

УДК 661.68:667.633.222.6

Н.Є. Шолух

## Розробка технології отримання нових органосилікатних композитних матеріалів

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,  
кв. Молодіжний, 20а, м. Луганськ, 91034, Україна*

Проведена аналіза літературних джерел з питання отримання органосилікатних композицій, проаналізовано сучасний стан отримання органосилікатних композицій на основі натрієвого рідкого скла. Вивчена кінетика гідролізу ряду естерів карбонових кислот у середовищі рідкого скла. Розраховані константи швидкості реакції гідролізу естерних груп досліджених речовин, визначені кінетичні характеристики реакції. Досліджено вплив структуроутворювачів на властивості рідкоскляних композицій. Отримані нові органосилікатні композити на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами. Вивчені фізико-механічні властивості покриттів фасадних лакофарбових матеріалів на основі розроблених органосилікатних композитів. За експериментальними дослідженнями розроблена рецептура та технологія виготовлення фасадних лакофарбових матеріалів на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном. Розроблені клеєві композиції на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами. Результати експериментальних досліджень розробленого композиційного лакофарбового матеріалу підтверджені під час випуску дослідної партії фасадного органосилікатного лакофарбового матеріалу. Фасадний органосилікатний лакофарбовий матеріал пройшов повний цикл експлуатаційних випробувань на ТОВ «Дніпропромрезерв». Покриття на основі розробленого лакофарбового матеріалу мали високі фізико-механічні показники.

**Ключові слова:** композиційний матеріал, рідкоскляні композиції, натрієве рідке скло, структуроутворювачі, модифікатори, фасадні органосилікатні лакофарбові матеріали, гідроліз естерних груп.

N. Ye. Sholukh

## Development of Technology of Receipt of New Organic Silicate Composite Materials

*East Ukraine Volodymyr Dahl National University,  
20a, Molodizhny Bl., Luhansk, 91034, Ukraine*

Analysis of references as for the problem of manufacturing organic silicate compositions has been made, up-to-day situation of manufacturing organic compositions on the basis of sodium liquid glass has been analyzed. Kinetics of hydrolysis of complex ether of hydrocarboxylic acids in the environment of liquid glass has been studied. Constants of hydrolysis rate of complex ether groups of investigated substances have been calculated, reaction energetic parameters have been determined. Influence of investigated substances as solidifiers on liquid glass compositions has been studied. New organic silicate compositions on the basis of sodium liquid glass modified by amines have been produced. Physical and mechanical properties of paint coating on the basis of developed organic silicate compositions have been studied. As a result of experimental investigations formula and technology of facade paints on basis of sodium liquid glass modified by 3-ethylene tetra amine have been developed. Results of experimental investigation carried out as for the basis of sodium liquid glass modified by 3-ethylene tetra amine proved correct during manufacturing a trial lot of facade organic silicate painting. Facade organic silicate painting has been full tested at "Dnepropromreserv" Ltd. Coatings on the basis the paint developed are characterized by high physical and technical properties.

**Key words:** composite material, liquid glass compositions, sodium liquid glass, solidifiers, modifiers, facade organic silicate paints, hydrolysis of complex ether groups.

*Стаття постуила до редакції 18.03.2010; прийнята до друку 14.05.2010.*

## Вступ

Практично будь-який сучасний будівельний матеріал уявляє собою складну композицію, яка містить полімерний матеріал і низку цільових доданків. Створення нових композиційних матеріалів має на меті поліпшення комплексу їх фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей. На сьогодні проводяться роботи з отримання нових композитних матеріалів для зовнішньої обробки будівель і споруд. Це обумовлено, з одного боку, бажанням надійно захистити будівлі від руйнівної дії зовнішнього середовища, а, з іншого боку, надати їм на тривалий час досить привабливий естетичний вигляд. Для цього використовують лакофарбові матеріали на основі органічних плівкоутворювачів, таких як перхлорвінілові, акрилові, клейові та інші композиції. Але такі плівкоутворювачі мають достатньо високу вартість і, до того ж, тривалість їх експлуатації в атмосферних умовах не перевищує 5 – 6 років. Найбільш довговічною можна вважати обробку фасадів будівель лакофарбовими матеріалами на основі рідкого скла. Такі лакофарбові матеріали зберігаються на будинках значно довше, а їх вартість у декілька разів нижча, від вартості лакофарбових матеріалів на основі синтетичних плівкоутворювачів. Крім того, застосування лакофарбових матеріалів на основі рідкого скла дозволяє не використовувати токсичні органічні розчинники і, таким чином, зменшувати небезпеку забруднення навколишнього середовища. У той же час, для надання їм більш високих експлуатаційних і фізико-механічних властивостей пропонується модифікувати їх активними органічними добавками з отриманням органосилікатних композицій. Відома велика кількість органічних сполук та полімерів, які використовуються як **модифікатори рідкого скла**: ізоціанати, фенолформальдегідні та епоксидні смоли, амінопохідні, зокрема, сечовина, триацетати гліцерину тощо.

На основі аналізи науково-технічної літератури та патентно-інформаційних джерел проведений огляд наукових досягнень у галузі одержання композиційних матеріалів на основі рідкого скла та докладний розгляд властивостей рідкого скла та композицій на його основі, активні доданки, які входять до складу органосилікатних композицій, та їх вплив на фізико-механічні властивості одержаних матеріалів дозволили зробити певні висновки щодо впливу на органомінеральні композиції ізоціанатів, як структуроутворювачів рідкого скла, механізму структуроутворення суміші ізоціанатів з натрієвим рідким склом тощо. Структуроутворювачі рідкого скла органічного походження в широких межах змінюють тривалість

індукційного періоду структуроутворення. Рідке скло використовують для одержання органосилікатних плівкоутворювачів. З-за високих показників властивостей рідкого скла композиції на його основі знаходять застосування у хімічній і лакофарбовій промисловостях, у виробництві будівельних матеріалів, а також для захисту криць від корозії. Вогнезахисні, теплоізоляційні, хімічностійкі та термостійкі властивості покриттів на основі рідкого скла дозволяють використати їх за призначенням. Взаємодію компонентів органосилікатних композицій з поверхнею, що фарбується, вивчено недостатньо. Недоліки силікатних лакофарбових матеріалів, до яких відносяться двопакувальний склад фарби, низька водостійкість, оксидокarbonізація рідкого скла на повітрі та деякі інші, вимагають їх усунення. Перспективність застосування модифікованого рідкого скла у складі лакофарбових композицій в галузі будівництва наявна.

