

УДК 661.68 : 541.127.1

ВІВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО СИЛІКАТУ НАТРІЮ

Н. Є. Шолух

Кандидат хімічних наук, доцент
Кафедра технології високомолекулярних сполук
Інститут хімічних технологій
Східноукраїнський національний
університет ім. В. І. Даля
вул. Леніна, 33, м. Рубіжне,
Луганська обл., Україна, 93009
E-mail: nataevgecha@mail.ru

Проведені дослідження в області вивчення взаємодії неорганічного зв'язуючого (силікату натрію) та органічних затвердників (естерів дикарбонових кислот). Показано взаємозв'язок структурних властивостей компонентів органо-неорганічних композитів та фізико-хімічних властивостей покриттів на їх основі

Ключові слова: органо-неорганічні композити, силікат натрію, затвердник, естери дикарбонових кислот

Проведены исследования в области изучения взаимодействия неорганического связующего (силиката натрия) и органических отвердителей (эфиров дикарбоновых кислот). Показана взаимосвязь структурных свойств компонентов органо-неорганических композитов и физико-химических свойств покрытий на их основе

Ключевые слова: органо-неорганические композиты, силикат натрия, отвердитель, эфиры дикарбоновых кислот

1. Вступ

Композиційні матеріали, які отримані на основі неорганічного зв'язуючого та органічних активних домішок, набувають все більшого використання в багатьох галузях промисловості.

Взаємозв'язок структурних та фізико-хімічних властивостей компонентів органо-неорганічних композитів вивчається впродовж багатьох років, проте широкий спектр можливих практичних застосувань цього матеріалу зумовлює продовження наукового пошуку в цій галузі [1 – 6].

Для поняття механізму отверднення органо-неорганічних композитів естерами дикарбонових кислот необхідно виявити, яким чином швидкість отверднення пов'язана зі швидкістю лужного гідролізу (омилення) естерів дикарбонових кислот.

2. Аналіз досліджень

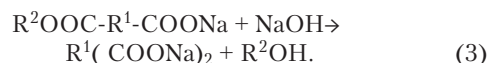
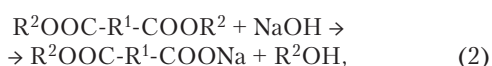
Відомо, що кінетика реакції омилення естерів карбонових кислот описується рівнянням другого порядку [7 – 9]:

$$V = -\frac{dC_e}{dt} = k \cdot C_e \cdot C_{OH^-}, \quad (1)$$

де C_e – концентрація естерних груп, моль/кг,

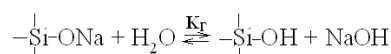
C_{OH^-} – концентрація лугу, моль/кг.

Ступеневе необоротне омилення естерів можна представити загальною схемою:



Концентровані розчини силікату натрію складаються із суміші простих силікатів Na_2SiO_3 і $NaHSiO_3$ [10]. Кремнева кислота є слабкою кислотою ($pK = 9,8$), тому в розчині силікати гідролізуються.

Оборотний гідроліз силікату натрію умовно можна представити наступною схемою:



В реакції омилення реагентом є OH^- . З рівняння (4) константа гідролізу складає:

$$K_r = \frac{[OH^-] \left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH \right]}{\left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}ONa \right]},$$

де $[OH^-]$ – концентрація гідроксил-йонів, моль/кг,

$\left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}ONa \right]$ – концентрація силікату натрію, моль/кг,

$\left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}OH \right]$ – концентрація кислотних груп силікату натрію, моль/кг.

З рівняння (5) концентрація гідроксил-йонів складає:

$$[OH^-] = K_r \frac{\left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}ONa \right]}{\left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}OH \right]}$$

Підставивши значення концентрації гідроксил-йону в рівняння (1), одержуємо рівняння для швидкості омилення естерів:

$$V = -\frac{dC_e}{dt} = k \cdot K_r \frac{\left[\frac{-\text{SiONa}}{\text{SiOH}} \right]}{\left[\frac{-\text{SiOH}}{\text{SiOH}} \right]} \cdot C_e$$

В ході протікання гідролізу концентрація силікату натрію буде знижуватись за рахунок його витрати у реакції (4). Концентрація кислотних груп також буде еквівалентно знижуватись за рахунок поліконденсації і утворення колоїдів.

Таким чином, відношення $\frac{\left[\frac{-\text{SiONa}}{\text{SiOH}} \right]}{\left[\frac{-\text{SiOH}}{\text{SiOH}} \right]}$, яке визначає концентрацію вільного лугу, залишається приблизно постійним.

Внаслідок цього кінетика омилення у даному випадку описується рівнянням псевдо-першого порядку, в якому постійна концентрація гідроксил-іонів входить до складу константи швидкості:

$$V = k \cdot C_e, \quad (8)$$

де k - константа швидкості, с^{-1} ;

C_e - концентрація естерних груп, моль/кг.

Експериментальні дані, отримані при вивченні кінетики омилення естерів в середовищі силікату натрію (калію), повністю підтвердили це припущення [11].

