

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОННЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ
НАПОЛНИТЕЛЯ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

1. Введение

При формировании полимерных композиционных материалов, обладающих сложной гетерогенной структурой [1], решающее значение имеют физические, физико-химические и химические процессы на границе раздела фаз "полимерная матрица – наполнитель (нульмерный, одно-, двумерный)" [2]. Особый интерес представляют функционально модифицированные дисперсные наполнители, содержащие на поверхности неорганические катализаторы структурирования реакционноспособных олигомеров [3]. Поэтому данное направление экспериментальных исследований является актуальным и перспективным в полимерном материаловедении при получении композитов для различных отраслей науки, техники и промышленности.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Модификация поверхности наполнителей (например, нульмерных – дисперсных) с целью придания им специфических свойств (регулирования прочности адгезионного контакта на границе раздела фаз в результате нанесения на нее функциональных агентов – неорганических катализаторов структурирования – солей металлов) может осуществляться в результате: механического воздействия.

Механоактивация поверхности дисперсных наполнителей заключается в переходе ее в состояние повышенной способности к химическим реакциям структурирования как в межфазном слое, так и в объеме полимерной матрицы в ходе последующих технологических операций формования композитов. Это достигается, как правило, в результате измельчения (помола) в специальных энергонапряженных агрегатах – мельницах, работающих по принципам раздавливания, истирания (шаровые мельницы), раскалывания (дезинтеграторы), а также их комбинации. Механическая активация поверхности дисперсного наполнителя позволяет целенаправленно регулировать его энергетические (энергетический потенциал, энтальпию и др.) и химические (изменение кинетического фактора, снижение энергетического барьера, повышение каталитической активности, облегчение реакций дегидроксилирования, возможность коренного изменения характера последующих химических реакций и т. д.) свойства.

Наличие влаги в реакционноспособном мономере и на поверхности модифицированного неорганическими соединениями дисперсного наполнителя, как правило, сопровождается комплексом последовательно–параллельных процессов, проходящих в межфазном слое полимерного композита: например, гидролиз солей и "выпадение в осадок" на поверхности частиц наполнителя растворенных в воде неорганических модификаторов.

Гидролиз солей – это процесс обменного разложения воды и растворенной в ней соли (модификатора) – электролита, приводящий к образованию малодиссоциирующе-

го вещества. Гидролиз является частным случаем сольволиза – обменного разложения растворенного вещества и растворителя [4].

Гидролиз солей можно представить, как поляризующее взаимодействие ионов и их гидратных оболочек. Катионы связываются в растворе с гидратирующими молекулами воды донорно-акцепторной связью; донором является атом кислорода молекулы воды, имеющей две неподеленные электронные пары; акцептором – катионы, имеющие свободные орбитали. Гидролиз солей (модификаторов) протекает, тем полнее, чем сильнее поляризующее действие ионов.

В результате гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты раствор приобретает кислую реакцию ($pH < 7$). Реакция гидролиза обратима и подчиняется принципу Ле Шателье–Брауна.

Чем слабее основание, тем сильнее гидролиз соли этого основания.

Анализ явлений на границе раздела фаз в полимерном композите, обратных процессу гидролиза модификаторов сопряжен с расчетом ионной силы водного раствора модификатора [5].

Ионной силой раствора I (моль/дм³) принято считать полусумму концентраций всех ионов на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2,$$

где C_i – концентрация ионов в растворе, моль/дм³; Z_i – заряд ионов.

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности f_i отдельных ионов в разбавленных растворах.

Коэффициент активности ионов f_i учитывает все виды взаимодействия ионов в растворе, которые приводят к отклонению от свойств идеального раствора и может быть оценен по соотношению:

$$\lg f_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{I} \text{ при } I \leq 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

Активность иона a_i (моль/дм³) связана с его молекулярной концентрацией в растворе C_{pi} соотношением:

$$a_i = f_i C_{pi}.$$

При создании полимерных композиционных материалов рекомендуется использовать принципы " *Green Chemistry* ", сформулированные Р.Т. Anastas и J.C. Warner [6].

