностью $\pm 4\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны трехмерные модели молекулярных комплексов, построенные с функцией геометрической оптимизации.

В результате моделирования были получены значения межмолекулярного расстояния и дипольных моментов молекул и молекулярных комплексов, энтальпии образования и энергия взаимодействия молекул в комплексах. Энергия взаимодействия молекул определялась по разности:

$$A + B \leftrightarrow AB;$$

$$E_{\text{взаим}} = \Delta H_{\text{обр}}(AB) - [\Delta H_{\text{обр}}(A) + \Delta H_{\text{обр}}(B)].$$

Результаты расчетов представлены в табл.2.

С помощью геометрической оптимизации получены трехмерные изображения межмолекулярных взаимодействий двух молекул в эпоксидной смоле и в молекулярном комплексе ЭД-20+Амирол М. Установлено, что друг относительно друга молекулы смолы ориентируются эпоксидной группой одной молекулы к гидроксильной группе другой (рис. 1а). Ближайшее расстояние между ними составляет 7,5Å. Это говорит о том, что между молекулами эпоксидной смолы, возможно, отсутствуют водородные связи, так как известно, что длина водородной связи не превышает 3Å. В то же время, рассчитанный дипольный момент комплекса в 2 раза больше изолированной молекулы, а энергия ММВ имеет достаточно большое значение 65,58 кДж/моль. Полученные значе-

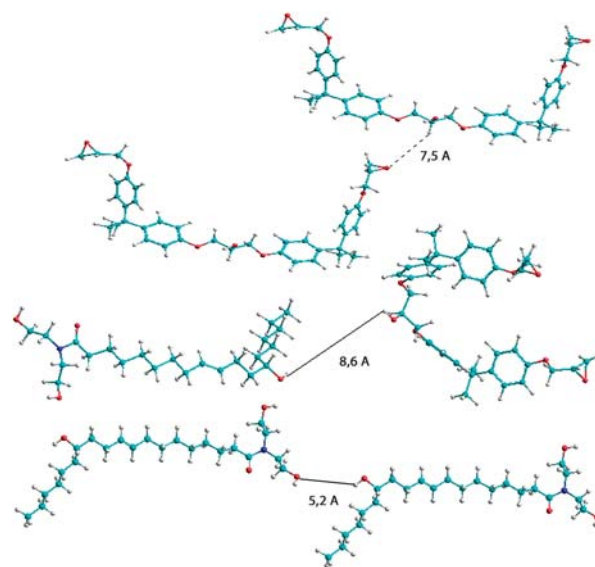


Рис. 1. Трехмерные модели молекулярных комплексов ЭД-20+ЭД-20 (а), ЭД-20+Амирол М (б) и Амирол М+Амирол М (в)

Таблица 2.

Энергетические и размерные параметры молекул и молекулярных комплексов в системе ЭД-20+Амирол М

Молекула или молекулярный комплекс	Дипольный момент, μ, D	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	$E_{\text{взаим}}$, кДж/моль	Расстояние между молекулами, Å
ЭД-20	3,96	-473,97	-	-
Амирол М	4,95	-1033,22	-	-
ЭД-20+ЭД-20	6,62	-882,35	65,58	7,5
ЭД-20+Амирол М	5,27	-1507,02	0,17	8,6
Амирол М+Амирол М	0,54	-2076,73	10,29	5,2

ния не исключают факта наличия водородной связи, энергия которой, как известно, не превышает 20 кДж/моль. Все эти факты свидетельствуют о достаточно интенсивных межмолекулярных ММВ, которые в свою очередь могут обуславливать высокую вязкость и достаточно большую поверхностное натяжение эпоксидной смолы. В молекулярном комплексе ЭД-20+Амирол М энергия взаимодействия на три порядка меньше при большем (8,6Å) расстоянии между молекулами (рис. 1б). Это говорит о значительно более слабых ММВ в комплексе. Рассчитанное значение $E_{\text{взаим}}=0,17$ кДж/моль для этого комплекса почти на 2 порядка меньше самых слабых вандерваальсовских взаимодействий ($E_{\text{взаим}}\sim 4$ кДж/моль). Из рисунка видно, что молекула Амирола М ориентируется гидроксильной группой, расположенной в цепи углеводородного радикала, к гидроксильной группе молекулы ЭД-20. Очевидно, что эта гидроксильная группа имеет слабый основной характер, так как ориентируется к кислотной гидроксильной группе ЭД-20 и может обуславливать слабые брэнстедовские кислотно-основные ММВ в комплексе. В связи с этим, учитывая довольно большое значение дипольного момента Амирола М (4,95D), можно утверждать, что гидроксильные группы в составе диэтанольных групп имеют слабый кислотный характер. Установленный факт подтверждается полученным изображением трехмерной модели комплекса Амирол М+Амирол М (рис. 1в). Ориентация молекул Амирола М друг относительно друга происходит с участием гидроксильных групп, которые в свою очередь, являются слабыми кислотами Брэнстеда (в составе диэтанольных групп) и слабыми основаниями Брэнстеда (группы в цепи углеводородного радикала). Вследствие небольшой поляризации в комплексе ($\mu=0,54D$), энергия этого взаимодействия невелика ($E_{\text{взаим}}=10,29$ кДж/моль) и сравнима со слабыми вандерваальсовскими взаимодействиями.

