

## Изучение физико-химических свойств органо-неорганических композитов

Шолух Наталия Евгеньевна, кандидат химических наук  
Институт химических технологий Восточноевропейского национального университета  
имени Владимира Даля

*Проведены исследования в области изучения взаимодействия неорганического связующего (силиката натрия) и органических отвердителей (сложных 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, сложные эфиры дикарбоновых кислот.

Композиционные материалы, полученные на основе неорганического связующего и органических активных добавок, приобретают все большее значение во многих отраслях промышленности.

Взаимосвязь структурных и физико-химических свойств компонентов органо-неорганических композитов изучается на протяжении многих лет, однако широкий спектр возможных практических применений этого материала обуславливает продолжение научного поиска в этой области.

Практический интерес представляют композиционные материалы на основе силикатов натрия или калия и органического компонента, такого как сложные эфиры дикарбоновых кислот. Последние могут придавать композиционным материалам различные свойства, которые были бы полезны при практическом использовании этих материалов.

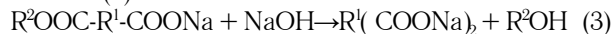
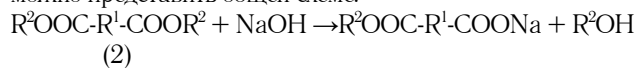
Для понятия механизма отверждения органо-неорганических композитов сложными эфирами дикарбоновых кислот необходимо выявить, каким образом скорость отверждения композиции связана со скоростью щелочного гидролиза (омыления) сложных эфиров дикарбоновых кислот.

Известно, что кинетика реакции омыления сложных эфиров карбоновых кислот описывается уравнением второго порядка [1-3]:

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

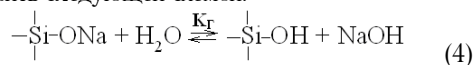
где  $C_s$  – концентрация сложноэфирных групп, моль/кг,  
 $C_{OH^-}$  – концентрация щелочи, моль/кг.

Ступенчатое необратимое омыления сложных эфиров можно представить общей схемой:



Концентрированные растворы силиката натрия состоят из смеси простых силикатов  $Na_2SiO_3$  и  $NaHSiO_3$  [4]. Кремниевая кислота является слабой кислотой ( $pK = 9,8$ ), поэтому в растворе силикаты гидролизуются.

Обратный гидролиз силиката натрия условно можно представить следующей схемой:



В реакции омыления реагентом является  $OH^-$ . Из уравнения (4) константа гидролиза составит:

$$K_r = \frac{[OH^-][-\overset{|}{Si}OH]}{[-\overset{|}{Si}ONa]}, \quad (5)$$

где  $[OH^-]$  – концентрация гидроксил-ионов, моль/кг,

$[-\overset{|}{Si}ONa]$  – концентрация силиката натрия, моль/кг,

$[-\overset{|}{Si}OH]$  – концентрация кислотных групп силиката натрия, моль/кг.

Из уравнения (5) концентрация гидроксил-ионов составит:

$$[OH^-] = K_r \frac{[-\overset{|}{Si}ONa]}{[-\overset{|}{Si}OH]}, \quad (6)$$

Подставив значения концентрации гидроксил-иона в уравнение (1), получаем уравнение для скорости омыления сложных эфиров:

$$V = -\frac{dC_s}{dt} = k \cdot K_r \frac{[-\overset{|}{Si}ONa]}{[-\overset{|}{Si}OH]} \cdot C_s, \quad (7)$$

В ходе протекания гидролиза концентрация силиката натрия будет снижаться за счет его расходования в реакции (4). Концентрация кислотных групп также будет эквивалентно снижаться за счет поликонденсации и образования коллоидов.

Таким образом, отношение  $\frac{[-\overset{|}{Si}ONa]}{[-\overset{|}{Si}OH]}$ , которое определяет концентрацию свободной щелочи, остается примерно постоянным. Вследствие этого кинетика омыления в данном случае описывается уравнением псевдо-первого порядка, в котором постоянная концентрация гидроксил-ионов входит в состав константы скорости:

$$V = k C_s, \quad (8)$$

где  $k$  – константа скорости,  $c^{-1}$ ;

$C_s$  – концентрация сложноэфирных групп, моль/кг.

Экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики омыления сложных эфиров в среде силиката натрия (калия), полностью подтвердили это предположение [5].

Для исследования использовали следующие сложные эфиры дикарбоновых кислот алифатического ряда: бисэтиленгликолевый эфир малеиновой кислоты (ЭМК), бисдиэтиленгликолевый эфир янтарной кислоты (ЭЯК), бисдиэтиленгликолевый эфир глутаровой кислоты (ЭГК), бисглицериновый эфир адипиновой кислоты (ЭАК) и бисполиэтиленгликолевый эфир себаценовой кислоты (ЭСК). Применение различных спиртовых компонентов объяснялось необходимостью получения эфиров, растворимых в водно-щелочной среде. Также исследовалась смола П-7М, это полимер, в состав которого входят глицерин, диэтиленгликоль и адипиновая кислота. Исследуемые соединения добавляли к силикату натрия (калия) при определенных температурах. В процессе гидролиза, образующиеся кар-

боксильные группы, реагируют со щелочью среды, образуя соответствующую соль (реакция 2, 3). По количеству щелочи до и после взаимодействия можно определить количество гидролизованных сложноэфирных групп.

Было рассмотрено влияние строения дикарбоновых кислот на омыление вышеуказанных эфиров на их основе. При этом оказалось, что наибольшую константу скорости омыления имеет ЭМК. Наименьшее значение константы скорости омыления можно отнести к ЭСК. С увеличением количества метиленовых групп между сложноэфирными группами наблюдается снижение константы скорости омыления. Если рассматривать это снижение в координатах  $\text{Ln}k = f(n)$ , где  $n$  - число метиленовых групп, то зависимость будет линейной.

В исследуемых эфирах дикарбоновых кислот электронная плотность в зоне карбонильной группы изменяется за счет индуктивного влияния соседних сложноэфирных групп и метиленовых групп. Накопление последних ведет к увеличению расстояния между сложноэфирными группами и, как следствие, к уменьшению отрицательного индуктивного эффекта. Это приводит к увеличению электронной плотности в зоне карбонильной группы, что, в свою очередь, уменьшает полярность сложноэфирной связи и сни-

жает константу скорости омыления. Проведенные исследования показали достаточно высокую скорость омыления сложных эфиров дикарбоновых кислот алифатического ряда в среде силиката натрия, обусловленную низким значением энергии активации реакции.

Комплексные кинетические исследования реакции омыления эфиров алифатических и ароматических дикарбоновых кислот и гликолей в среде силиката натрия [5], показали возможность использования данных сложных эфиров как отвердителей силиката натрия. Омыление сложных эфиров протекает медленно, и приводит к оптимальному соотношению скоростей полимерообразования и фазоразделения, что должно способствовать получению пленки с высокими физико-механическими показателями.

Таким образом, в результате работы выявлено, что на физико-химические свойства исследуемых материалов влияние оказывает строение дикарбоновой кислоты сложных эфиров. Отвердитель, имеющий в своем составе дикарбоновую кислоту с меньшим числом метиленовых цепей, имеет более высокую активность.

Проведенные исследования дают возможность осуществлять подбор отвердителей и получать композиты с заданными свойствами для различных областей применения.

#### Литература:

1. Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот / Под ред. В. К. Антонова; перевод с англ. К. П. Бутина. М.: «Мир», 1964. — 192 с.
2. Визгер Р. В. Механизмы гидролиза ароматических сульфохлоридов, алкил- и арилсульфонатов // Успехи химии. — 1963. — т. XXXII. — вып. 1. — С. 1 — 40.
3. Верещагина А. А., Рудаков Г. А. О кинетике и механизме щелочного гидролиза сложных эфиров // Журнал органической химии. — 1967. — т. III. — вып. 8. — С. 1433 — 1436.
4. Айлер Р. Химия кремнезема / пер. с англ. Л. Т. Журавлева. М.: Мир, 1982. — т. 1-2. — 1128 с.
5. Шолух Н. Е., Кудюков Ю. П., Ржецкий Е. А. Кинетические закономерности гидролиза диэфиров дикарбоновых кислот в среде жидкого стекла // Вопросы химии и химической технологии. — 2007. — № 5. — С. 173 — 176.