При этом целесообразно использовать фурановые и эпоксидные реакционноспособные олигомеры, получаемые из возобновляемых источников сырья [7,8].

В научной литературе в настоящее время нет системных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований процессов, проходящих в межфазном слое полимерных композитов, в том числе фурано-эпоксидных, содержащих модифицированный неорганическими катализаторами катионного типа дисперсный наполнитель.

3. Цели и задачи исследования

Представляло интерес исследовать процессы, связанные с гидролизом неорганических модификаторов–солей на поверхности дисперсного наполнителя полимерного

композита и оценить вероятность при определенных условиях формирования композиционных материалов "выпадение в осадок" растворенной части модификатора.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– определить среднее содержание влаги на поверхности наполнителя в композите с учетом различных факторов;

– исследовать влияние внутренних и внешних факторов и определить основные параметры процесса гидролиза выбранных неорганических модификаторов каталитического действия;

– изучить характер процессов перехода в нерастворимую форму модификаторов в межфазном слое полимерного композита, а также растворимость некоторых исследованных модификаторов–катализаторов реакционноспособных систем катионного типа.

4. Материалы и методы исследований

В качестве связующего выбраны фурано-эпоксидные реакционноспособные олигомеры на основе ФАЭД-20 (20), представляющие собой продукт термомеханического совмещения фурфуrolацетонного мономера марки ФАМ и эпоксидианового олигомера марки ЭД-20 в массовом соотношении 80 : 20. Наполнителем служил – кварцевый песок (мука) различного фракционного состава. Структурирование олигомера проводили по режиму: 20 °С

– 24 час, 80 °С – 5 час. Скорость охлаждения образцов составляла в среднем 1–2 °С/мин. Поверхность наполнителя обрабатывали путем совместного помола в шаровой мельнице кварцевого песка и неорганического модификатора.

В качестве модификаторов выбраны хлориды некоторых металлов (алюминия, кобальта, железа и др.), являющиеся катализаторами структурирования катионного типа фурфурилиденацетонов.

Получение и исследование рассматриваемых гетерогенных систем в рамках поставленных задач осуществлялось по известным лабораторным и расчетно-теоретическим методикам [9,10].

5. Результаты исследований и их обсуждение

Воду, содержащуюся в поверхностных и приповерхностных слоях исследованного дисперсного наполнителя – кварцевого песка можно разделить на два типа: поверхностную влагу, относительно легко удаляемую при нагревании в течение 2 ч при 105 °С (экспериментально определяемую) и «конституционную» влагу, входящую в структуру дисперсной системы и при удалении которой (при температуре выше 300 °С) происходят структурные изменения кварцевого песка. Как правило, ее содержание примерно равно концентрации поверхностной влаги. В результате проведенных исследований установлено, что поверхностная влага кварцевого песка составляет 0,15 % масс.; "конституционная влага" – $\approx 0,15$ % масс., а суммарное содержание влаги в дисперсной фазе композита равно $\approx 0,30$ % масс. в перерасчете на массу дисперсного наполнителя. Кроме этого, в фурановом ингредиенте реакционной системы содержится до 1 % масс. технологической влаги. Вода выделяется также в процессе реакций конденсации реакционноспособного олигомера. Значительная ее часть (более 80 % масс.) локализуется в межфазном слое композита или областях, прилегающих к нему (т.е. практически на поверхности кварцевого песка).

Все это способствует прохождению различных процессов (гидролиз модификаторов, переход их в нерастворимую фазу и др.) в межфазном слое исследованного композита с учетом комплекса факторов, влияющих на эти процессы.

В соответствии с правилом Фаянса поляризирующая способность катиона (в группе исследованных $Mg^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}; Cu^{2+}; Zn^{2+}; Al^{3+}; Fe^{3+}; Bi^{3+}$), количественно характеризуемая ионным потенциалом катиона Φ (нм), тем выше, чем больше его заряд Z^+ и меньше радиус r (нм), что приводит к более значительному смещению заряда в гидратных оболочках, окружающих катион.

