



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>
editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 678:543.42+544.183.25

QUANTUM-CHEMICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF THE FEATURES OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN COMPLEX SYSTEMS «AROMATIC POLYAMIDE-ARAMID FIBER-SILICA GEL»

Andrey V. Tokar*,¹ Yulia V. Boiko,¹ Oleh S. Kabat,^{1,2} Andriy O. Artemov²

¹ Dnipro State Agrarian and Economic University, S. Yefremova St., 25, Dnipro, 49009, Ukraine.

² Ukrainian State University of Science and Technology, Lazaryana St., 2, Dnipro, 49010, Ukraine.

Received 8 August 2025; accepted 30 September 2025; available online 20 October 2025

Abstract

The article presents the results of quantum-chemical studies of polymer composite materials based on aromatic polyamide modified with silica gel and aramid fiber. Structural models of the initial components with the distribution of electrostatic charges on atoms and the determination of characteristic interatomic distances are proposed. Theoretical models of complexes in the «polyamide-silica gel» system are constructed, reflecting the most probable intermolecular interactions of the polymer matrix with the filler. The reliability of the results is confirmed by IR spectroscopy data. It was established that the main contribution to the stabilization of the polymer-filler structure is provided by the formation of hydrogen bonds between the oxygen atoms of the carbonyl groups of polyamide and hydroxyl groups on the surface of the silica gel. It is shown that composite materials obtained by *in situ* combining the initial components of polymer compositions showed an improvement in properties of up to 10% in individual parameters compared to materials obtained using traditional technology, which indicates more effective interfacial interaction in these systems.

Keywords: aromatic polyamide; aramid fiber; silica gel; *in situ*; intermolecular interaction; hydrogen bond; absorption spectrum.

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ У КОМПЛЕКСНИХ СИСТЕМАХ «АРОМАТИЧНИЙ ПОЛІАМІД-АРАМІДНЕ ВОЛОКНО-СИЛІКАГЕЛЬ»

Андрій В. Токар*,¹ Юлія В. Бойко,¹ Олег С. Кабат,^{1,2} Андрій О. Артемов²

¹ Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49009, Україна.

² Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, Дніпро, 49010, Україна.

Анотація

У статті представлені результати квантово-хімічного дослідження полімерних композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду, модифікованого силікагелем і арамідним волокном. Запропоновані структурні моделі вихідних компонентів із розподілом електростатичних зарядів на атомах та визначенням характерних міжатомних відстаней. Побудовано теоретичні моделі комплексів у системі «поліамід-силікагель», що відображають найімовірніші міжмолекулярні взаємодії полімерної матриці з наповнювачем. Достовірність результатів підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що основний внесок у стабілізацію структури полімер-наповнювач забезпечується утворенням водневих зв'язків між атомами Оксигену карбонільних груп поліаміду та гідроксильними групами на поверхні силікагелю. Показано, що композиційні матеріали, отримані шляхом *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерних композицій, за окремими параметрами виявляли покращення властивостей на рівні до 10 % у порівнянні із матеріалами, отриманими за традиційною технологією, що свідчить про ефективнішу міжфазну взаємодію в цих системах.

Ключові слова: ароматичний поліамід; арамідне волокно; силікагель; *in situ*; міжмолекулярна взаємодія; водневий зв'язок; спектр поглинання.

*Corresponding author: tel.: +380677243352; e-mail: atokar_2004@ukr.net

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i3.337894

Вступ

Полімерні матеріали є однією з фундаментальних груп конструкційних і функціональних матеріалів, що мають визначальне значення для розвитку сучасного матеріалознавства. Їх унікальна надмолекулярна структура обумовлює широкий діапазон фізико-механічних, термічних, оптичних і електричних властивостей, які можуть бути цілеспрямовано модифіковані на етапах синтезу та обробки [1–3]. На відміну від традиційних матеріалів (металів, кераміки), полімери характеризуються низькою густиною, високою питомою міцністю, корозійною стійкістю, а також здатністю до переробки різними технологічними методами, зокрема екструзією, литтям, формуванням під тиском тощо. Завдяки цим характеристикам вони знаходять широке застосування в конструкційних компонентах, покриттях, ущільненнях, ізоляційних та амортизаційних елементах [4; 5]. Також полімери відіграють ключову роль у створенні функціональних матеріалів із заданими властивостями, зокрема провідних полімерів, полімерних електролітів, мембран, біосумісних та *смарт*-матеріалів. Їх активне використання сприяє мініатюризації, зниженню маси конструкцій, підвищенню енергоефективності та розробці нових класів адаптивних систем.

Таким чином, полімерні матеріали не лише розширюють традиційне уявлення про властивості речовин, а й створюють науково-технічне підґрунтя для розвитку новітніх напрямів у прикладному матеріалознавстві. Особливе місце в сучасному матеріалознавстві займають полімерні композиційні матеріали (ПКМ), які утворюються шляхом введення до полімерної матриці дисперсних, волокнистих або пластинчастих наповнювачів. Такий підхід дозволяє істотно розширити діапазон експлуатаційних властивостей полімерів, надаючи матеріалам підвищеної міцності, жорсткості, термостійкості, зносостійкості та іноді – специфічних функціональних характеристик (електропровідність, теплозахист, біоінертність тощо). Вибір наповнювача (мінерального, металевого, вуглецевого, органічного або гібридного походження) визначає кінцеві властивості композиційного матеріалу. Зокрема, скловолокно та вуглецеве волокно забезпечують високу питому міцність і жорсткість, тоді як нанонаповнювачі (графен,

наноглини, вуглецеві нанотрубки) можуть формувати матеріали з багатофункціональними характеристиками за збереження малої маси [6].