Одним із завдань одержання лакофарбових композитів на основі рідкого скла є вивчення процесу перетворення естерів карбонових кислот у даних композиціях, оскільки останні можуть піддаватися гідролізу в середовищі рідкого скла і, таким чином, брати участь в структуроутворенні рідкоскляних композицій. Вирішення цих завдань дозволить усунути ряд технічних і технологічних труднощів при використанні даного виду композитів. Модифікація рідкого скла аміносполуками і сполуками, що містять естерні групи має визначальний вплив на властивості створюваних органосилікатних композицій, тому її вивчення становить значний науковий та практичний інтерес з метою одержання лакофарбових композицій та покриття, на основі яких вони мають високі експлуатаційні і фізико-механічні властивості.

**Метою дослідження** була розробка композиційних матеріалів на основі модифікованого рідкого скла для отримання лакофарбових та клейових композицій з високими показниками фізико-механічних властивостей.

Для досягнення зазначеної мети у роботі сформульовані та вирішені наступні основні завдання:

1. Дослідити кінетику гідролізу ряду естерів дикарбонових кислот у середовищі рідкого скла, з метою пошуку нових сполук із властивостями структуроутворювачів рідкоскляних композицій.

2. Дослідити вплив природи аміносполук на властивості рідкоскляних композицій.

3. Дослідити фізико-механічні властивості лакофарбових композиційних матеріалів та клейових складів на основі модифікованого рідкого скла.

4. Розробити технології одержання лакофарбового матеріалу на основі модифікованого рідкого скла.

## I. Експериментальна частина

### 1. Об'єкти дослідження:

- технічне натрієве рідке скло (ГОСТ 13078-67);
- технічне калієве рідке скло (ГОСТ 13078-81);
- **естери:**
  - дикарбонових кислот аліфатичного і ароматичного ряду;
  - аміносполуки;
  - органосилікатні композиції та продукти, які були отримані на їх основі для лакофарбової та інших галузей промисловості.
- **структуроутворювачі:**
  - поліестерна смола П-7М (ТУ 6-48-05800159-257-0-93);
  - біс-діетиленгліколевий естер янтарної кислоти, який синтезовано з діетиленгліколю (ГОСТ 10136-77) та янтарної кислоти (ГОСТ 6341-75);
  - біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти, який синтезовано з етиленгліколю (ГОСТ 19710-81) та малеїнового ангідриду (ГОСТ 10558-80);
  - біс-діетиленгліколевий естер глутарової кислоти, який синтезовано з діетиленгліколю та глутарової кислоти (ТУ 6-09-4712-79);
  - біс-гліцериновий естер адипінової кислоти, який синтезовано з гліцерину (ГОСТ 6259-75) та адипінової кислоти (ГОСТ 10558-80);
  - біс-поліетиленгліколевий естер себацінової кислоти, який синтезовано з поліетиленгліколю-9 (ПЕГ-9) (АНД Р.05.02/04664) та себацінової кислоти (ГОСТ 15582-70);
  - біс-поліетиленгліколевий естер о-фталевої кислоти, який синтезовано з ПЕГ-9 та ортофталевої кислоти (ГОСТ 4556-78);
  - біс-поліетиленгліколевий естер терефталевої кислоти, який синтезовано з ПЕГ-9 та диметилтерефталату (ГОСТ 11363-91);
  - поліетиленгліколевий естер бензойної кислоти, який синтезовано з ПЕГ-9 та бензойної кислоти (ГОСТ 10521-78);
- **модифікатори:**
  - триетилтетраамін (ТУ 6-09-05-805-83);
  - гексаметилендіамін (ТУ 6-09-36-73);
  - анілін (ГОСТ 5819-70);
  - N,N-диметиланілін (ГОСТ 2168-71);
- **каучуковий латекс СКД-1С** (ГОСТ 11604-79);
- **наповнювачі:**
  - карбонат кальцію (ГОСТ 12085-88);
  - тальк (ГОСТ 19284-73);
  - каолін (ГОСТ 19608-74);
- **пігменти:**
  - діоксид титану (ГОСТ 9808-75);
  - оксид хрому (ГОСТ 2912-73);
  - фталоціаніновий блакитний (ГОСТ 6220-76).

**2. Методи дослідження:** основні результати роботи отримані з використанням широкого набору сучасних методів досліджень: кінетичних, аналітичних, віскозиметричних, хроматографіч-

них, методів ІЧ-спектроскопії та протонно-магнітного резонансу. Властивості органосилікатних композицій та покриттів на їх основі досліджені методами випробувань лакофарбових та клейових плівок (визначення ступеню перетиру, укривистості, відносної густини, життєздатності, твердості покриття, міцності плівки під час згину, водостійкості покриття, міцності клейових з'єднань та ін.).

## II. Результати та обговорення

**1. У цій частині наведені загальні принципи отримання органосилікатних композицій, представлено експериментальні результати дослідження кінетики гідролізу сполук, які містять естерні групи.** Досліджувались біс-діетиленгліколевий естер янтарної кислоти (ЕЯК), біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти (ЕМК), біс-діетиленгліколевий естер глутарової кислоти (ЕГК), біс-гліцериновий естер адипінової кислоти (ЕАК), біс-поліетиленгліколевий естер себацінової кислоти (ЕСК), біс-поліетиленгліколевий естер ортофталевої кислоти (ЕФК), біс-поліетиленгліколевий естер терефталевої кислоти (ЕТФК), поліетиленгліколевий естер бензойної кислоти (ЕБК), поліестерна смола П-7М. У результаті гідролізу естерних груп сполук, що були досліджені, утворюються карбоксильні групи. Останні знижують рН розчинів рідкоскляних композицій, що приводить до їх тужавіння. Кінетика реакції досліджувалась в інтервалі температур від 288 до 303 К.

Лінійний характер анаморфоз кінетичних кривих свідчить про перший порядок реакції за естерними групами. На рис. 1 і 2 показані анаморфози кінетичних кривих для реакції гідролізу ЕМК (рис. 1) та П7-М (рис. 2). Анаморфози кінетичних кривих гідролізу інших досліджених естерів в розчині натрієвого рідкого скла мають аналогічний лінійний характер.

