

УДК 667.6, 691.175, 692.535.6

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТИТАНАТОВ

**Шевелев А.А., Парфенов Д.А., Бурмистров И.Н., Алтухов С.П., Ермоленко А.В.**

*Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., Энгельс, e-mail: eti@techn.sstu.ru*

В связи с ростом интереса к титанатам как наполнителям полимерных материалов для создания новых композитов в настоящей статье была рассмотрена возможность создания квантово-химических моделей базовых и протонированных титанатов калия для прогнозирования взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей. Данные, полученные при изучении квантово-химических моделей, были соотнесены с результатами экспериментальных исследований угла смачивания, сканирующей электронной микроскопии композитов на основе титанатов калия и полиэтилена. Экспериментальные данные подтвердили теоретические выводы и адекватность моделей, при этом было установлено, что наиболее существенное влияние на диспергируемость наполнителя в полимерной матрице оказывает наличие заряда на поверхности и, как следствие, его смачиваемость расплавом полимера.

**Ключевые слова:** квантово-химическое моделирование, титанаты калия, полимерные композитные материалы

## QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF POLYTITANATES SURFACE

**Shevelev A.A., Parfenov D.A., Burmistrov I.N., Altukhov S.P., Ermolenko A.V.**

*Engels Technological Institute (branch) of The Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, e-mail: eti@techn.sstu.ru*

In this article the possibility of quantum chemical models creating of initial and protonated potassium titanates and the predict of the interaction between polymer matrix and titanates filler was investigated in connection with the increasing interest in nanodispersed titanates as polymeric materials fillers to create new composites. The obtained in the study of quantum chemical models data were correlated with results of experimental investigations of the contact angle and results of scanning electron microscopy of composites, based potassium titanate and polyethylene. The experimental data confirmed the theoretical conclusions and adequacy of models. Availability surface charge has the most significant effect on the dispersibility of the filler in the polymer matrix and therefore it controlled the wettability of the polymer melt.

**Keywords:** quantum-chemical modeling, potassium titanate, polymer composite materials

На современном этапе формирования науки все большее значение приобретает компьютерное моделирование структуры новых перспективных материалов, в том числе оно может быть использовано при прогнозировании или объяснении механизмов взаимодействия на границе раздела фаз связующее/наполнитель в полимерном композиционном материале. Для теоретического описания влияния различных модификаторов на поверхностные свойства наполнителя может быть применен метод, основанный на построении квантово-химических моделей системы поверхность наполнителя – модификатор. Данный подход, основанный на сопоставлении результатов экспериментальных исследований характеристик материалов с теоретически прогнозируемыми свойствами, помогает сформулировать теоретические основы их свойств и прогнозировать дальнейшие перспективы направленной модификации.

Сегодня большее количество исследований посвящено изучению полимерных композитных материалов, где в качестве наполнителей используются различные модификации титанатов калия [1, 3, 5, 6, 9, 11, 12]. Изменяя условия синтеза титанатов и соотношение исходных реагентов, возможно

получение соединений аморфной слоистой структуры, или субмикро- и нановолокон [2, 10]. Вышеуказанные модификации обладают различными комплексами полезных свойств, что открывает широкие возможности для создания новых композитов. Титанаты калия обладают низкой теплопроводностью, хорошей отражающей способностью в широком спектральном диапазоне и значительной склонностью к ионному обмену. Помимо этого волокнистые титанаты имеют высокую механическую прочность, соединения слоистой структуры характеризуются низкой энергией межслоевого сдвига [2, 10].

В связи с этим целью данной работы является исследование возможностей применения квантово-химического моделирования для объяснения поверхностных свойств синтетических керамических наполнителей на примере титанатов калия и прогнозирования влияния данных наполнителей на свойства композитов на их основе.

### Экспериментальная часть

*Объекты исследования.* В качестве объекта исследования выбраны полититанаты калия (ПТК), изготовленные по технологии кристаллизации из смеси расплава гидроксида и нитрата калия и диоксида титана [10] на опытно-промышленной линии на базе

ООО «Нанокompозит», г. Саратов. Протонирование титанатов проводили путем обработки водной суспензии ПТК (20% масс. сухого титаната) раствором серной кислоты (10 моль/л) до pH 5,3, после чего тщательно промывали дистиллированной водой. Полученный продукт сушили в вентилируемом шкафу при 80°C 1 сутки. Полимерные композиты изготавливали на основе полиэтилена низкой плотности ПЭНТ22-12 гомогенизацией на экструдере ЭПК 25×30.