Ионный потенциал катиона можно оценить по формуле:

$$\Phi = \frac{Z^+}{r}.$$

Поляризирующее действие катионов из группы исследованных модификаторов на гидратные оболочки также зависит от структуры и строения внешней электронной оболочки ионов. Наибольшим поляризирующим действием обладают катионы, имеющие во внешнем слое 18 или 18+2 электронов, далее следуют катионы с не полностью заполненным d -подуровнем.

Влияние структуры внешней электронной оболочки (количества электронов \bar{e}) катионов исследованных неорганических модификаторов-катализаторов на поляризирующее действие элементов системы имеет вид (табл. 1):

$$8 \cdot \bar{e} \langle (8 + d_{1-9}) \cdot \bar{e} \leq 18 \cdot \bar{e} \equiv (18 + 2) \cdot \bar{e}$$

или

$$(n-1) \cdot s^2 \cdot (n-1) \cdot p^6 \langle (n-1) \cdot s^2 \cdot (n-1) \cdot p^6 (n-1) \cdot d^{1-9} \leq (n-1) \cdot s^2 \cdot (n-1) \cdot p^6 \cdot (n-1) \cdot d^{10} \equiv \\ \equiv (n-1) \cdot s^2 \cdot (n-1) \cdot p^6 \cdot (n-1) \cdot d^{10} \cdot n \cdot s^2$$

Таблица 1 – Структура внешней электронной оболочки исследованных ионов

Количество электронов \bar{e}	Тип исследованных катионов в модификаторах
8	$Al^{3+}; Mg^{2+}$
8+d ₁₋₉	$Fe^{3+}; Co^{2+}; Cu^{2+}; Ni^{2+}$
18	Zn^{2+}
18+2	Bi^{3+}

Поляризирующее действие анионов (в данном случае Cl^-) невелико, так как они имеют малый заряд ($Z^- = -1$). Это также объясняется большими размерами анионов по сравнению с катионами: ионный радиус иона хлора Cl^- составляет $r = 0,181$ нм.

Поляризирующее действие ионов на гидратные оболочки коррелируется также с электроотрицательностью элементов по Полингу (\mathcal{EO}), которая характеризует способность атома элемента притягивать к себе электроны (увеличивать вокруг себя электронную плотность) и определяется как сумма энергии ионизации и сродства к электрону.

Величина поляризирующего действия иона (табл. 2) также определяется напряженностью электрического поля $E_{ион}$ (В/м), создаваемого этим ионом. Условно приняв заряд катиона ($n \cdot g$) точечным, можно оценить напряженность электрического поля

$E_{ион}$ на расстоянии (R) 0,2 и 0,5 нм от двух или трехвалентного ($n = 1;2$) иона из группы исследованных модификаторов по формуле:

$$E_{ион} = \frac{n \cdot g}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon \cdot R^2},$$

где g – элементарный заряд, Кл ($g = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); ϵ_o – универсальная диэлектрическая проницаемость, Кл²/Дж·м ($\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Дж·м); ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (примем значение для вакуума $\epsilon = 1$).

В качестве примера оценим напряженность электрического поля $E_{ион}$ иона двухвалентного ($n = 2$) кобальта Co^{2+} на расстоянии $R = 0,2$ нм.

$$E_{ион} = \frac{n \cdot g}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon \cdot R^2} = \frac{2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot (0,2 \cdot 10^{-9})^2} = 7,206075 \cdot 10^{10} \text{ В/м.}$$

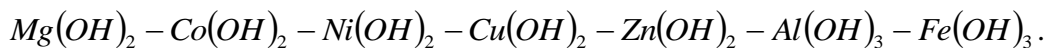
Таблица 2 – Поляризирующая способность ионов исследованных систем