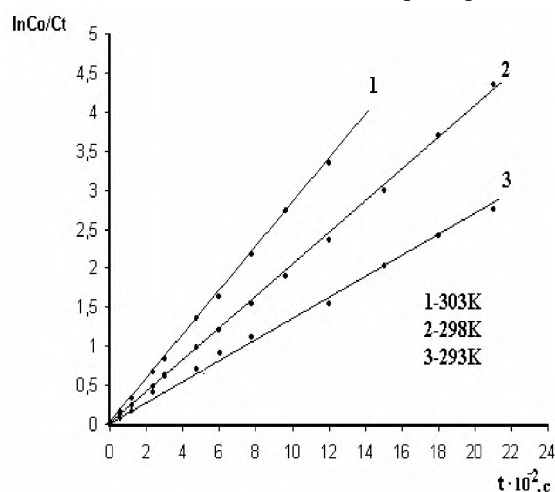


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих гідролізу естерних груп ЕМК у середовищі калієвого рідкого скла.

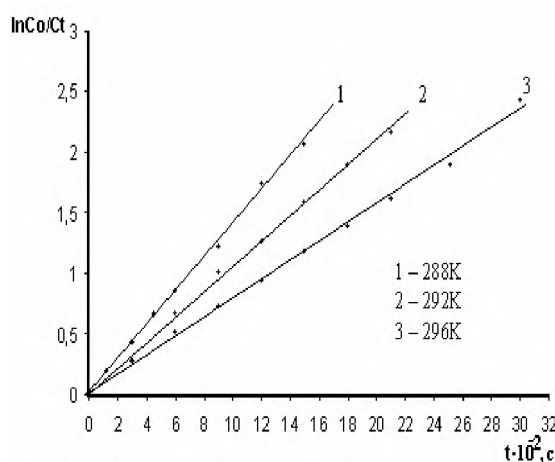


Рис. 2. Анаморфози кінетичних кривих гідролізу естерних груп смоли П-7М у середовищі натрієвого рідкого скла.

Експериментальні константи швидкості реакції гідролізу сполук, що містять естерні групи наведені у табл. 1-3.

Ареніусовська залежність  $\ln K$  від  $1/T$  для реакції гідролізу естерів, що були досліджені, є прямолінійною, що свідчить про відсутність побічних процесів. На рис. 3, 4 показані залежність  $\ln K$  від  $1/T$  для реакції гідролізу ЕМК (рис. 3) та П7-М (рис. 4). Залежність  $\ln K$  від  $1/T$  для реакції гідролізу інших естерів, що були досліджені, також є прямолінійною і має аналогічний вигляд.

Значення енергії активації, величина передекспоненційного множника  $A$  та рівняння константи швидкості реакції гідролізу сполук, що містять естерні групи наведені в табл. 4.

Таблиця 1

Константа швидкості гідролізу естерів дикарбонових кислот аліфатичного ряду в середовищі рідкого скла за температур 293 – 303 К

Температура, К	Константа швидкості, $K_{cp} \cdot 10^3, c^{-1}$				
	ЕМК	ЕЯК	ЕГК	ЕАК	ЕСК
303	$2,79 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,05$	$0,755 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,01$
298	$2,00 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,01$
293	$1,319 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$

Таблиця 2

Константа швидкості гідролізу естерів дикарбонових кислот ароматичного ряду в середовищі рідкого скла за температур 293 – 303 К

Температура, К	Константа швидкості, $K_{cp} \cdot 10^3, c^{-1}$		
	ЕТФК	ЕФК	ЕБК
303	$2,29 \pm 0,05$	$1,73 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,02$
298	$1,72 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,02$
293	$1,40 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$

Таблиця 3

Константа швидкості гідролізу поліестерної смоли П-7М у середовищі рідкого скла за температур 288 – 296 К

Температура, К	Константа швидкості, $K_{cp} \cdot 10^3, c^{-1}$
296	$1,44 \pm 0,06$
292	$1,04 \pm 0,07$
288	$0,78 \pm 0,04$

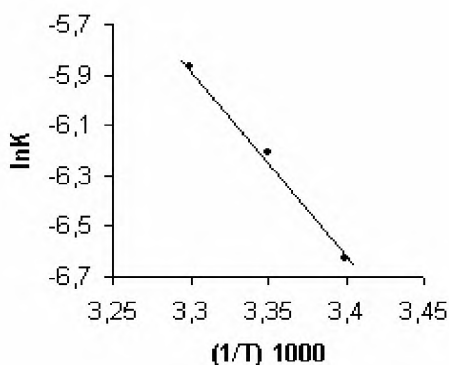


Рис. 3. Залежність  $\ln K$  від  $1/T$  для реакції гідролізу естерних груп ЕМК.

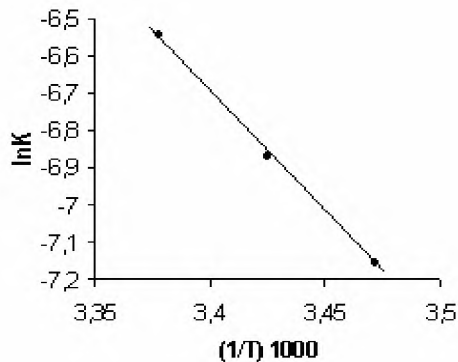


Рис. 4. Залежність  $\ln K$  від  $1/T$  для реакції гідролізу естерних груп поліестерної смоли П-7М.

Таблиця 4

Енергетичні характеристики та рівняння для констант швидкості реакцій гідролізу досліджених естерів

Сполука	Енергія активації $E_{\text{ср}}$ , кДж/моль	Передекспоненційний множник $A$ , $\text{с}^{-1}$	Рівняння константи швидкості реакції гідролізу сполук, що містять естерні групи
ЕМК	$55 \pm 5$	$8,67 \cdot 10^6$	$k = 8,67 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right)$
ЕЯК	$20,1 \pm 2$	$2,35 \cdot 10^0$	$k = 2,35 \cdot \exp\left(-\frac{20100}{RT}\right)$
ЕГК	$27 \pm 3$	$3,45 \cdot 10^1$	$k = 3,45 \cdot 10^1 \cdot \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right)$
ЕАК	$32 \pm 3$	$2,39 \cdot 10^2$	$k = 2,39 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{32000}{RT}\right)$
ЕСК	$54,5 \pm 1$	$1,53 \cdot 10^6$	$k = 1,53 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{54500}{RT}\right)$
ЕТФК	$36,5 \pm 7$	$3,88 \cdot 10^3$	$k = 3,88 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{36500}{RT}\right)$
ЕФК	$82 \pm 5$	$2,44 \cdot 10^{11}$	$k = 2,44 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{82000}{RT}\right)$
ЕБК	$74 \pm 3$	$3,53 \cdot 10^9$	$k = 3,53 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{74000}{RT}\right)$
П7-М	$54 \pm 4$	$4,89 \cdot 10^6$	$k = 4,89 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{54000}{RT}\right)$

Таким чином, результати кінетичних досліджень дозволяють прогнозувати підбір естерів дикарбонових кислот з метою скорочення або збільшення пролонгуючої дії естерів у залежності від їх будови та природи під час структуроутворення рідкоскляних композицій.