На мікрорівні вивчається структура міжфазної взаємодії між полімерною матрицею та наповнювачем, оскільки саме міжфазна адгезія значною мірою визначає механічну поведінку ПКМ. Методи хімічної модифікації поверхні наповнювачів, введення сполучних агентів, контроль за морфологією та розподілом фаз – це ключові напрямки у вдосконаленні структури композицій. З практичного погляду, композиційні полімери з наповнювачами широко застосовуються в авіаційній та автомобільній промисловості, суднобудуванні, в енергетиці, електроніці, спортивному спорядженні та медичних технологіях. Їх використання дозволяє замінювати металеві елементи конструкцій без втрати міцності, що сприяє зниженню маси виробів, економії енергії та підвищенню ресурсу експлуатації [7].

Таким чином, композиційні полімерні матеріали з наповнювачами є не лише технологічно важливою групою матеріалів, але й об'єктом глибоких наукових досліджень у галузі механіки деформівного тіла, фізики твердого тіла, хімії поверхні та нанотехнологій. Тип та природа наповнювача знаходять відображення в класифікації полімерних матеріалів. Розрізняють асбопластики, графітопластики, дерев'яні пластики, склопластики та ін. Полімерні матеріали з волокнистими наповнювачами називають звичайно армованими. Властивості наповненого полімерного матеріалу визначаються властивостями полімерної матриці і наповнювача, характером розподілу останнього, природою взаємодії на межі розподілу полімер-наповнювач [8].

Велику кількість наповнювачів можна класифікувати за різними ознаками й походженням, будовою та розміром частинок, дією в полімерних композитах і каучуках. Наповнювачі класифікують за хімічним складом, як органічні, які в свою чергу поділяються на наповнювачі рослинного та тваринного походження, неорганічні, які поділяються на мінеральні та синтетичні наповнювачі та гібридні, які представляють собою багатокомпонентні системи з органічним покриттям та мають синтетичне походження. Як органічні, так і неорганічні наповнювачі мають певні переваги, але й ряд

недоліків. Так, вони мають добре розвинену поверхню, але частинки їх погано агломеруються та складно розподіляються в об'ємі полімерів.

Традиційно наповнювачі розглядалися як добавки, які внаслідок деяких особливостей, таких як специфічна площа поверхні або хімічний склад поверхні, можуть зменшити міцність (на розтяг, на вигин) полімерів та полімерних композитів. Основний внесок наповнювачів полягає у зниженні вартості матеріалів за рахунок заміни більш дорогого полімеру на більш дешеві наповнювачі. Перевагами були швидші цикли формування в результаті підвищеної теплопровідності і менша кількість бракованих деталей. Наповнювачі, залежно від їх типу, можуть також порушувати інші властивості полімеру: наприклад, в'язкість може бути значно збільшена за рахунок включення волокнистих матеріалів. З іншого боку, зменшиться усадка форми та теплове розширення, що є загальним ефектом більшості неорганічних наповнювачів. Крім того, неорганічні армуючі наповнювачі жорсткіші, ніж матриця, і менше деформуються, спричиняючи загальне зменшення деформації матриці, особливо поблизу частинки в результаті контакту частинка/матриця. У наповнювачів органічної природи досить обмежена вогнестійкість у порівнянні з графітом, що стійкий під час окиснення до 1000 °C. Гідратований оксид алюмінію починає помітно втрачати зв'язану воду за 230 °C із ендотермічним ефектом. З гідратованих силікатів під час нагріву також виділяється вода, але за більш високих температур. Наповнювачі, що містять кальцій карбонат (вапняк), починають виділяти діоксид вуглецю, за 900 °C перетворюючись у оксид кальцію або негашене вапно. Алюмінієві пігменти-пудри здатні до горіння, а інші металеві наповнювачі, будучи ефективними провідниками тепла, сприяють нагріванню й термічній деструкції пластиків [9].

Дисперсні наповнювачі – найпоширеніший вид наповнювачів ПКМ, в якості яких виступають найрізноманітніші речовини органічної й неорганічної природи. Як правило, в якості дисперсних наповнювачів виступають порошкоподібні речовини з різним розміром частинок: від 2–10 мкм до 200–300 мкм. Зазвичай розмір частинок не перевищує 40 мкм, проте останнім часом для створення нанокомпозитів використовують частинки розміром менше 1 мкм. Вміст

дисперсних наповнювачів в ПКМ змінюється в широких межах – від декількох відсотків до 70–80 %. Такі ПКМ, як правило, ізотропні, проте асиметрична форма частинок за умови помітної орієнтації в процесах переробки може призводити до виникнення деякої анізотропії властивостей, яка більш характерна для волокнистих наповнювачів. До числа найважливіших вимог, що висувають до дисперсних наповнювачів, відносять здатність поєднуватися з полімером або диспергуватися в ньому, висока змочуваність розплавом або розчином полімеру, відсутність схильності до агломерації частинок, однорідність їх розміру, а також низька вологість [10].

Для створення полімерних композиційних матеріалів конструкційного призначення необхідний такий наповнювач, який здатен не тільки підвищити рівень властивостей полімерної матриці, але й істотно здешевити її. Встановлено, що такими наповнювачами є кремнеземи різних модифікацій, які завдяки розвиненій поверхні та активним силанольним групам на ній здатні до фізико-хімічної взаємодії з полімерною матрицею. Крім того, кремнеземи мають низьку собівартість, особливо такі, як аеросил, біла сажа та силікагель [11]. Волокнисті наповнювачі займають друге місце після дисперсних за об'ємом використання серед всіх наповнювачів.

Найбільш поширені види волокон з поліакрилатів, поліамідів, поліефірів, поліпропілену, поліетилену і деяких інших полімерів, мають невисокі показники міцності, а тому не знаходять широкого застосування в якості армуючих наповнювачів. Наразі дані волокна, в першу чергу поліамідні, почали широко використовуватися в поєднанні з іншими видами волокон, де вони переходять в розплав і відіграють роль в'язучого. Особливе місце серед полімерних армуючих волокон займають арамідні волокна на основі ароматичних поліамідів, до числа яких належать волокна кевлар, армос, терлон, які мають виключно високі характеристики міцності, високу тепло- і термостійкість, низьку горючість [12].