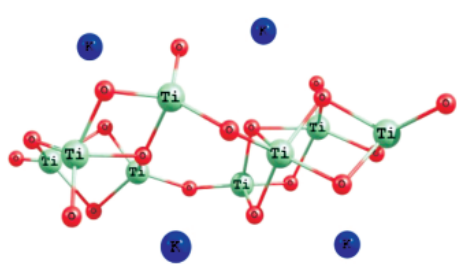
**Методы исследования.** Расчеты модели были выполнены с помощью программы Prigoda 10 [4] методом функционала плотности (DFT) в приближении PBE[8] с базисом L1, аналог валентно-расщепленного базиса cc-PVDZ [7]. Построение моделей производилось путем оптимизации геометрии молекулы до минимума потенциальной энергии.

Структуру агломератов титанатов и композитных материалов, а также распределение наполнителя исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000.

Угол смачивания определяли методом сидячей капли на приборе DSA20 (EasyDrop), KRÜSS.

### Результаты исследования и их обсуждение

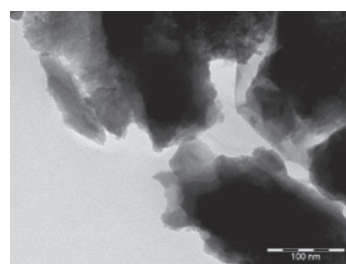
Рассмотрение квантово-химической модели базового полтитаната калия, ви-



а



б



в

Рис. 1. ПТКБ:

а – теоретически оптимизированная структура;  
б – смачивание модельной жидкостью – керосином; в – структура агломерата

Изучение теоретической модели полностью протонированных титанатов, близких по стехиометрии к полтитановой кислоте, визуализация которой изображена на рис. 2, а, показывает наличие скомпенсированного заряда поверхности полтитаната, так как связь между кислородом и водородом имеет ковалентную природу, и атомы водорода находятся в кристаллической решетке. Поэтому поверхность протонированных ПТК должна лучше смачиваться неполярными или слабополярными жидкостями. Это предположение подтверждается экспериментальными исследованиями, угол смачивания протонированных ПТК керосином составляет 24° (рис. 2, б). Однако благодаря отсутствию некомпенсированных зарядов данные титанаты должны обладать большей склонностью к агломерации, что подтверждается при срав-

зуализированное изображение которой представлено на рис. 1, а, позволило сделать вывод о делокализованном характере ионной связи между ионом калия и атомами кислорода на поверхности титаната. Вследствие этого поверхность полтитаната калия имеет положительный заряд, что в свою очередь должно обусловить слабое взаимодействие между частицами слоистых титанатов калия. В связи с ионным характером связи между кислородом и калием возможна частичная сольватация ионов калия водой или другими полярными растворителями.

С целью сравнительного анализа полученных теоретических вводов и эмпирических характеристик материалов определили смачиваемость порошков титанатов калия методом сидячей капли. В результате данного исследования установлено, что угол смачивания керосином составляет порядка 65° (рис. 1, б). Исследование морфологии частиц ПТК методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1, в) выявило их склонность к образованию агломератов размером 200–300 нм.

нении результатов СЭМ базовых (рис. 1, в) и протонированных (рис. 2, в) титанатов калия (протонированные титанаты образуют большие по размерам агломераты, средний размер которых составляет 400–1000 мкм).

Смачиваемость поверхности является важной характеристикой ПТК, показывающей, насколько хорошо они могут гомогенизироваться в полимерных связующих. С целью экспериментальной проверки представленных подходов изготовлены полимерные композиты на основе полиэтилена, базовых и протонированных ПТК. При гомогенизации на экструдере распределение наполнителя в полимерной матрице существенно зависит от следующих параметров: склонности наполнителя к агломерации, структуры поверхности вводимого наполнителя и смачиваемости расплавом полимера.