**2. Розглянуто процес модифікування натрієвого рідкого скла амінами.** Були обрані такі аміни аліфатичного та ароматичного ряду: триетилтетраамін (ТЕТА), гексаметилендіамін (ГМДА), анілін (АН), N,N'-диметиланілін (ДМАН). У процесі модифікації натрієвого рідкого скла триетилтетрааміном утворювалося два шари. Верхній шар (приблизно 1 – 5% від загальної маси) був сумішшю лугу, води і модифікатора, а нижній шар – власне модифіковане рідке скло.

Знайдено, що зміна в'язкісних властивостей рідкого скла, що модифікується вищезазначеними сполуками, залежить від умов модифікації, співвідношення амін : рідке скло та концентрації рідкого скла в композиції. Показано, що зростання умовної в'язкості (в подальшому в'язкість) натрієвого рідкого скла при введенні модифікатора відбувається дуже швидко. Вже через 10 хв. в'язкість модифікованого натрієвого рідкого скла зростає вдвічі, через 1 год. модифікації в'язкість становить 260 с. Через 2 год. модифікації в'язкість досягає максимального значення (рис. 5).

Вплив концентрації ТЕТА та густини рідкого скла на в'язкість модифікованого рідкого скла наведені на рис. 6,7.

Як видно з рис. 6, введення модифікатора у кількості 3% від сухого залишку рідкого скла збільшило в'язкість рідкого скла вдвічі, при введенні 5% в'язкість рідкого скла збільшилась у 6,5 разів. Подальше збільшення вмісту модифікатора вело до втрати текучості композиції. На рис. 7 наведена залежність в'язкості від густини натрієвого рідкого скла. В інтервалі густин 1280–1400  $\text{кг}/\text{м}^3$  в'язкість зростає мало. Це пов'язано із вмістом великої кількості води в композиції. Вода утворює асоціації із силанольними групами рідкого скла і амініними групами модифікатора, які заважають взаємодії останніх між собою. Подальше зростання густини рідкого скла приводить до помітного росту в'язкості композиції. Найбільше зростання в'язкості модифікованого натрієвого рідкого скла спостерігалось при густині вихідного рідкого скла 1470  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Аналогічні результати було одержано з рідким склом модифікованим ГМДА, АН та ДМАН. Таким чином, результати досліджень модифікування рідкого скла амінами показали, що всі аміни збільшують в'язкість рідкоскляних композицій, навіть у випадку з ДМАН, який не має рухомих атомів водню. Дослідження зміни в'язкісних властивостей під час розведення

рідкоскляних композицій водою при однаковому ступені показали, що в'язкість рідкого скла та продуктів його модифікування прямує до

однакових значень при розведенні розчину до 18 – 22% концентрації (рис. 8).

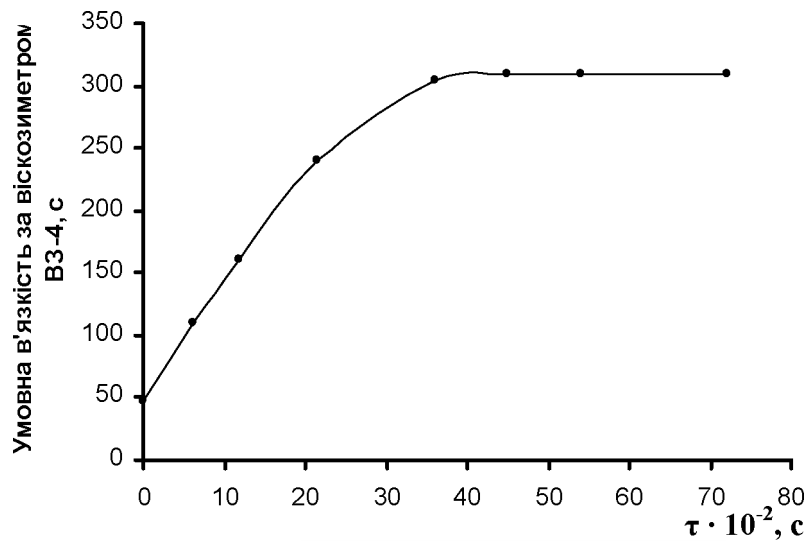


Рис. 5. Зміна в'язкости натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА, у часі (концентрація ТЕТА  $c=5\%$ ;  $T=363 \text{ K}$ ; густина натрієвого рідкого скла  $\rho=1470 \text{ кг/м}^3$ ).

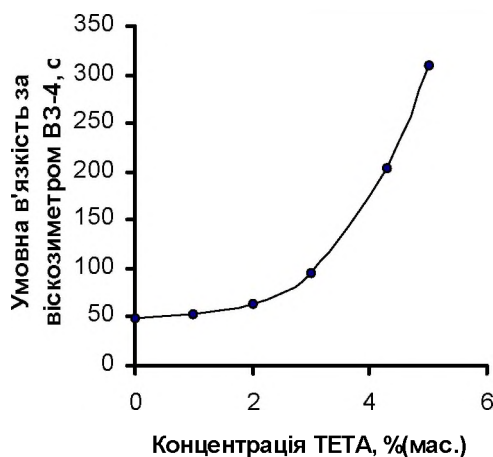


Рис. 6. Залежність в'язкости від вмісту модифікатора ТЕТА. Густина натрієвого рідкого скла  $\rho=1470 \text{ кг/м}^3$ ;  $T=363 \text{ K}$ ; час синтезу – 2 год.