Високі механічні характеристики арамідних волокон пояснюються високою впорядкованістю структурних елементів і жорсткістю їх ланцюгів, що включають велике число ароматичних фрагментів з високим ступенем орієнтації макромолекул. Ці особливості будови в поєднанні з високою

кристалічністю і відсутністю гнучких зв'язків між ароматичними ланками забезпечують їх теплостійкість до 250–350 °С. Особливістю структури арамідних волокон є сильно виражена анізотропія їх механічних властивостей. Завдяки високій адгезії до більшості в'язучих використання їх у якості армуючих наповнювачів у органоволокнітах забезпечує отримання матеріалів з низькою пористістю і виключно високими характеристиками міцності.

Зважаючи на вищезазначене, нами було поставлено за мету створити полімерний композит із високим рівнем фізико-механічних та теплофізичних властивостей за рахунок суміщення у ньому, як дисперсного, так і волокнистого наповнювача із притаманними їм перевагами та недоліками, що є досить актуальним на сучасному етапі розвитку техніки, зважаючи на суворі умови її роботи, зокрема високий рівень навантажень, швидкостей ковзання, температур тощо.

Об'єкти та методи дослідження

В якості полімерної основи нами було обрано ароматичний поліамід полі-*m,n*-феніленізофталамід, який являє собою полімер гетероланцюгової будови, що складається з ароматичних фрагментів різних типів, поєднаних містковими амідними зв'язками (рис. 1).

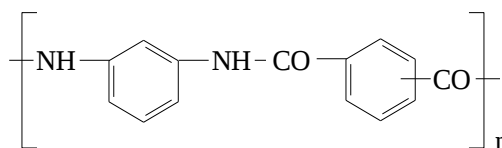


Fig. 1. Structural formula of aromatic polyamide

Рис. 1. Структурна формула ароматичного поліаміду

Цей матеріал відомий під назвою *номекс* (США) або *конекс* (Японія). В якості наповнювача використовували силікагель, який отримували із висушеного, промитого та подрібненого гелю, що утворюється після підкислення водно-лужного розчину, приготованого розчиненням натрій метасилікату пентагідрату ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в воді. В вихідному стані він являє собою дрібнодисперсний прес-порошок білого кольору з насипною щільністю 0.3–0.6 г/см³ та основним розміром частинок 5–10 мкм. Інфрачервоні спектри були записані на приладі SPECTRUM ONE (PerkinElmer). Зразки для запису приготовано за стандартною методикою із калій бромідом [13]. Ефективний

діаметр таблеток становив близько 12 мм із їх товщиною приблизно 1 мм. У цьому випадку був доцільним вміст тонкого порошку досліджуваних матеріалів у кількості не більше 3 мас.%. Квантово-хімічні розрахунки проводили за допомогою програмного пакету Gaussian 09, Revision D.01 [14; 15]. Стійкість до дії температури об'єктів дослідження вимірювали за допомогою методу термогравіметричного аналізу, відповідно до ISO-11358, методами сканування за температурою і часом на дериватографі TGA Q50 [16]. Мікрометричні знімки частинок силікагелю отримано за допомогою електронного мікроскопу Axia ChemiSEM, оснащеного камерами для електронних мікрофотографій. Густина полімерів та ПКМ на їх основі визначено за ISO 1183 за допомогою методу гідростатичного зважування на аналітичних вагах ВЛР-200, з модулем для гідростатичного зважування. Твердість (НВ) матеріалів визначено методом вдавлювання кульки на твердомірі 2013 ТШСП відповідно до ISO 2039-1. Напруження при межі текучості (σ_y) та модуль пружності (Е) при стисканні вихідних полімерів та ПКМ на їх основі визначено за ISO 604 на універсальній розривній машині 2167 Р-50 згідно з ISO 604.

Результати та їх обговорення

Обрані нами ароматичний поліамід та арамідне волокно мають подібну хімічну структуру, що й обумовлює їх високий рівень суміщення в процесі переробки в вироби. Спираючись на це припущення, нами було запропоновано теоретичну модель, що відтворює безпосередню взаємодію молекул найпростішого бензаніліду з утворенням димерної форми. Розділення одержаної геометрії димеру на окремі складові мономерів з їх подальшою оптимізацією в наближенні *DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)* приводило до утворення двох ідентичних структур. Розрахунок коливальних частот для всіх локалізованих стаціонарних точок свідчив про відсутність уявних коливань, що дозволило охарактеризувати їх як мінімуми на окремих ділянках поверхонь потенційної енергії [17]. Під час оцінювання енергетичних параметрів комплексу до уваги приймали також спеціальні поправки на похибку суперпозиції базисних наборів, одержані за спеціальною розрахунковою процедурою [18]. Результати розрахунків представлено на рис. 2.

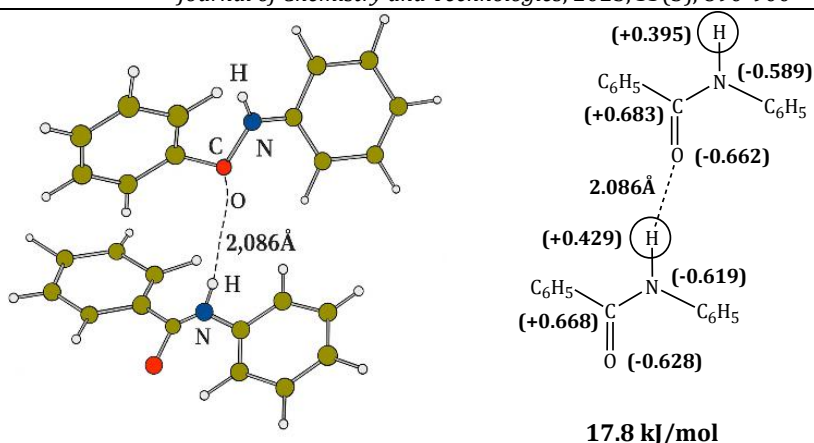


Fig. 2. Model complex with hydrogen bonding, as well as some geometric, energetic and charge characteristics of the system