Ион	Z^+	r_i , нм	Φ , нм	$E_{ион}$ (В/м) при R (нм)		$\frac{r_i}{r_{CT}}$	ΞO
				0,2	0,5		
Mg^{2+}	+2	0,074	27,03	$7,206075 \cdot 10^{10}$	$1,152972 \cdot 10^{10}$	0,409	1,31
Co^{2+}	+2	0,078	25,64	$7,206075 \cdot 10^{10}$	$1,152972 \cdot 10^{10}$	0,431	1,8
Ni^{2+}	+2	0,074	27,03	$7,206075 \cdot 10^{10}$	$1,152972 \cdot 10^{10}$	0,409	1,8
Cu^{2+}	+2	0,080	25,00	$7,206075 \cdot 10^{10}$	$1,152972 \cdot 10^{10}$	0,442	1,9
Zn^{2+}	+2	0,083	24,10	$7,206075 \cdot 10^{10}$	$1,152972 \cdot 10^{10}$	0,459	1,6
Al^{3+}	+3	0,057	52,63	$10,809125 \cdot 10^{10}$	$15,305732 \cdot 10^{10}$	0,315	1,61
Fe^{3+}	+3	0,067	44,78	$10,809125 \cdot 10^{10}$	$15,305732 \cdot 10^{10}$	0,370	1,8
Bi^{3+}	+3	0,120	25,00	$10,809125 \cdot 10^{10}$	$15,305732 \cdot 10^{10}$	0,663	1,9

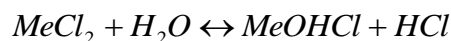
Повышение температуры (в данных исследованиях – до 60 °С) способствует повышению степени поляризирующего влияния катиона. Чем сильнее это влияние, тем полнее протекает процесс гидролиза солей (модификаторов).

В зависимости от заряда катиона (+2 или +3) в результате гидролиза может получиться или основная соль (в ионной форме – гидроксилкатион), или нерастворимое основание – $Me(OH)_2$; $Me(OH)_3$.

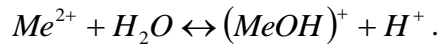
В порядке убывания константы диссоциации (табл. 3) слабого основания исследованные модификаторы (соли) располагаются в ряду:



Первая стадия гидролиза:
– в молекулярной форме

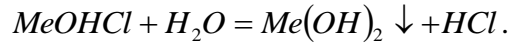


– в краткой ионно-молекулярной форме

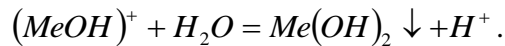


Вторая ступень гидролиза:

– в молекулярной форме

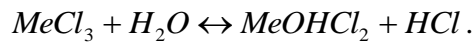


– в краткой ионно-молекулярной форме

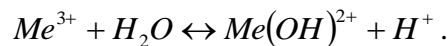


Первая стадия гидролиза:

– в молекулярной форме

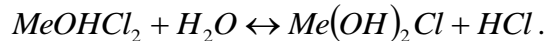


– в краткой ионно-молекулярной форме

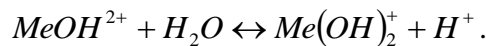


Вторая ступень гидролиза:

– в молекулярной форме

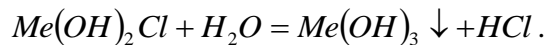


– в краткой ионно-молекулярной форме

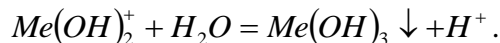


Третья ступень гидролиза:

– в молекулярной форме

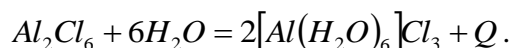


– в краткой ионно-молекулярной форме



Гидролиз хлорида алюминия имеет ряд отличительных особенностей.

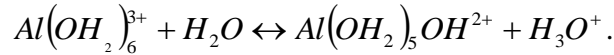
Хлорид алюминия $AlCl_3$ – легколетучее соединение, возгоняющееся уже при $180^\circ C$, бурно реагирует с водой (процесс экзотермический: $+Q$), поскольку заменяется окружение атомов алюминия.



В парах и органических растворителях (в том числе и в жидком фурано-эпоксидном реакционноспособном олигомере) хлорид алюминия существует в виде димера Al_2Cl_6 с мостиковыми галогенами.