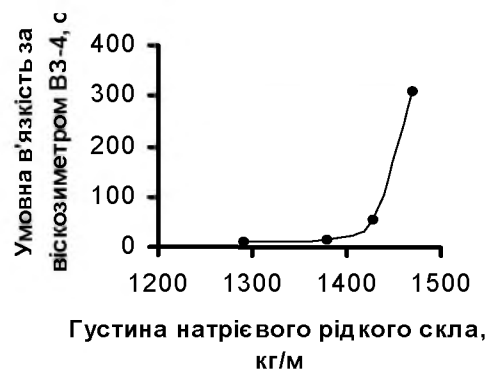


Рис. 7. Залежність в'язкости від густини натрієвого рідкого скла. Концентрація ТЕТА  $c=5\%$ ;  $T=363 \text{ K}$ ; час синтезу – 2 год.

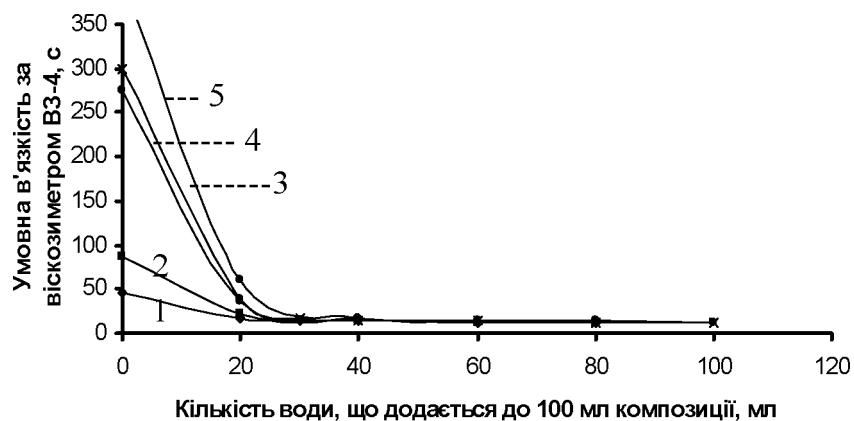


Рис. 8. Реологічні властивості натрієвого рідкого скла (НРС), модифікованого різними амінами при розчиненні водою: 1 – НРС; 2 – НРС, модифіковане ТЕТА (3%); 3 – НРС, модифіковане ТЕТА (5%); 4 – НРС, модифіковане ГМДА (10%); 5 – НРС, модифіковане АН (1%).

3. Для з'ясування причин, які зумовлюють модифікуючу дію, зняті ІЧ-спектри та спектри протонно-магнітного резонансу зразків модифікованого амінами натрієвого рідкого скла, а також проведено аналіз на вміст нітрогену. На рис. 9 та 10 показано ІЧ-спектри зразків натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (нижній та верхній шари), а на рис. 11 показано ІЧ-спектр зразка вихідного натрієвого рідкого скла.

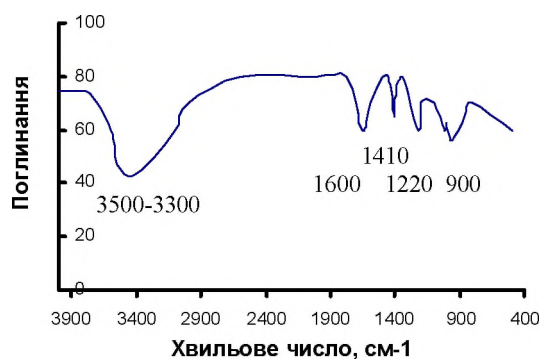


Рис. 9. ІЧ спектр натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (нижній шар).



Рис. 10. ІЧ спектр натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (верхній шар).

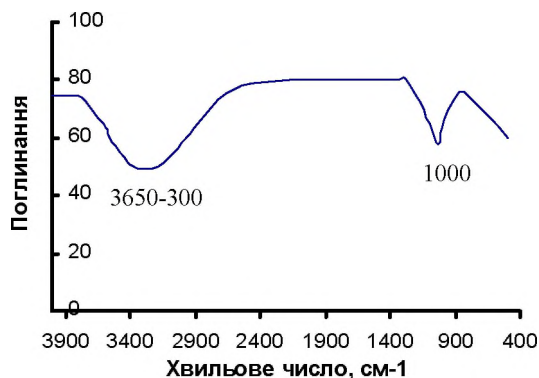


Рис. 11. ІЧ спектр натрієвого рідкого скла.

Аналіза наведених вище результатів показала, що спектри проб натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (нижній шар) (рис. 9), мають наступні смуги: в ділянці  $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  спостерігаються валентні коливання NH-груп,

характерні для первинних амінів. Частоти деформаційних коливань первинних амінів (NH-груп) лежать в ділянці  $1650\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ . Коливання зв'язку C-N-груп для аліфатичних амінів знаходяться в ділянці  $1220\text{--}1020\text{ см}^{-1}$  і в околі  $1410\text{ см}^{-1}$ . Інтенсивне поглинання в ділянці  $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$  характерне для коливань зв'язку Si-O. Спектри проб натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА (верхній шар) (рис. 10), мають наступні смуги: в ділянці  $1220\text{--}1020\text{ см}^{-1}$  і в околі  $1410\text{ см}^{-1}$ , де спостерігаються коливання зв'язку C-N-груп для аліфатичних амінів. У ділянці  $3650\text{--}3450\text{ см}^{-1}$  спостерігається широка смуга, яка характерна для OH-груп, що робить цю область недосяжною для виявлення валентних коливань NH-груп. Аналіза спектрів проб вихідного натрієвого рідкого скла (рис. 11) виявила інтенсивне поглинання в ділянці  $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , характерне для зв'язку Si-O і поглинання, що відноситься до коливань OH-груп (широка смуга в ділянці  $3650\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ ).

На підставі аналізу спектрів поглинання можна зробити висновок, що в результаті взаємодії натрієвого рідкого скла з ТЕТА не утворюються нові ковалентні зв'язки. Зростання в'язкості можливо пояснити тим, що утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки. На це вказує також падіння в'язкості модифікованого рідкого скла при розбавленні його водою та за присутністю нітрогену в системі у кількості 1,75%.