Рис. 2. Модельний комплекс із водневим зв'язком, а також деякі геометричні, енергетичні та зарядові характеристики системи

Одержані результати цілком узгоджуються із літературними даними, що стосуються особливостей розподілу електронної густини в молекулярних кристалах ароматичних структур [19–21], й таким чином можуть бути використані для ідентифікації характеру

окремих зв'язків, принаймні в межах одного їх типу. Для підтвердження припущення щодо взаємодії ароматичного поліаміду та арамідного волокна за водневими зв'язками нами також були проведені їх ІЧ-спектроскопічні дослідження (рис. 3).

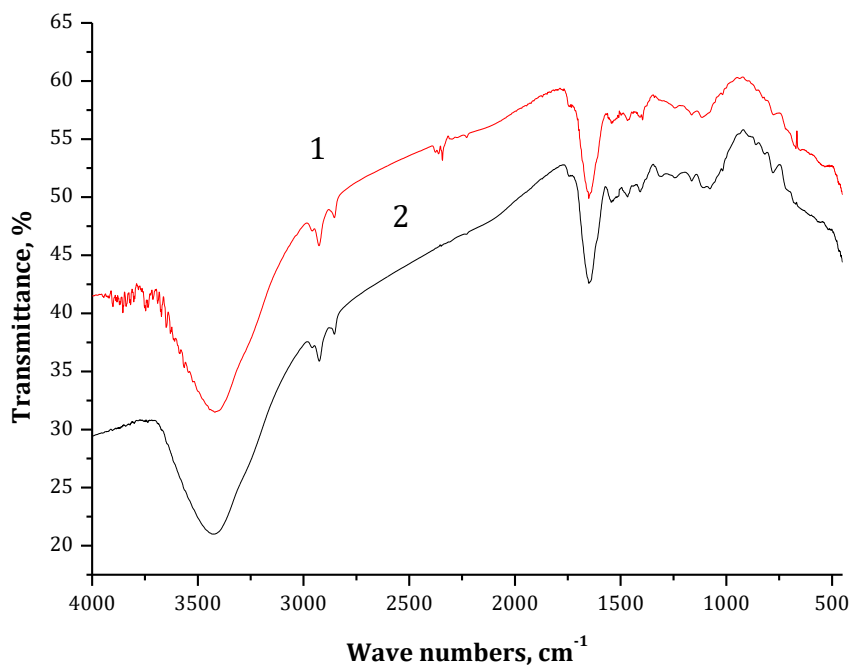


Fig. 3. IR absorption spectra of (1) the original aromatic polyamide and (2) the composite based on it containing 15 wt.% aramid fiber

Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання (1) вихідного ароматичного поліаміду та (2) композиту на його основі, що містить 15 мас.% арамідного волокна

За літературними даними, структурна ідентифікація поліамідів включає розгляд характеристикних смуг поглинання із віднесенням сигналів в областях 3280, 2900, 1640, 1550 та 1545 см⁻¹. Аналіз одержаних

нами результатів свідчить про присутність широких смуг за 3284 та 3267 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням зв'язків (NH) амідних груп. В області ~1650 см⁻¹ знаходиться інтенсивна смуга, що є

характерною для карбонілу зі значним внеском водневого зв'язування. Також слід звернути увагу, що отримані ІЧ-спектри ароматичного поліаміду та композиту з арамідним волокном терлон практично не відрізняються один від одного, що свідчить про досить високий рівень спорідненості окремих компонентів й дозволяє легко їх суміщати для створення нових полімерних композиційних матеріалів.

Для покращення заданого рівня властивостей у композит на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна додають також силіцій діоксид марки силікагель та отримують матеріали за

допомогою стандартного та *in situ* методу суміщення вихідних компонентів полімерної композиції. Відповідно до попередніх досліджень [22; 23], цей наповнювач сприяє покращенню фізико-механічних та теплофізичних властивостей матеріалів на основі ароматичного поліаміду за рахунок розвиненої поверхні та активних силанольних груп на ній. Відповідно до літературних джерел [24], поверхня силіцій діоксиду (силікагелю) дійсно має такі групи (рис. 4), які здатні до взаємодії із електронегативними фрагментами інших молекул, зокрема ароматичного поліаміду та арамідного волокна.

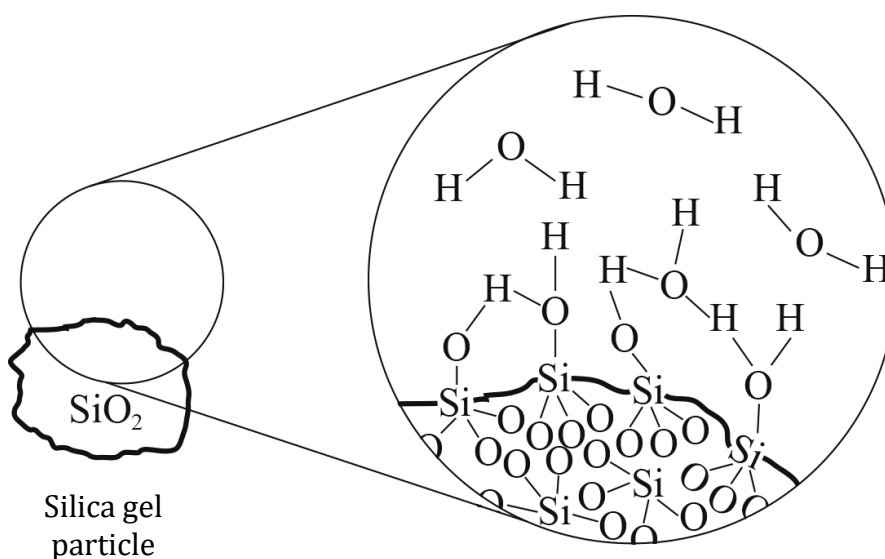


Fig. 4. Schematic representation of a silica gel particle and its surface with reactive hydroxyl groups
Рис. 4. Схематичне зображення частки силікагелю та його поверхні з реакційно здатними гідроксильними групами