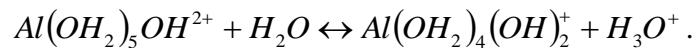
Ступенчатый гидролиз димера хлорида алюминия Al_2Cl_6 можно представить в виде следующий схемы с участием иона гидроксония [11].

Первая ступень:



Ион гидроксония

Вторая ступень:



Третья ступень:

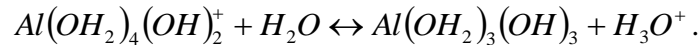


Таблица 3 – Константы диссоциации гидроксидов исследованных систем

Вещество	Константа диссоциации K_{duc} при 25 °С		
	I ступень, K_{duc1}	II ступень, K_{duc2}	III ступень, K_{duc3}
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$	*	$2,5 \cdot 10^{-3}$	–
Гидроксид кобальта $Co(OH)_2$	*	$4,0 \cdot 10^{-5}$	–
Гидроксид никеля $Ni(OH)_2$	*	$2,5 \cdot 10^{-5}$	–
Гидроксид меди $Cu(OH)_2$	*	$3,4 \cdot 10^{-7}$	–
Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	–
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид железа трехвалентного $Fe(OH)_3$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Примечание: * – нет экспериментальных данных.

В процессе формирования фурано-эпоксидных реакционноспособных композитов, содержащих модифицированный исследованными хлоридами металлов – катализаторами структурирования, дисперсный наполнитель имеет место переход на поверхности кварцевого песка растворенной фазы модификатора в нерастворимую.

В качестве примера приведена оценка ионной силы, коэффициентов активности и активности ионов продукта гидролиза хлорида алюминия – гидроксида алюминия $Al(OH)_3$.

Для оценки используем концентрацию ионов в растворе $C_i = 0,0001$ моль/дм³, являющейся верхней границей реально существующих концентраций ионов исследованных модифицирующих систем.

Оценим ионную силу раствора с учетом всех видов ионов:

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2 = 0,5 (C_{Al^{3+}} Z_{Al^{3+}}^2 + C_{OH^-} Z_{OH^-}^2) = 0,5 (0,0001 \cdot 9 + 0,0001 \cdot 1) = 0,0005 \text{ моль/дм}^3.$$

Находим коэффициенты активности соответственно ионов алюминия и гидроксид-иона по формуле:

$$\lg f_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{I} = -0,5 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,0005} = -0,1006227. \text{ Отсюда для } Al^{3+}: f_i = 0,79319$$

$$\lg f_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{I} = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0005} = -0,0111803. \text{ Отсюда для } OH^-: f_i = 0,974585$$

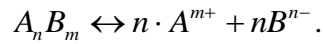
Таблица 4 – Параметры, характеризующие ионную силу исследованных модификаторов

Продукт гидролиза модификатора	Ионы в растворе	C_i , моль/дм ³	Z	I , моль/дм ³	$\lg f_i$	f_i
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$	Al^{3+}	0,0001	+3	0,0005	-0,100623	0,79319
	OH^-	0,0001	-1		-0,011180	0,974585
Гидроксид железа $Fe(OH)_3$	Fe^{3+}	0,0001	+3	0,0005	-0,100623	0,79319
	OH^-	0,0001	-1		-0,011180	0,974585
Гидроксид висмута $Bi(OH)_3$	Bi^{3+}	0,0001	+3	0,0005	-0,100623	0,79319
	OH^-	0,0001	-1		-0,011180	0,974585
Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$	Zn^{2+}	0,0001	+2	0,00025	-0,031623	0,929774
	OH^-	0,0001	-1		-0,007906	0,981961
Гидроксид меди $Cu(OH)_2$	Cu^{2+}	0,0001	+2	0,00025	-0,031623	0,929774
	OH^-	0,0001	-1		-0,007906	0,981961
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$	Mg^{2+}	0,0001	+2	0,00025	-0,031623	0,929774
	OH^-	0,0001	-1		-0,007906	0,981961
Гидроксид никеля $Ni(OH)_2$	Ni^{2+}	0,0001	+2	0,00025	-0,031623	0,929774
	OH^-	0,0001	-1		-0,007906	0,981961
Гидроксид кобальта $Co(OH)_2$	Co^{2+}	0,0001	+2	0,00025	-0,031623	0,929774
	OH^-	0,0001	-1		-0,007906	0,981961