4. Розглянуто застосування органосилікатних композицій. Розроблено фасадний однопакувальний органосилікатний лакофарбовий матеріал на основі модифікованого амінами натрієвого рідкого скла. У результаті експериментальних досліджень відзначено, що покриття органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого ТЕТА має кращі фізико-механічні показники в порівнянні з покриттями на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого іншими амінами. Покриття на основі розробленої лакофарбової композиції мають високі фізико-механічні показники. Це пов'язано з наявністю в лакофарбовій композиції триетилентетраміну, молекули якого можуть орієнтуватися атомом нітрогену до гідроксильних груп кварцу та утворювати водневі зв'язки. Також триетилентетрамін прискорює окиснювальну полімеризацію каучукового латексу СКД-1С, який входить до складу композиції. Амін вбудовується до структури каучуку і, тим самим, ущільнює структуру лакофарбового покриття. Каучуковий латекс СКД-1С, що входить до складу органосилікатної композиції, утворює при окиснювальній полімеризації різні кисневмісні групи (карбоксильні, альдегідні, гідроксильні, епоксидні), які можуть реагувати як з триетилентетраміном, так і з поверхнею, що

фарбується, з утворенням ковалентних зв'язків. Покриття на основі таких композицій більш стійкі до процесів адсорбції та поглинання води.

Фізико-механічні показники покриттів фасадного органосилікатного лакофарбового матеріалу наведені у табл. 5.

Як видно з табл. 5, розроблений лакофарбовий матеріал має досить високі фізико-механічні показники: високу міцність плівки на вигин, твердість покриття, хорошу укривистість та водостійкість. Були проведені дослідження на довговічність покриттів розробленого лакофарбового матеріалу. Зразки покриттів досліджувались у кліматичній камері впродовж 50 циклів (кожний цикл тривав 8 год.). Результати цих досліджень вказують на високу довговічність покриттів. У порівнянні зі зразком силікатної фарби (ГОСТ 18958), що серійно впроваджена у промисловості, довговічність розробленого лакофарбового матеріалу вища на п'ять циклів.

В табл. 6 наведено деякі фізико-механічні показники покриттів силікатної фарби (ГОСТ 18958) (зразок 1) та отриманого органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого тріетилтетраміном (зразок 2). Для порівняння

властивостей лакофарбових композицій на основі натрієвого рідкого скла були одержані аналогічні композиції на основі калієвого рідкого скла (зразок 3). Як видно з табл. 6, розроблені лакофарбові композиції на основі натрієвого та калієвого рідкого скла мають приблизно однакові фізико-механічні показники покриттів, кращі ніж у зразка 1. Але, оскільки калієве рідке скло значно дорожче від свого натрієвого аналогу, то для подальшого промислового виробництва лакофарбового матеріалу доцільно застосовувати модифіковане натрієве рідке скло.

**5. Отриманий лакофарбовий матеріал** може бути використаний для фарбування фасадів будинків по бетону, тиньку, цеглі, а також внутрішньої обробки приміщень. Лакофарбовий матеріал добре наноситься на поверхню, яка фарбується пензлем, валиком, розприскувачем, швидко сохне, утворює однорідну, рівну матову плівку.

**6. На підставі проведених промислових випробувань** пропонується технологічна схема отримання однопакувального органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі модифікованого тріетилтетраміном натрієвого рідкого скла (рис. 12).

Таблиця 5

Фізико-механічні показники органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі НРС, модифікованого ТЕТА, і покриттів на його основі

Показник властивостей	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Зовнішній вигляд	однорідна маса без грудок та сторонніх включень			
Колір	білий	жовтий	зелений	блакитний
Умовна в'язкість за температури 293 К (віскозиметр ВЗ-4) (с)	15-20	15-20	15-20	15-20
Ступінь перетиру (мкм), не більше	80	80	80	80
Масова частка нелетких речовин (%)	60,1	60,0	56,8	57,1
Час висихання за 293±2 К та вологости повітря не більше 65% до ступеня 3 (хв.), не більше	60	60	60	60
Укривистість висушеної плівки (кг/м <sup>2</sup> ), не більше	0,210	0,210	0,200	0,200
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	3	3	3	3
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,36	0,36	0,38	0,35
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.), не менше	24	24	24	24

Таблиця 6

Фізико-механічні показники лакофарбових композицій

Показник властивостей	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Колір	білий		
Масова частка нелетких речовин (%)	50,0	60,1	60,8
Укривистість висушеної плівки (кг/м <sup>2</sup> ), не більше	0,400	0,210	0,207
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	20	3	3
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,50	0,36	0,34
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.)	10	не менше 24	не менше 24



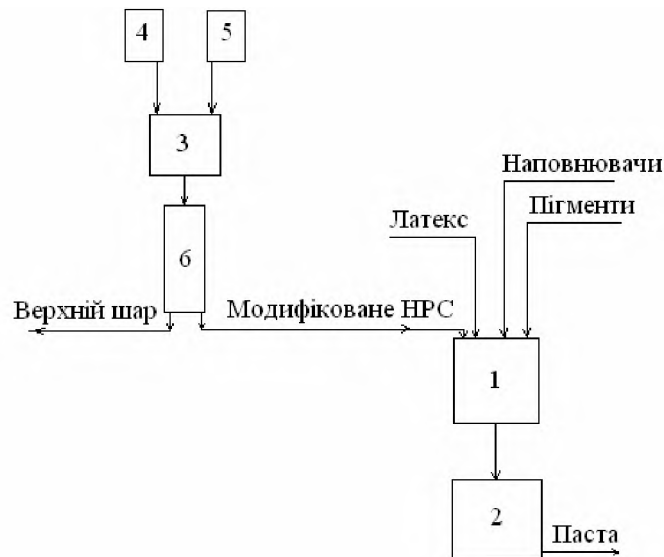


Рис. 12. Технологічна схема одержання однопакувальної органосилікатної фарби на основі модифікованого триетилтетраміном натрієвого рідкого скла: 1 – швидкохідний змішувач; 2 – кульовий млин; 3 – реактор для модифікування натрієвого рідкого скла; 4 – мірна ємність для подачі натрієвого рідкого скла; 5 – мірна ємність для подачі триетилтетраміну; 6 – відстійник для розшарування модифікованого натрієвого рідкого скла.