Додатково нами також було проведено моделювання структур ароматичних поліамідів, а також арамідного волокна із силіцій діоксидом – силікагелем. Одержані дані викликають значну зацікавленість як з точки зору ідентифікації окремих ділянок – структурних фрагментів полімерної матриці, так і їх взаємодії з наповнювачем із можливим утворенням типових водневих зв'язків. Спираючись на це припущення, нами були запропоновані теоретичні моделі, що відтворюють безпосередню взаємодію молекул незаміщеного бензаніліду із наночасткою силікагелю складу $\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

Запропонований раніше підхід із розділення димеризованих форм на окремі складові частини з їх подальшою оптимізацією в наближенні трипараметричного гібридного функціоналу *DFT-B3LYP* та розширеного базису 6-311++G(d,p) приводив до утворення вихідних структур. Розрахунок гармонійних коливань для всіх комплексів свідчив про відсутність так званих «уявних» частот, що дозволило охарактеризувати їх як сідлові точки першого порядку, що відповідають енергетичним мінімумам. Результати представлено на рис. 5 та у табл. 1.

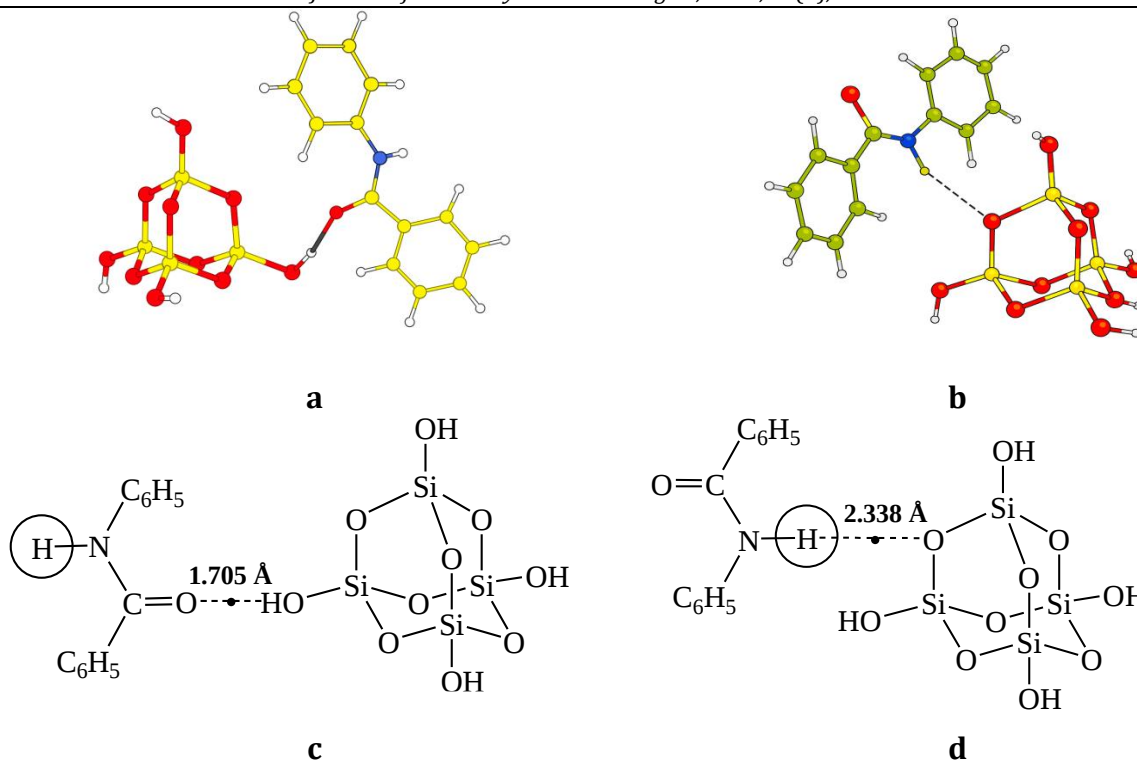


Fig. 5. Examples of typical interactions in the polyamide-silica gel system
a, b – spatial structural models; c, d – structural formulas

Рис. 5. Приклади типових взаємодій у системі «поліамід-силікагель»
a, b – просторові структурні моделі; c, d – структурні формули

Слід зауважити, що найбільший внесок у стабільність цих структур, разом із слабкими взаємодіями, що здійснюються за електростатичним принципом, вносять міцні водневі зв'язки, які виникають між амідними угрупованнями та гідроксильними групами

(~3/4), а також атомами Оксигену каркасного фрагменту (~1/4). Розраховані за цим принципом енергії стабілізації становлять не менше, ніж 32.4 та 12.5 кДж/моль відповідно.