В случае разбавленных растворов с малой ионной силой $I \rightarrow 0$ (табл. 4) при отсутствии других электролитов с достаточной степенью точности и достоверности можно принять коэффициент активности ионов продуктов гидролиза исследованных модификаторов $f_i \approx 1$, а концентрацию этих ионов в растворе $[Me^{n+}]$; $[OH^-]$, равную примерно их активности a_i :

$$[Me^{n+}] [OH^-] \approx a_i.$$

Тогда для электролита из группы исследованных продуктов гидролиза модификаторов поверхности дисперсных наполнителей фурано-эпоксидных композитов вследствие динамического характера равновесия скорость процесса растворения осадка (продукта гидролиза модификатора) будет практически совпадать со скоростью обратного процесса кристаллизации. Поэтому для насыщенного раствора электролита $A_n B_m$, находящегося в равновесии с его твердой фазой обратимый процесс имеет вид:



Этот процесс по своей природе является гетерогенным, протекающим на поверхности осадка (продукта гидролиза модификатора). Поэтому константа равновесия этого процесса, называемая также произведением растворимости $ПП$, определяется только произведением активностей ионов (a_i) в растворе и не зависит от активности твердой фазы системы:

$$ПП = (a_{A^{m+}})^n \cdot (a_{B^{n-}})^m = (\gamma_{A^{m+}} \cdot C_{A^{m+}})^n \cdot (\gamma_{B^{n-}} \cdot C_{B^{n-}})^m = (C_{A^{m+}})^n \cdot (C_{B^{n-}})^m.$$

Растворимость вещества C_p аналитически связана с произведением растворимости $ПП$ соотношением:

$$C_p = \sqrt[n \cdot m]{\frac{ПП}{n^n \cdot m^m}}.$$

По определению для трехвалентных (алюминий, железо) и двухвалентных (цинк, медь, магний, никель) металлов (Me) в общем виде уравнения, связывающие растворимость вещества (C_p) и произведение растворимости ($ПП$), имеют вид:

$$ПП[Me(OH)_3] = (a_{Me^{3+}}) \cdot (a_{OH^-})^3 = [Me^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = (C_p) \cdot (3 \cdot C_p)^3 = 9 \cdot C_p^4,$$

т.к. в насыщенном растворе $[Me^{3+}] = C_p$; $[OH^-] = 3 \cdot C_p$.

$$\text{Отсюда } C_p = \sqrt[4]{\frac{ПП[Me(OH)_3]}{9}}.$$

$$ПП[Me(OH)_2] = (a_{Me^{2+}}) \cdot (a_{OH^-})^2 = [Me^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = (C_p) \cdot (2C_p)^2 = 4 \cdot C_p^3,$$

т.к. в растворе анализируемого электролита $[Me^{2+}] = C_p$; $[OH^-] = 2 \cdot C_p$.

Из уравнения следует:

$$C_p = \sqrt[3]{\frac{ПП[Me(OH)_2]}{4}}.$$

В качестве иллюстративного примера приведем оценку растворимости осадка $Al(OH)_3$ в воде при известном (при 25 °С) произведении растворимости $ПП_{Al(OH)_3} = 5,1 \cdot 10^{-33}$.

Учитывая чрезвычайно малую величину произведения растворимости $ПП$ в первом приближении при отсутствии других ионов считаем активности ионов Al^{3+} и OH^- , равными их концентрации $a_{Al^{3+}} \approx [Al^{3+}]$ и $a_{OH^-} \approx [OH^-]$.

Из уравнения диссоциации электролита: $Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3 \cdot OH^-$ следует, что в насыщенном растворе $[Al^{3+}] = C_p$ и $[OH^-] = 3 \cdot C_p$.