С помощью ротационной вискозиметрии ранее было установлено [9], что при $T=298K$ кривая течения чистого олигомера ЭД-20 имеет псевдопластический характер, с небольшим пределом текучести порядка 7,6 Па и при максимальной вязкости неразрушенной структуры около 45 Па·с. При введении Амирола М течение начинается при 5,5 Па и при этом значение составляет 32,7 Па·с. Дальнейшее поведение кривых течения указывает на наличие области с аномальной вяз-

костью (практически скачкообразно падает динамическая вязкость), характерной для слабосвязанных псевдопластических структур и проявляется в очень узкой области напряжения сдвига. Для смолы ЭД-20 начиная с 51,6 Па, а для системы ЭД-20 +Амирол М с 18,2 Па указанные структуры практически разрушены и наблюдается ньютоновское течение. Таким образом, исследуемые системы можно назвать слабоструктурированными и наблюдаемое снижение вязкости (почти в 2 раза) в присутствии Амирола М обусловлено более слабыми ММВ в системе. Эти экспериментальные исследования подтверждаются полученными расчетами с использованием квантово-химического моделирования и геометрической оптимизации молекулярных комплексов.

Подтверждением наблюдаемых эффектов является исследование [12], в котором авторы исследовали ММВ в смеси ЭД-20 и пластификатора дибутилфталата (ДФБ). С помощью ИК-спектроскопии было показано, что в смесях снижается интенсивность полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп (3000-4000 см⁻¹). Установлено, что и при повышении температуры, и при введении ДФБ в смолу, снижается способность молекул ЭД-20 к кластеризации. В этом случае часть гидроксильных групп блокируется активными группами пластификатора, при этом вероятность образования ассоциатов молекул смолы уменьшается. Остается лишь добавить, что это лишнее раз доказывает тот факт, что ОН-группы молекулы ЭД-20 проявляют слабые кислотные свойства. И как слабые кислоты, активно взаимодействуют с сложнэфирными группами ДФБ, обладающими льюисовской основностью.

Выводы

1. Теоретически и экспериментально показано, что в исследуемых эпоксидных системах процессы структурообразования определяются кислотно-основными взаимодействиями между функциональными группами молекул смолы и поверхностно-активных веществ.
2. Установлено, что гидроксильные группы в молекуле эпоксидной смолы проявляют слабые кислотные свойства. В композициях они взаимодействуют с гидроксильными группами модификатора основного или сильноосновного характера.

Литература:

1. Хорохордин А. М. Эпоксидные композиции в строительстве (обзор) / А. М. Хорохордин, Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – Вып. 1(14). – С. 7-18.
2. Данченко Ю. М. Физико-химические особенности процессов структурирования эпоксиполимеров строительного назначения / Ю. М. Данченко, Р. А. Яковлева, Т. Н. Обиженко, В. А. Андронов // Вестник БГТУ им. Шухова. – 2010. – № 3. – С. 11-15.
3. Зайцев Ю. С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200с.
4. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем: В 2-х томах. Т.2. Полимерные смеси и сплавы / Под. общ. ред. Липатова Ю.С. – К.: Наукова думка, 1986. – 383с.
5. Барабаш О. С. Вивчення впливу малих домішок поверхнево-активних та кремнійорганічних речовин на процеси твердіння епоксиамініних зв'язуючих / О. С. Барабаш, Ю. В. Попов, Ю. М. Данченко // Зб. наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – 2017. – Вип. 170. – С. 104-111.
6. Межиковский С. М. Некоторые методические особенности изучения вязкого течения олигомеров / С. М. Межиковский, Е. И. Васильченко, Т. Б. Репина // Высокомолекулярные соединения. – 1995. – Сер. Б. – Т.37. – №5. – С. 887-891.
7. Каменский А. Н. Кислотно-основное взаимодействие и его влияние на свойства полимерных систем / А. Н. Каменский // Тез. докл. IV Всерос. науч. конф. «Физикохимия процессов переработки полимеров». – 2009. – С.43.
8. Старостина И. А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металлополимерных системах / И. А. Старостина, О. В. Стоянов. – Казань, 2010. – 200с.
9. Яковлева Р. А. Влияние поверхностно-активных веществ и дисперсных минеральных наполнителей на реологические характеристики эпоксидианового олигомера / Р. А. Яковлева, Ю. М. Данченко, М. П. Качоманова, К. Ю. Шевцова // Науковий вісник будівництва. – 2007. – №43. – С.100-106.
10. Кларк Т. Компьютерная химия: практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы / Т. Кларк // Пер. с англ. Коркин А. А. – М.: Мир, 1990. – 381с.
11. Лабораторный практикум «Квантово-химическое моделирование соединений в пакете HyperChem» / Сост. А. Л. Юдин. – Кемерово, 2013. – 175с.
12. Тюлина Р. М. Влияние пластификатора и наполнителя на вязкостные характеристики смолы ЭД-20 / Р. М. Тюлина, И. З. Чернин, Г. В. Зверева, М. К. Пуздырев, Ю. В. Жердев, Л. Б. Михалаки // Пластические массы. – 1989. – №4. – С.62-65.