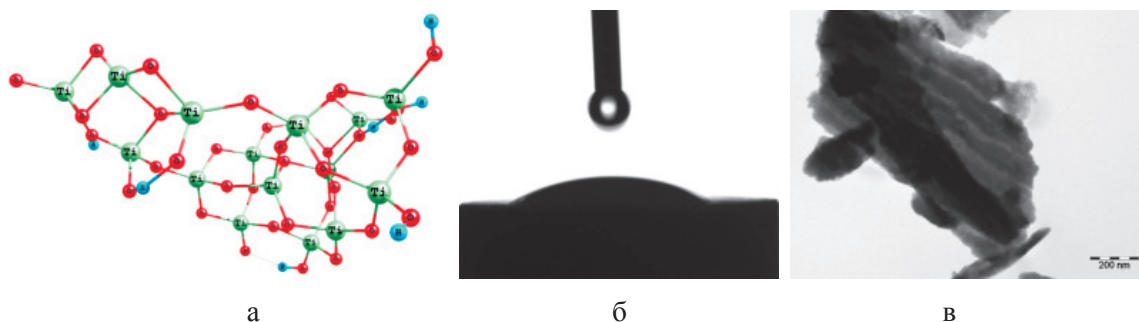


Рис. 2. ПТКП:  
*а* – теоретически оптимизированная структура; *б* – смачивание модельной жидкостью – керосином; *в* – структура агломерата

Экспериментально установлено, что при введении в полиэтилен базового (непротонированного) титаната калия наблюдается значительная агломерация наполнителя, в то время как распределение протонированного титаната калия значительно равномернее, а крупные агло-

мераты отсутствуют (рис. 3). Такое распределение указывает, что, несмотря на больший размер агломератов в протонированном ПТК, на качество диспергирования в полиэтилене определяющую роль играет смачиваемость материала наполнителя связующим.

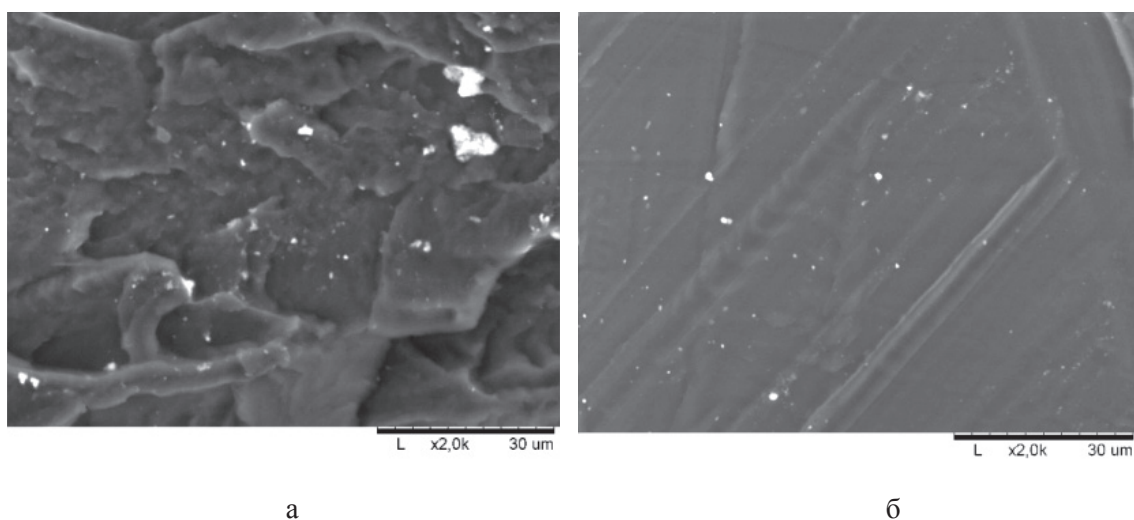


Рис. 3. Микрофотографии полимерных композитов на основе полиэтиленовой матрицы, базового (*а*) и протонированного (*б*) титаната калия

### Выводы

1. Построены квантово-химические модели молекул двух модификаций титанатов калия и проанализированы свойства их поверхности.
2. Исследованы поверхностные свойства титанатов калия, соответствующих теоретически рассчитанным структурным формулам. Показано, что показатели их смачиваемости и поведение в неполярных полимерных связующих коррелируют с разработанными теоретическими моделями.
3. Установлено, что протонированная форма титаната калия лучше диспергируется в полимерном связующем, в связи с чем

его можно рекомендовать для создания полимерных композиционных материалов.