Тогда по определению:

$$PP_{Al(OH)_3} = (a_{Al^{3+}}) \cdot (a_{OH^-})^3 = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = (C_p) \cdot (3 \cdot C_p)^3 = 9 \cdot C_p^4 = 5,1 \cdot 10^{-33}.$$

$$\text{Откуда } C_p = \sqrt[4]{\frac{5,1 \cdot 10^{-33}}{9}} = 4,88 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Умножив C_p на молекулярную массу M (г/моль) гидроксида алюминия ($M_{Al(OH)_3} = 78$ г/моль) получаем растворимость продукта гидролиза исследованного модификатора в г/дм³: $C_p = 4,88 \cdot 10^{-9} \cdot 78 = 3,81 \cdot 10^{-7}$ г/дм³.

Определим активность ионов Al^{3+} и OH^- в растворе по следующим соотношениям $a_{Al^{3+}} \approx [Al^{3+}] = f_{Al^{3+}} \cdot C_p$; $a_{OH^-} \approx [OH^-] = 3 \cdot f_{OH^-} \cdot C_p$

$$\text{Отсюда } a_{Al^{3+}} \approx [Al^{3+}] = f_{Al^{3+}} \cdot C_p = 0,79319 \cdot 4,88 \cdot 10^{-9} = 3,87 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3:$$

$$a_{OH^-} \approx [OH^-] = 3 \cdot f_{OH^-} \cdot C_p = 3 \cdot 0,974585 \cdot 4,88 \cdot 10^{-9} = 14,27 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

В табл. 5 представлены некоторые параметры растворимости ионов рассмотренных катализаторов структурирования фурано-эпоксидных систем.

Таблица 5 – Растворимость и активность ионов некоторых исследованных модификаторов

Продукт гидролиза модификатора	Ионы	PP	M, г/моль	C _p		a _i , моль/дм ³
				моль/дм ³	г/дм ³	
Гидроксид алюминия Al(OH) ₃	Al ³⁺	5,1 · 10 ⁻³³	78	4,88 · 10 ⁻⁹	3,81 · 10 ⁻⁷	3,87 · 10 ⁻⁹
	OH ⁻					14,27 · 10 ⁻⁹
Гидроксид железа Fe(OH) ₃	Fe ³⁺	3,8 · 10 ⁻³⁸	107	2,55 · 10 ⁻¹⁰	2,73 · 10 ⁻⁸	2,02 · 10 ⁻¹⁰
	OH ⁻					7,45 · 10 ⁻¹⁰
Гидроксид висмута Bi(OH) ₃	Bi ³⁺	3,0 · 10 ⁻³²	260	7,60 · 10 ⁻⁹	1,97 · 10 ⁻⁶	6,03 · 10 ⁻⁹
	OH ⁻					22,22 · 10 ⁻⁹

При анализе полученных экспериментальных и расчетно-теоретических результатов выявлено существенное влияние процессов, которые проходят в межфазном слое фурано-эпоксидных композитов и связанных с переходом модификаторов в растворимую и нерастворимую фазы, на характер состояния данного элемента структуры композиционного материала.

6. Выводы

В результате проведенного комплекса исследований установлено:

1. Количество воды, находящейся в межфазном слое с учетом различных источников поступления (более 0,65 % масс.), способствует растворению катализаторов неорганических солей – структурирования катионного типа.

2. Изучены процессы гидролиза модификаторов на поверхности кварцевого песка с учетом механизма анализируемого процесса и характеристических особенностей отдельных представителей модификаторов – неорганических солей. Показано существенное влияние данного фактора на последующие процессы структурирования фурано–эпоксидных реакционноспособных олигомеров.

3. Установлено, что незначительная часть растворенных в воде модификаторов–катализаторов катионного типа (при выбранных технологических параметрах формирования композитов) на поверхности кварцевого песка переходит в нерастворимую фазу.

Литература

1. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Мир материалов и технологий / Композитные материалы. Механика и технология.– М.: Техносфера, 2004.– 408 с.

2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981.– 736 с.

3. Межиковский С.М. Физико-химия реакционноспособных олигомеров.– М.: Наука, 1998.– 245 с.