Для дослідження використовували наступні естери дикарбонових кислот аліфатичного ряду: біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти (ЕМК), біс-діетиленгліколевий естер янтарної кислоти (ЕЯК), біс-діетиленгліколевий естер глутарової кислоти (ЕГК), біс-гліцериновий естер адипінової кислоти (ЕАК) і біс-поліетиленгліколевий естер себацінової кислоти (ЕСК). Застосування різних спиртових компонентів пояснювалося необхідністю отримання естерів, розчинних у водно-лужному середовищі. Також досліджувалась смола П-7М, це полімер, до складу якого входять гліцерин, діетиленгліколь та адипінова кислота. Досліджувані сполуки додавали до силікату натрію (калію) за певних температур. В процесі гідролізу, карбоксильні групи, що утворюються, реагують з лугом середовища, утворюючи відповідну сіль (реакція 2, 3). По кількості лугу до і після взаємодії можна визначити кількість гідролізованих естерних груп. Розрахунок абсолютних похибок визначення констант швидкості проводили методом найменших квадратів, методика якого наведена в роботі [11].

Було розглянуто вплив будови дикарбонових кислот на омилення вищезгаданих естерів на їх основі. При цьому виявилось, що найбільшу константу швидкості омилення має ЕМК. Найменше значення константи швидкості омилення можна віднести до ЕСК. Із збільшенням кількості метиленових груп між естерними групами спостерігається зниження константи швидкості омилення. Якщо розглядати це зниження в координатах $\ln k = f(n)$, де n - число метиленових груп, то залежність буде лінійною.

Вестерахдикарбонових кислот, що досліджувались, електронна густина в зоні карбонільної групи змінюється за рахунок індуктивного впливу сусідніх естерних і метиленових груп. Накопичення останніх веде до збільшення відстані між естерними групами і, як наслідок, до зменшення негативного індуктивного ефекту. Це призводить до збільшення електронної густини в зоні карбонільної групи, що, у свою чергу,

зменшує полярність естерного зв'язку і знижує константу швидкості омилення. Проведені дослідження показали достатньо високу швидкість омилення естерів дикарбонових кислот аліфатичного ряду в середовищі силікату натрію, обумовлену низьким значенням енергії активації реакції.

Комплексні кінетичні дослідження реакції омилення естерів дикарбонових кислот і гліколей в середовищі силікату натрію [12], показали можливість використання даних естерів як затвердників силікату натрію. Омилення естерів протікає повільно, і призводить до оптимального співвідношення швидкостей полімероутворення і фазорозподілу, що повинно сприяти отриманню плівки з високими фізико-механічними показниками.

Тому становило практичний інтерес вивчити фізико - механічні властивості покриттів на основі органо-силікатних композитів, до складу яких входять затвердники, що містять естерні групи.

Серед естерів, що досліджувались, були вибрані смола П-7М і ЕМК. Використання цих естерів повинно дозволити регулювати швидкість твердіння композитів та покращувати фізико-механічні властивості твердих плівок.

В органо-неорганічний композит на основі силікату натрію, модифікований амінами, вводили П-7М або ЕМК в кількості 5% від вмісту сухого залишку силікату натрію. Отверднення проводилося 24 години за температур 291 – 295 К. Результати досліджень показали, що при введенні затвердників змінювалися фізико - механічні властивості покриттів. Характеристики отриманих композитів приведені в табл. 1.

При введенні затвердників в композит спостерігалось збільшення водостійкості покриття. Було відзначено підвищення водостійкості в 2 рази (з 24 до 48 годин).

Приведенні затвердників в композит спостерігалось зниження еластичності покриття. Міцність плівки на вигин в композиті без затвердника (зразок 1) складала 3 мм, а з затвердником (зразки 2 і 3) – 15 мм. Тобто можна припустити, що при введенні затвердників протікає більш глибоке отверднення таких композитів. Зниження еластичності, що спостерігається, не може позначитися на експлуатаційних властивостях покриттів. Таким чином, введення, як затвердників сполук, що містять естерні групи підвищувало захисні властивості покриттів на основі органо-неорганічних композитів. Карбоксильні групи, що утворилися в процесі омилення естерів, які входять до складу композиту, можуть взаємодіяти з вільними катіонами лужних і лужно-земельних металів і, таким чином, зв'язувати плівку і з підкладкою, покращуючи адгезію, і з пігментами і наповнювачами, підвищуючи атмосферостійкість і стійкість до меління.

Також було перевірено вплив затвердників, що досліджувались, на клейові властивості органо-неорганічних композитів. Дослідження показали доцільність застосування затвердників, які містять естерні групи, в клейових композитах.

Було показано, що в клейових композитах наступної рецептури:

- Зв'язуюче (силікат натрію) – 85%
- Модифікатор – 5%
- Пластифікатор – 5%

- Затвердник – 5%

межа міцності при зрушенні зростає на 50%. Це, перш за все, пов'язано з хімічною взаємодією компонентів між собою, що призводить до зростання міцності клейового шва.