Experimental harmonic vibrational frequencies (cm⁻¹)

Table 1

Таблиця 1

Експериментальні гармонічні коливальні частоти (см ⁻¹)					
Intensity of the bands	AP ^b	APTR ^b (fiber)	APSG ^b (stand.)	APSG ^b (in situ)	Interpretation ^c
v. w., wd.	3410	3405	3410	3419	v _(OH) silica gel frame fragment or moisture in samples
	3267	3257	3345	3345	v _(NH) of amide group
v. w.	2921	2900	2925	3000	v _(CH) of benzene rings
	2851	2845	2914	2897	(the same)
v. s.	1649	1647	1652	1655	v _(CO) of amide group
w.	1605	1600	1609	1611	v _(CC) benzene rings
	1526	1520	1539	1539	along with the contribution of the δ _(NH) amide group
	1474	1470	1486	1486	
w.	1412	1408	1408	1412	δ _(CH) of benzene rings
	1307	1305	1319	1319	(the same)
	1237	1230	1250	1224	v _(CN) with the contribution of δ _(CH) benzene rings
w., wd.	–	–	1084	1091	v _(SiO) silica gel frame fragment
w.	719	715	717	719	δ _(CH) of benzene rings
	684	680	684	686	(the same)

^a s. – сильна; w. – слабка; wd. – широка; v. – дуже; ^b AP – вихідний ароматичний поліамід; APTR (fiber) – композит на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна; APSG (станд.) та APSG (in situ) – композити на основі ароматичного поліаміду та арамідного волокна, отримані за стандартним та in situ методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій.

Для підтвердження вищезазначеного припущення нами були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, наповненого арамідним волокном та

силікагелем, які отримані за допомогою стандартного та *in situ* методу суміщення вихідних компонентів полімерних композицій (рис. 6).

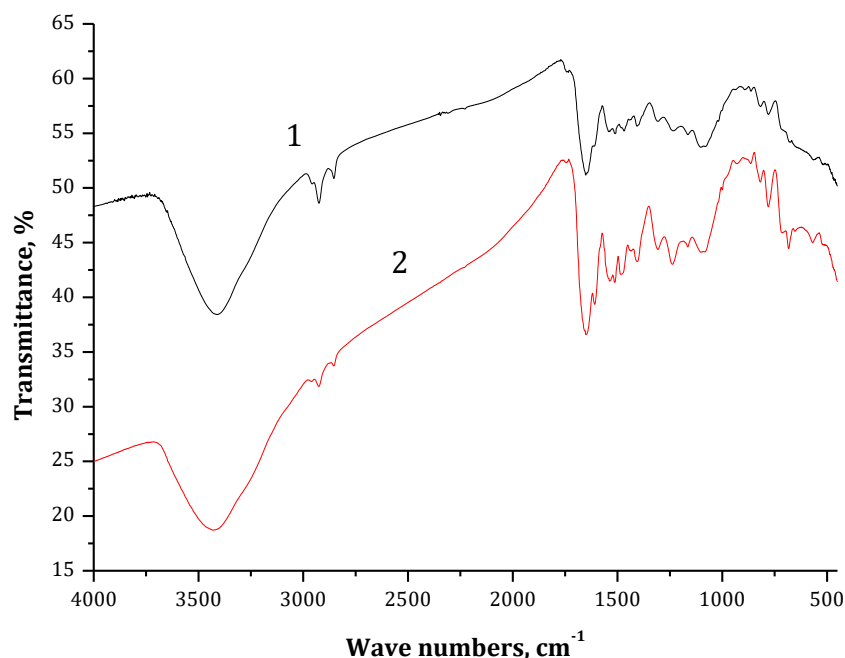


Fig. 6. IR absorption spectra of polymer composites based on aromatic polyamide filled with aramid fiber and silica gel, obtained by (1) standard and (2) *in situ* method of combining the initial components of polymer compositions

Рис. 6. ІЧ спектри поглинання полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, наповненого арамідним волокном і силікагелем, що отримані за (1) стандартним та (2) *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій

Порівняльний аналіз одержаних спектрів між собою вказує на наявність характеристичних смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням гідроксильних груп ν_{OH} та знаходять своє відображення на ділянці $3405\text{--}3419\text{ см}^{-1}$, яка вказує на присутність слідових кількостей води в досліджуваних зразках, у тому числі й міцно зв'язаних мікрочастками силікагелю. На спектрі композитів, які отримані із використанням *in situ* методу суміщення вихідних компонентів полімерних композицій, цей пік має на 50 % більшу інтенсивність, ніж для аналога, отриманого за допомогою механічного суміщення. Це свідчить про наявність більшої кількості водневих зв'язків у досліджуваній системі. Важливого значення набуває також інтерпретація сигналів у області $\sim 1650\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням просторово ускладнених карбонільних груп ν_{CO} зі значним внеском водневого зв'язування за рахунок взаємодій між спорідненими ділянками матриці та

волокна. В безпосередній близькості до них розташовуються сигнали бензенових кілець ν_{CC} , а саме $1485\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ із невеликим внеском деформаційних коливань δ_{NH} . Що ж стосується характеристичних сигналів силікагелю, які зазвичай представлено широкою та інтенсивною смугою ν_{SiO} в області $\sim 1090\text{ см}^{-1}$, а також вузькими смугами поглинання δ_{OH} та δ_{SiO} за 780 та 460 см^{-1} , то їх невисока інтенсивність у нашому випадку свідчить про незначну присутність цього компоненту в досліджуваних зразках – до 5 мас. %.

Відповідно до вищенаведеної інформації, водневі зв'язки в розроблених полімерних композитах створюються між електронегативними групами молекули полімеру та силанольними групами силікагелю. Кількість силанольних груп на поверхні наповнювача залежить від багатьох факторів, але одним із найбільш впливових є площа поверхні. Із теоретичної точки зору, чим більша площа поверхні силікагелю, тим

більша кількість силанольних груп знаходиться на ній. Відповідно до попередніх досліджень [25], використання методу *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції дозволяє отримувати силікагель, який відрізняється за розмірами та морфологією від отриманого стандартним методом. Це пояснюється особливостями його формування в процесі синтезу із реакційного середовища, до складу якого додають дрібнодисперсні частинки ароматичного поліаміду чи інших матеріалів. Для

визначення морфології частинок силікагелю, отриманого нами за методикою *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції (ароматичний поліамід + арамідне волокно + силікагель), були зроблені його мікрофотографії (рис. 7). Підготовка наповнювача для мікрофотографування полягала в його відокремленні від органічної фази полімерного композиційного матеріалу за допомогою прожарювання за температури 1000 °C.