7. Досліджено вплив сполук, які містять естерні групи, на фізико-механічні властивості покриттів на основі органосилікатних фарб. У силікатний лакофарбовий матеріал на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами, додавали поліестерну смолу П-7М або біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти у кількості 5% від вмісту сухого залишку натрієвого рідкого скла. Процес тужавіння тривав 24 год. за температури 291–297 К. Результати дослідження показали, що при додаванні структуроутворювачів змінювались фізико-механічні показники покриттів (табл. 7 та 8).

При введенні структуроутворювачів П-7М і ЕМК спостерігалось збільшення водостійкості покриття, що є важливим показником лакофарбових матеріалів, які застосовуються для зовнішнього використання. При цьому спостерігалось незначне зменшення еластичності покриттів. Зменшення еластичності, що спостерігається не може якось вплинути на експлуатаційні властивості покриття на основі фасадних лакофарбових матеріалів. Таким чином, введення сполук, що містять естерні групи до лакофарбових силікатних композицій підвищує захисні властивості покриттів.

Таблиця 7

Фізико-механічні показники органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі НРС, до складу якої входить ЕМК, та покриттів на її основі

Показник властивостей	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Зовнішній вигляд	однорідна маса без грудок та сторонніх включень		
Колір	білий		
Масова частка нелетких речовин (%)	60,9	61,7	59,2
Укривистість висушеної плівки (кг/м <sup>2</sup> ), не більше	0,210	0,210	0,213
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	15	20	20
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,47	0,52	0,50
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.), не менше	48	30	15

У табл. 7:

- зразок 1 – органосилікатна фарба на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 2 – органосилікатна фарба на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 3 – органосилікатна фарба на основі НРС, модифікованого АН (1% від вмісту сухого залишку НРС).

Таблиця 8

Фізико-механічні показники органосилікатного лакофарбового матеріалу на основі НРС, до складу якої входить П-7М, та покриттів на її основі

Показник властивостей	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Зовнішній вигляд	однорідна маса без грудок та сторонніх включень		
Колір	білий		
Масова частка нелетких речовин (%)	61,3	62,2	59,7
Укривистість висушеної плівки (кг/м <sup>2</sup> ), не більше	0,210	0,210	0,213
Міцність плівки на вигин (мм), не більше	15	20	20
Твердість покриття за методом маятника (у.о.)	0,46	0,54	0,49
Стійкість плівки ЛФМ до статичної дії води за 293 К (год.), не менше	48	34	15

Зразки 1, 2, 3 відповідають зразкам, які наведені в табл. 7.

**8. Перевірена можливість** застосування розроблених зразків модифікованого натрієвого рідкого скла для приготування клейових композицій. Досліджено вплив концентрації модифікатора при різних кількостях структуроутворювача на фізико-механічні властивості клейових складів. Показано, що органосилікатні композиції на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном та гексаметилендіаміном, можуть бути застосовані у клейових складах. Як структуроутворювач було взято натрій гексафторосилікат, який широко використовують в силікатних композиціях та ЕМК і поліестерну

смоли П-7М. У табл. 9 наведені характеристики міцности клейового шва кращих клейових композицій.

У даних клейових композиціях, як отверджувач, можливо використовувати, як широко вживаний натрій гексафторосилікат, так і запропоновані нами ЕМК і поліестерну смоли П-7М. Розроблені клейові композиції можуть бути використані для склеювання паперу, картону, шкіри, скла, дерева, кераміки, порцеляни. Вони не вимагають особливої технології склеювання, високої температури, тиску та ін., легко наносяться на поверхні і мають малу тривалість склеювання.

Таблиця 9

Характеристика міцности клейових з'єднань для різних матеріалів

Матеріал	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5	Зразок 6
	Межа міцности при зсуві, МПа					
Деревина – деревина	3,95	3,75	4,00	3,75	4,12	3,57
Скло – скло	Через 24 год. руйнується при розриві не за місцем склеювання					
Папір – папір	Через 5 хв. після приклеювання папір руйнується по фактурі					
Деревина – тканина	Через 10 хв. після приклеювання тканина руйнується не за місцем склеювання					
Картон – картон	Через 10 хв. після приклеювання папір руйнується по фактурі					

У табл. 9:

- зразок 1 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить натрій гексафторосилікат (7% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 2 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить натрій гексафторосилікат (7% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 3 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить ЕМК (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 4 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить ЕМК (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 5 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ТЕТА (5% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить П-7М (5% від вмісту сухого залишку НРС);
- зразок 6 – клейова композиція на основі НРС, модифікованого ГМДА (10% від вмісту сухого залишку НРС), до складу якої входить П-7М (5% від вмісту сухого залишку НРС).

## Висновки

1. Наукові розробки та результати експериментальних досліджень автора дозволили вирішити конкретну прикладну задачу, а саме: розробити рецептуру та технологію одержання однопакувальних фасадних лакофарбових матеріалів на основі органосилікатних композицій.

2. Вивчено кінетику гідролізу ряду естерів карбонових кислот у середовищі рідкого скла, розраховано константи швидкості гідролізу та визначено енергію активації розглянутих реакцій. Показано, що швидкість гідролізу естерних груп досить висока навіть при низьких температурах, що дозволяє запропонувати ці сполуки як структуроутворювачі рідкоскляних композицій.

3. Досліджено вплив сполук, які містять естерні групи, на захисні властивості покриттів на основі розроблених фасадних фарб. Показано, що введення до рецептури органосилікатного лакофарбового матеріалу цих сполук, підвищують водостійкість покриттів.

4. У результаті вивчення процесу модифікації натрієвого рідкого скла різними амінами, дослідження реологічних властивостей та спектрального аналізу одержаних органосилікатних композицій, визначено, що процес модифікації відбувається без утворення ковалентних зв'язків.

5. Вивчено фізико-механічні властивості лакофарбових покриттів на основі розроблених органосилікатних композицій. Запропоновано розроблені лакофарбові матеріали для фарбування фасадів будинків по тиньку, цеглі та бетону та внутрішній обробці приміщень.

6. На основі розроблених зразків натрієвого рідкого скла, модифікованого амінами, одержані клеєві композиції з високими фізико-механічними властивостями, які застосовували для склеювання паперу, картону, деревини, скла, порцеляни, кераміки.

7. Результати виконаних експериментальних досліджень по застосуванню розробленого композиційного лакофарбового матеріалу на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном, підтверджені під час випуску дослідної партії фасадного

органосилікатного лакофарбового матеріалу. Фасадний органосилікатний лакофарбовий матеріал пройшов повний цикл експлуатаційних випробувань на ТОВ «Дніпропромрезерв». Покриття на основі розробленого лакофарбового матеріалу мали високі фізико-механічні показники.