Розроблені затвердники захищені патентом України [13], а лакофарбові композити, до складу яких вони входять пройшли повний цикл експлуатаційних випробувань та впроваджені на виробництві ТОВ «Дніпропромрезерв».

Таблиця 1

Деякі фізико-механічні показники органо-неорганічного композитів* і покриттів на їх основі

Найменування показника	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Зовнішній вигляд	Однорідна маса без грудочок і сторонніх включень		
Колір	Білий		
Масова частка нелетких речовин, %	60,1	60,9	61,3
Міцність плівки на вигин, мм, не більше	3	15	15
Твердість покриття за маятником, у.о.	0,36	0,47	0,46
Стійкість плівки до статичної дії води за 293 К, год	24	не менше 48	не менше 48

Примітка.* – Композити на основі силікату натрію, модифікованого триетилен-тетраміном (5%);

Зразок 1 – без додавання затвердника;

Зразок 2 – з додаванням ЕМК;

Зразок 3 – з додаванням П-7М.

3. Висновок

Виявлено, що на фізико-хімічні властивості досліджуваних матеріалів вплив має будова дикарбонової кислоти. Затвердник, який має в своєму складі дикарбонову кислоту з меншим числом метиленових ланцюгів, має більш високу активність.

Проведені дослідження дають можливість здійснювати підбір затвердників та отримувати композити з заданими властивостями для різних галузей застосування.

Показано, що використання естерів, як затвердників органо-неорганічних композитів на основі силікату натрію, підвищувало захисні властивості покриттів на їх основі.

Література

1. Іщенко, С.С. Хімічна, атмосферна та радіаційна стійкість органо-мінеральних полімерних композитів [Текст] / С.С. Іщенко, Є.В. Лебедев // Український хімічний журнал. – 2001. – т.67. – №8. – С. 116-119.

2. Іщенко, С.С. Модифікація силікату натрію ε-капролактамом [Текст] / С.С. Іщенко, В.Л. Будзінська, В.Д. Денисенко та ін. // Полімерний журнал. – 2008. – т.30. – №4. – С. 271-275.

3. Мамуня, Є.П. Термомеханічні та електричні властивості гібридних органо-неорганічних полімерних систем на основі ізоціанатвмісних олігомерів [Текст] / Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Є.В. Лебедев та ін. // Полімерний журнал. – 2007. – т.29. – № 2. – С. 100-105.

4. Кузьменко, М.Я. Вплив природи отверджувача на властивості клейових композицій на основі рідкого скла [Текст] / М.Я. Кузьменко, В.В. Бугрим, В.В. Бут // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 1. – С. 165-168.

5. Разговоров, П.Б. Исследование механизма модификации жидких стекол мочевиной [Текст] / П.Б. Разговоров, В.А. Игнатов, З.Ц. Койфман и др. // Известия ВУЗ. – 1993. – т.36. – №1. – С. 68-70.

6. Веселовский, Р.А. Изучение химического строения композиций на основе изоцианатов и жидкого стекла [Текст] / Р.А. Веселовский, С.С. Ищенко, А.А. Файнерман и др. // Журнал прикладной химии. – 1988. – №10. – С. 2232-2234.

7. Бендер, М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот [Текст] / М. Бендер; под ред. В.К. Антонова; пер. с англ. К.П. Бутина. – М.: «Мир», 1964. – 192 с.

8. Визгер, Р.В. Механизмы гидролиза ароматических сульфохлоридов, алкил- и арилсульфонатов [Текст] / Р.В. Визгер // Успехи химии. – 1963. – т. XXXII. – Вып. 1. – С. 1-40.

9. Верещагина, А.А. О кинетике и механизме щелочного гидролиза сложных эфиров [Текст] / А.А. Верещагина, Г.А. Рудаков // Журнал органической химии. – 1967. – т. III. – Вып.8. – С. 1433-1436.

10. Айлер, Р. Химия кремнезема [Текст] / Р. Айлер; пер. с англ. Л.Т. Журавлева. – М.: Мир, 1982. – т.1-2. – 1128 с.

11. Дёмин, Д.А. Обработка экспериментальных данных и построение математической модели технологического процесса методом наименьших квадратов [Текст] / Д.А. Дёмин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2006. - №3/1. – С.47- 50.

12. Шолух, Н.Е. Кинетические закономерности гидролиза диэфиров дикарбоновых кислот в среде жидкого стекла [Текст] / Н.Е. Шолух, Ю.П. Кудюков, Е.А. Ржецкий // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 5. – С. 173-176.

13. Пат. u2010 02902 Україна, МПК C07C69/40. Отвердjuвач для органосилікатних композицій / Шолух Н.Є., Кудюков Ю. П., Ржецький Є.А.; заявник Шолух Н.Є. – № 55048; заявл. 15.03.10; опубл. 10.12.10, Бюл. № 23. – 8 с.