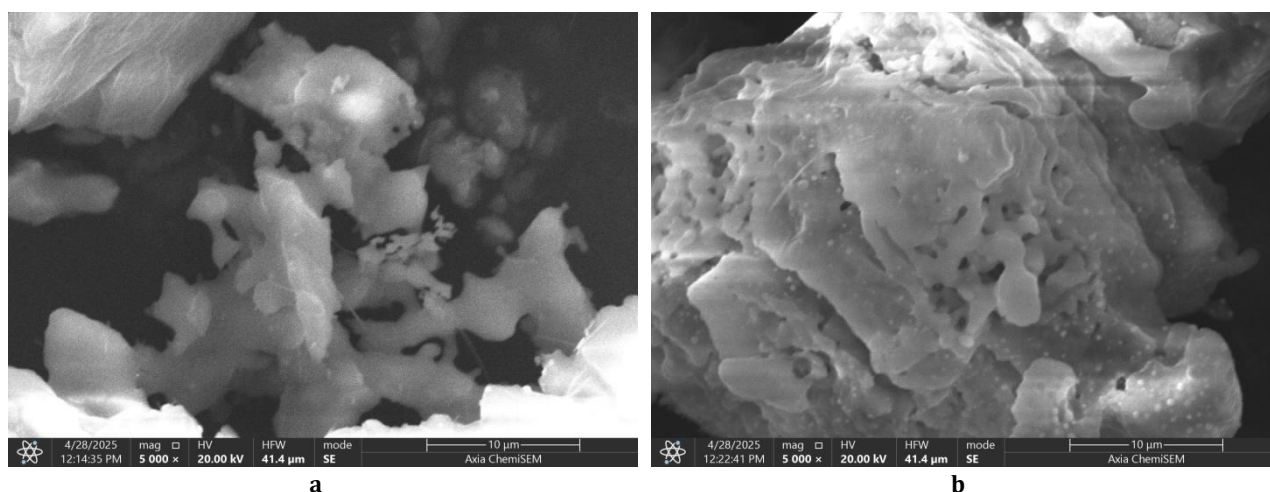


Fig. 7. Micrographs of silica gel particles after calcination of polymer composites obtained by (a) mechanical and (b) *in situ* method of combining the initial components of polymer compositions

Рис. 7. Мікрофотографії частинок силікагелю після прожарювання полімерних композитів, отриманих за (а) механічним та (б) *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій

Відповідно до отриманих мікрофотографій можна стверджувати, що частинки силікагелю, які знаходяться в складі полімерних композиційних матеріалів, отриманих за стандартним та *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерних композицій, мають значні морфологічні відмінності. Так, частинки на рис. 7а мають досить гладку поверхню із невеликою кількістю виступів і впадин, нерівностей поверхні частинки. Іншу картину можна побачити на рис. 7б, де поверхня частинки має досить складну морфологію із великою кількістю нерівностей, мікро- та субмікропор. Різниця у морфології частинок силікагелю в складі полімерних композитів, що отримані за різними методами переробки в виробі, свідчить про значну різницю в чисельних значеннях площ поверхонь наповнювача. Так, силікагель із більш складною морфологією частинки має більшу площу поверхні, яка здатна до

взаємодії із полімером, зокрема завдяки створенню водневих зв'язків між силанольними групами наповнювача та електронегативними групами молекул полімеру. Тобто, це підтверджує результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, які свідчать про збільшення кількості водневих зв'язків у композитах, отриманих за *in situ* методом суміщення вихідних компонентів у порівнянні зі стандартно отриманими.

Покращення взаємодії між полімерною матрицею та наповнювачами повинно відобразитися на рівні властивостей розроблених полімерних композиційних матеріалів, які отримані за стандартним методом та за допомогою *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерних композицій. Зокрема, було проведено їх фізико-механічні та теплофізичні дослідження. Результати наведено в табл. 2.

Table 2

Physico-mechanical and thermophysical properties of composites based on aromatic polyamide, aramid fiber and silica gel

Таблиця 2

Фізико-механічні та теплофізичні властивості композитів на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна та силікагелю

Composite phenylone+terlon+silica gel, obtained by the method	Property indicators					
	Density ρ , kg/m ³	Brinell hardness HB, MPa	Yield stress in compression σ_y , MPa	Compressive modulus of elasticity E, MPa	Vicat softening temperature T_{vc} , °C	Temperature of onset of active destruction T,
standard	1353	233	229	2356	297	366
<i>in situ</i>	1375	252	241	2545	300	367

Відповідно до наведених результатів досліджень встановлено, що основні фізико-механічні та теплофізичні властивості композиту, отриманого методом *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції за окремими параметрами виявляли покращення властивостей у порівнянні з отриманими стандартним методом на рівні до 10 %. Це є свідченням впливу морфології силікагелю на ароматичний поліамід, який полягає у фізичній (за рахунок адгезії та сили Ван-дер-Ваальса) та хімічній (за рахунок водневих зв'язків) взаємодії.

Висновки

1. На прикладі димеру модельної сполуки бензаніліду доведено, що найбільш імовірна взаємодія ароматичного поліаміду із арамідним волокном у досліджених матеріалах відбувається за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків.

2. Визначено теоретично та доведено експериментально, що силікагель взаємодіє із ароматичним поліамідом та арамідним волокном за допомогою водневих зв'язків між

його поверхневими силанольними групами та електронегативними атомами макромолекул ароматичного поліаміду та арамідного волокна.

3. Доведено, що розроблені композити, отримані за *in situ* методом суміщення вихідних компонентів полімерної композиції, мають кращу взаємодію на межі розділу фаз полімер-наповнювач у порівнянні зі стандартно отриманими, що пояснюється особливостями формування морфології частинок силікагелю в процесі суміщення його із полімером.