## Наукова новизна роботи

1. Розроблені нові лакофарбові композиційні матеріали та клейові композиції на основі модифікованого натрієвого рідкого скла.

2. Вперше була досліджена кінетика гідролізу естерів дикарбонових кислот аліфатичного і ароматичного ряду в середовищі рідкого скла, при цьому доведено, що швидкість гідролізу досить велика, що обумовлюється низьким значенням енергії активації фізико-хімічних процесів.

3. Вперше використаний як модифікатор рідкого скла триетилентетрамін.

## Практичне значення одержаних результатів

1. Дослідження кінетичних закономірностей реакції гідролізу естерів дикарбонових кислот аліфатичного та ароматичного ряду в середовищі рідкого скла показали на можливість використання сполук з естерними групами як отверджувачів рідкоскляних композицій, які можна зарахувати до групи структуроутворювачів на основі органічних та мінеральних кислот. Процес структуроутворення рідкого скла такими сполуками розтягнутий у часі, що технологічно має ряд переваг з точки зору життєздатності композицій.

2. Розроблена технологія одержання однопакувальної органосилікатної лакофарбової композиції на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном.

3. Результати роботи впроваджені у виробництво у вигляді технології отримання фасадних органосилікатних лакофарбових матеріалів на основі натрієвого рідкого скла, модифікованого триетилентетраміном.

## Література

1. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Белкина С.Д., Кудюкова Г.П., Часнык О.Ф., Рымар Т.Э.** Кинетика гидролиза сложноэфирных групп полиэфирной смолы в присутствии жидкого стекла // Пластические массы. – 2003. - №10. – С. 38 – 40.
2. **Королькова Н.С.** Фасадні органосилікатні фарби на основі модифікованого натрієвого рідкого скла // Хімічна промисловість України. – 2004. - №3. – С. 3 – 5.
3. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В., Кудюкова Г.П.** Модифицирование жидких стекол аминами и изучение их свойств // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - № 3. – С. 109 – 111.
4. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Кудюкова Г.П.** Кинетика гидролиза сложноэфирных групп полного эфира малеиновой кислоты и этиленгликоля в присутствии жидкого стекла // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - № 4. – С. 113 – 116.

5. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В., Часник О.Ф.** Исследование процесса модификации натриевого жидкого стекла триэтилтетраамином // Вестник национального технического университета «ХПИ». – 2004. - № 32. – С. 147 – 151.
6. **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.
7. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Ржецкий Е.А.** Взаимодействие компонентов органосиликатного материала с окрашиваемой поверхностью // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. - № 2 (44).
8. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Толоч Е.А., Клименко Д.В., Мякухина В.Т.** Модификация жидкого стекла аминами и композиционные материалы на его основе // Материалы двадцать второй ежегодной международной научно-практической конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Славполикком), 1-5 июня 2002 года, Ялта. – 2002. – С. 57.
9. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Рымар Т.Э., Часник О.Ф., Белкина С.Д.** Кинетика гидролиза сложноэфирных групп в присутствии жидкого стекла // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції “Динаміка наукових досліджень”, 28 жовтня – 4 листопада 2002 року, Дніпропетровськ – Дніпродзержинськ – Харків, Т.16. – Хімія. Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – С. 27 – 29.
10. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Полякова Е.А., Кудюкова Г.П., Белкина С.Д.** Модификация жидкого стекла триэтилтетраамином // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Наука і освіта 2003” 20 – 24 січня 2003 року, Дніпропетровськ – Львів, Т.16 – Хімія та хімічні технології. Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 7.
11. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Белкина С.Д., Толоч Е.А.** Фасадные краски на основе органосиликатных композиций // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Захист від корозії і моніторинг залишкового ресурсу промислових будівель, споруд та інженерних мереж”, 9 – 12 червня 2003 р., Донецьк: УАМК, 2003. – С. 278 – 280.
12. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В., Гак В.С.** Модификация натриевого жидкого стекла гексаметилендиамином // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Україна наукова 2003”, 16 – 20 червня 2003 року, Дніпропетровськ – Одеса – Львів, Т.14. – Хімія та хімічні технології. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 13 – 14.
13. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Гак В.С.** Анилин как активная добавка – регулятор свойств жидкостекольных композиций // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції “Україна наукова 2003”, 16 – 20 червня 2003 року, Дніпропетровськ – Одеса – Львів, Т.14. – Хімія та хімічні технології. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 12.
14. **Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Семененко С.В.** Свойства жидких стекол, модифицированных аминами // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції “Динаміка наукових досліджень 2003”, 20 – 27 жовтня 2003 року, Дніпропетровськ – Чернівці - Рубіжне. Том 17. Хімія та хімічні технології. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2003. – С. 13.
15. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Гак В.С.** Клеевые композиции на основе натриевого жидкого стекла, модифицированного аминами // Материалы Двадцать пятой Юбилейной международной конференции и выставки «Композиционные материалы в промышленности» 30 мая – 3 июня 2005 г., г. Ялта, Крым, 2005. – С. 229 – 230.
16. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Ржецкий Е.А.** Отвердители для лакокрасочных композиций на основе жидких стекол // Матеріали другої міжнародної науково-практичної конференції “Розвиток наукових досліджень 2006”, м. Полтава, 27 – 29 листопада 2006 року.: - Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2006. – Т. 5.– С. 85 – 86.
17. **Шолух Н.Е., Кудюков Ю.П., Ржецкий Е.А.** Устойчивость к воздействию воды покрытий на основе органосиликатных красок // Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції “Наукові дослідження – теорія та експеримент 2008”, м. Полтава, 19 – 21 травня 2008 року.: - Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т. 9.– С. 101-102.
18. **Пат. 20031213402 UA, 7 C09D101/00, Однокомпонентна органосилікатна фарба.** Кудюков Ю.П., Королькова Н.Е., Толоч О.Я., Шапран Є.М., Мазніченко В.Г. №70901; Заявл. 31.12.2003; Опубл. 15.10.2004, Бюл. № 10. – 2 с.

*Шолух Н.Е.* – асистент катедри технології високомолекулярних сполук Інституту хемічних технологій.

**Рецензент**

*Сіренко Г.О.* – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.