4. Перевощикова Н.Б., Корнев В.И. К вопросу гидролиза солей ионов железа (III) в водных растворах // Вестник Удмурдского университета. 2008. № 8. С. 189–198.

5. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. С-Пб. АНО НПО «Мир и семья». 2002. 964 с.

6. P.T.Anastas, J.C.Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998, P. 140.

7. M. Fache, C. Montéremal, B. Boutevin, S. Caillol Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable resources // European Polymer Journal. 2015. V.73 P. 344–362.

8. M. Monti, H. Hoydonckx, F. Stappers, G. Camino Thermal and combustion behavior of furan resin/silica nanocomposites // European Polymer Journal.– 2015.– V.67.– P. 561–569.

9. Шрайвер, Д. Неорганическая химия: в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс; пер. с англ. М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм; под ред. В.П. Зломанова. – М. : Мир, 2004. – Т. 1. – 679 с.

10. Шрайвер, Д. Неорганическая химия: в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс; пер. с англ. А.И. Жирова[и др.] ; под ред. В.П. Зломанова. – М. : Мир, 2004. – Т. 2. – 486 с.

11. Рябухин А.Г. Ион гидроксония // Известия Челябинского научного центра. 2002. Вып. 4 (17). С. 52–57.

Bibliography (transliterated)

1. Mettyuz F., Rolings R. Mir materialov i tehnologiy / Kompozitnyie materialyi. Mehanika i tehnologiya.– М.: Tehnosfera, 2004.– 408 p.

2. Napolniteli dlya polimernyih kompozitsionnyih materialov: Spravochnoe po-sobie; Per. s angl. / Pod red. P.G. Babaevskogo. – М.: Himiya, 1981.– 736 p.

3. Mezhevikskiy S.M. Fiziko-himiya reaktсионnosposobnyih oligomerov.– М.: Nauka, 1998.– 245 p.

4. Perevoschikova N.B., Kornev V.I. K voprosu gidroliza soley ionov zheleza (III) v vodnyih rastvorah // Vestnik Udmurdsкого universiteta. 2008. # 8. P. 189–198.
5. Novyyiy spravochnik himika i tehnologa. Analiticheskaya himiya. Ch. 1. S-Pb. ANO NPO «Mir i semya». 2002. 964 p.
6. P.T.Anastas, J.C.Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998, P. 140.
7. M. Fache, C. Mont  r  mal, B. Boutevin, S. Caillol Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable resources // European Polymer Journal. 2015. V.73 P. 344–362.
8. M. Monti, H. Hoydonckx, F. Stappers, G. Camino Thermal and combustion behavior of furan resin/silica nanocomposites // European Polymer Journal.– 2015.– V.67.– P. 561–569.
9. Shrayver, D. Neorganicheskaya himiya: v 2 t. / D. Shrayver, P. Etkins; per. s angl. M.G. Rozovoy, S.Ya. Istomina, M.E. Tamm; pod red. V.P. Zlomanova. – M. : Mir, 2004. – T. 1. – 679 p.
10. Shrayver, D. Neorganicheskaya himiya: v 2 t. / D. Shrayver, P. Etkins; per. s angl. A.I. Zhirova[i dr.] ; pod red. V.P. Zlomanova. – M. : Mir, 2004. – T. 2. – 486 p.
11. Ryabuhin A.G. Ion gidroksoniya // Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra. 2002. Vyip. 4 (17). P. 52–57.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНОГО
КАТІОННИМИ КАТАЛІЗАТОРАМИ НАПОВНЮВАЧА
ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Розглянуті питання процесів, що проходять в міжфазному прошарку фурано-епоксидного композиту, що модифікований неорганічними солями – каталізаторами катіонного типу структування реакційноздатних олігомерів.

Rassokha A.N., Cherkashina A.N.

**STUDY OF PROCESS ON MODIFIED FURAN-EPOXY COMPOSITE MATERIALS
FILLER SURFACE**

The processes taking place in the interfacial layer furan-epoxy composites modified by inorganic salts – cationic catalysts for reactive oligomers structuring are investigated.