4. Визначено фізико-механічні та теплофізичні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду, арамідного волокна та силікагелю, які отримані різними методами переробки. Встановлено, що матеріали, отримані методом *in situ* суміщення вихідних компонентів полімерної композиції, мають за окремими параметрами покращення властивостей у порівнянні з отриманими стандартним методом на рівні до 10%, що є свідченням кращої взаємодії ароматичного поліаміду та арамідного волокна із силікагелем.

References

- [1] Dzhurka, H. F. (2008). [Polymer composite materials: Textbook]. Poltava (in Ukrainian).
- [2] Chiechi, R. C., Havenith, R. W. A., Hummelen, J. C., Koster, L. J. A., Loi, M. A. (2013). Modern plastic solar cells: materials, mechanisms and modeling. *Mater. Today*, 16(7/8), 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.07.003>
- [3] Kabat, O. S., Kobets, A. S., Derkach, O. D., Makarenko, D. O., Hnatko, O. M. (2024). Practice of using parts made of the heat-resistant polymer composites in the chemical industry and agricultural engineering. *ARN J. Eng. Appl. Sci.*, 19(1), 40–47. <https://doi.org/10.59018/012415>
- [4] Budnyk, A. F., Yuskaiev, V. B., Budnyk, O. A. (2008). [Non-metallic materials in modern society: Textbook]. Sumy: Vydavnytstvo SumDU (in Ukrainian).
- [5] Burya, A. I., Safonova, A. M., Rula, I. V. (2012). Influence of metal-containing carbon fibers on the properties of carbon-filled plastics based on aromatic polyamide. *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 85(4), 943–949. <https://doi.org/10.1007/s10891-012-0734-6>
- [6] Savchuk, P. P., Kashytskiy, V. P., Melnychuk, M. D., Sadova O. L. (2017). [Composite and powder materials: Textbook]. Lutsk: Vydavets FOP Telitsyn (in Ukrainian).
- [7] Kurta, S. A. (2012). [Fillers – synthesis, properties and uses: Textbook]. Ivano-Frankivsk: Vydavnytstvo Prykarpatskoho natsionalnoho universytetu imeni Vasylia Stefanyka (in Ukrainian).
- [8] Bashtannik, P. I., Kabak, A. I. (1999). Influence of technological processing parameters on the properties of carbon filled thermoplastics. *Mech. Compos. Mater.*, 35, 265–270. <https://doi.org/10.1007/BF02257259>
- [9] Mikulonok, I. O. (2020). [Technological basics of processing polymer materials: Textbook]. Kyiv: KPI im I. Sykorkoho (in Ukrainian).
- [10] Kurta, S. A., Sulym, I. I. (2021). [Structure and modification of surface by silica-containing compounds: Textbook]. Ivano-Frankivsk: Prykarpatskiy natsionalnyi universytet im. Vasylia Stefanyka (in Ukrainian).

- [11] Kabat, O., Boiko, Y. (2025). Polymer-composites based on aromatic polyamide and aramid fiber for heavy-duty friction and sealing units. *Chem. Chem. Technol.*, 19(2), 335–341. <https://doi.org/10.23939/chcht19.02.335>
- [12] Moore, D. F. (1975). *Principles and Applications of Tribology*, Oxford: Pergamon Press.
- [13] Thompson, J. M. (2018). *Infrared Spectroscopy*. Stanford, USA: Jenny Stanford Publishing. <https://doi.org/10.1201/9781351206037>
- [14] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. (2013). *Gaussian 09 (Revision D.01)*. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [15] Ruipérez, F. (2019). Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 38(3–4), 343–403. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2019.1677062>
- [16] Chyhvintseva, O. P., Rula, I. V., Boiko, Yu. V. (2019). [Study of thermal and tribological properties of aromatic polyamides]. *Mizhvuzivskiy zbirnyk «Naukovi notatky»*. Lutsk, 65, 274–280.
- [17] Merrick, J. P., Moran, D., Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111(45), 11683–11700. <https://doi.org/10.1021/jp073974n>
- [18] Sordo, J. A. (2001). On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 537(1–3), 245–251. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00681-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00681-3)
- [19] Munshi, P., Guru Row, T. N. (2005). Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*, 7(100), 608–611. <https://doi.org/10.1039/B511944H>
- [20] Zhikol, O. A., Shishkin, O. V., Lyssenko, K. A., Leszczynski, J. (2005). Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies. *J. Chem. Phys.*, 122(14), 144104. <https://doi.org/10.1063/1.1877092>
- [21] Hill, J. G., Platts, J. A., Werner, H.-J. (2006). Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8(35), 4072–4078. <https://doi.org/10.1039/B608623C>
- [22] Tokar, A., Kabat, O., Chigvintseva, O., Belošević, S. (2021). Intermolecular Interactions in Complex Systems “Polyamide-Silica Gel”: The Quantum-Chemical Interpretation. In: Karabegović, I. (eds). *New Technologies, Development and Application IV*. NT 2021. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 233, 875–882. https://doi.org/10.1007/978-3-030-75275-0_96
- [23] Tokar, A. V., Kabat, O. S. (2020). [The quantum-chemical investigation of intermolecular interactions in complex systems «polyamide-silica gel»]. *J. Chem. Technol.*, 28(2), 194–201 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/082021>
- [24] Kabat, O., Sytar, V., Derkach, O., Sukhyy, K. (2021). Polymeric composite materials of tribotechnical purpose with a high level of physical, mechanical and thermal properties. *Chem. Chem. Technol.*, 15(4), 543–550. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.543>
- [25] Kabat, O., Sytar, V., Heti, K., Artemchuk, V. (2021). Method for obtaining a polymer composite based on aromatic polyamide and silicon dioxide. *J. Chem. Technol. Metall.*, 56(2), 283–288.