### Список литературы

1. Бурмистров И.Н., Гороховский А.В., Панова Л.Г., Юсупов Х.У., Юдин А.Г., Горшенков М.В., Ильиных И.А. // Нанотехника. – 2012. – № 4(32). – С. 34–39.
2. Бурмистров И.Н., Кузнецов Д.В., Юдин А.Г., Муратов Д.С., Миляева С.И., Костицын М.А., Горшенков М.В. // Новые огнеупоры. – 2011. – № 11. – С. 28–32.
3. Бурмистров И.Н., Мостовой А.С., Шатрова Н.В., Панова Л.Г., Кузнецов Д.В., Гороховский А.В., Ильиных И. // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 818–824.
4. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением парал-

лельных вычислений // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2005. – № 3. – С. 804–810.

5. Feng Xin, Diao Xiaosong, Shi Yijun, Wang Huaiyuan, Sun Shenghua, Lu Xiaohua. – *Wear*, 2006. – Vol. 261. – P. 1208–1212.

6. Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Sanchez-Monjaras T., Gutierrez-Chavarria C.A. // *J.Eur.Ceram. Soc.* – 2004. – Vol.24. – № 13. – P. 3541–3546.

7. Laikov D. N. – *Chemical Physics Letters*, 2005, no.416, pp 116–120.

8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. – *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, pp. 3865–3868.

9. Ruiying Luo, Yongfeng Ni, Jinsong Li, Caili Yang, Shaobo Wang – *Materials Science and Engineering*, 2011, no. 528, pp. 2023–2027.

10. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. – *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, Vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065.

11. Wei Jiangl S.C. Tjong – *Polymer Degradation and Stability*, 1999, no. 66, pp. 241–246.

12. Xiea G.Y., Zhuangb G.S., Suia G.X., Yanga R. – *Wear*, 2010, Vol. 268, pp. 424–430.

### References

1. Burmistrov I.N., Gorokhovskiy A.V., Panova L.G., Yusupov H.U., Yudin A.G., Gorshenkov M.V., Ilyin I.A. *Nanotehnika* 2012. no. 4(32). pp. 34–39.

2. Burmistrov I.N., Kuznetsov D.V., Yudin A.G., Muratov D.S., Milyaeva S.I., Kostitsyn M.A., Gorshenkov M.V. *Novyeogneupory*. 2011. no. 11. pp. 28–32.

3. Burmistrov I.N., Mostovoj A.S., Shatrova N.V., Panova L.G., Kuznetsov D.V., Gorokhovskiy A.V., Ilinykh N.J. *Prikladnoykhimii*. 2013. T. 86, no. 5. pp. 818–824.

4. Lajkov D.N., Ustynyuk I.U.A. *Izvestija Akademii Nauk. Serijhimicheskaja*. 2005. no. 3. pp. 804–810.

5. Feng Xin, Diao Xiaosong, Shi Yijun, Wang Huaiyuan, Sun Shenghua, Lu Xiaohua // *Wear*, 2006, Vol. 261 pp. 1208–1212.

6. Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Sanchez-Monjaras T., Gutierrez-Chavarria C.A. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, Vol. 24, no. 13, pp. 3541–3546.

7. Laikov D.N. *Chemical Physics Letters*, 2005, no. 416, pp. 116–120.

8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, pp. 3865–3868.

9. Ruiying Luo, Yongfeng Ni, Jinsong Li, Caili Yang, Shaobo Wang – *Materials Science and Engineering*, 2011, no. 528, pp. 2023–2027.

10. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, Vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065.

11. Wei Jiangl S.C. Tjong – *Polymer Degradation and Stability*, 1999, no. 66, pp. 241–246.

12. Xiea G.Y., Zhuangb G.S., Suia G.X., Yanga R. – *Wear*, 2010, Vol. 268, pp. 424–430.

### Рецензенты:

Устинова Т.П., д.х.н., профессор, заведующая кафедрой химической технологии, ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Энгельс;

Арзамасцев С.В., д.т.н., доцент, декан кафедры ТФ, ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Энгельс.

Работа поступила в редакцию 30.04.2014.