

*О.Б. Скородумова, д.т.н., доцент, НУГЗУ,  
Е.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУГЗУ,  
А.Ю. Лозовской, аспирант, УИПА*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ $\text{SiO}_2$**

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

Представлены результаты исследования процессов термодеструкции органо-неорганических гелей системы метилтриэтоксисилан-тетраэтоксисилан. Разработанные композиции могут быть использованы для получения защитного огнестойкого покрытия наружного слоя костюма пожарного.

**Ключевые слова:** тетраэтоксисилан, метилтриэтоксисилан, термоокислительная деструкция, защитные огнестойкие покрытия.

**Постановка проблемы.** Защитная одежда пожарных содержит, в основном, 4 слоя: наружный (огнезащитный, из полиарамидного материала), промежуточные (теплоизоляционный и гидроизоляционный) и внутренний (водонепроницаемый). Основной проблемой остается недостаточная степень гидрофобности поверхностного слоя защитной одежды, что приводит к повышению веса одежды при загрязнении, а также повышает опасность ее загорания при нахождении пожарного в зоне очага возгорания. В связи с этим создание огнезащитных пропиточных композиций для защитных костюмов пожарных является актуальным направлением исследований. Такие покрытия должны обладать высокой адгезией к наружному слою защитного костюма, эластичностью, огнестойкостью и высокими физико-механическими свойствами.

**Анализ последних достижений и публикаций.** Известно, что пропитка наружного слоя из полиарамидных волокон раствором полимера на основе фторорганических или силиконовых соединений повышает грязе-, водо- и маслостойкость защитного костюма, однако эти соединения содержат в своем составе вредные вещества, выделяющиеся при температуре возгорания.

Кремнеземистые покрытия выдерживают высокие температуры, не воспламеняясь и не выделяя вредных веществ [1,2], однако не обладают эластичностью, а прочность их сцепления с материалом основы зависит от величины усадки при длительном нагреве.

Кремнийорганические покрытия характеризуются высокой адгезией к различным поверхностям (металлическим, керамическим, стеклянным, деревянным и т.д.), однако их усадка при термообработке зависит от состава.

В этой связи представляется целесообразным исследовать возможность применения кремнийорганических зольей  $\text{SiO}_2$  в качестве покрытий по наружному слою защитного костюма пожарного.

**Постановка задачи и ее решение.** Проведенные ранее исследования позволили установить, что рН среды, вид катализатора гидролиза и кинетические параметры проведения реакций гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана играют определяющую роль в формировании фазового состава порошков и композиций на их основе и их физико-механических свойств [3].

Известно, что гидролиз кремнийорганических соединений в кислой среде при стехиометрическом количестве воды сопровождается образованием промежуточного шестичленного циклического активного комплекса, включающего ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . При этом скорость поликонденсации значительно превышает скорость гидролиза ТЭОС, поэтому образующиеся гели представляют собой жесткий пространственный каркас из глобул  $\text{SiO}_2$  с различной степенью поликонденсации и, как следствие, с различным содержанием воды и спирта во внутриглобульном пространстве в виде клатратов [4]. Термообработка кислых гелей приводит к потере до 80 % массы, что делает невозможным их использование в качестве защитных покрытий.

Создание условий для протекания гидролиза с максимально возможной скоростью при одновременном замедлении реакции поликонденсации (например, использование органического растворителя) способствует повышению однородности геля и получению порошка высокой дисперсности после термообработки. Присутствие органических растворителей в реакции гидролиза тетраэтоксисилана обеспечивает получение эластичных гелевых покрытий и волокнистых порошков [4-5]. Наименьшими потерями массы при термообработке характеризовались гели, полученные с использованием в качестве растворителя этанола: при нагреве до  $1000^\circ\text{C}$  общие потери массы составили 6,9%. Основным недостатком таких покрытий являлся высокий процент отскока покрытия после термообработки.

Алкилэтоксисиланы за счет присутствия в их структуре алкильных групп значительно повышают скорость гидролиза тетраэтоксисилана. Коагуляция в процессе поликонденсации в таких золях наблюдается при переходе из кислой области рН в щелочную с помощью слабого раствора щелочного коагулятора ( $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Считают [6], что катион щелочного металла или аммония взаимодействует с циклом органосилоксанового олигомера с образованием комплекса с активным центром  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{NH}^{4+}$ , который затем распадается с разрывом цикла, благодаря ослаблению силоксановой связи, и взаимодействует со следующим циклом. Таким образом, происходят рост цепи молекулы и ее разветвление.

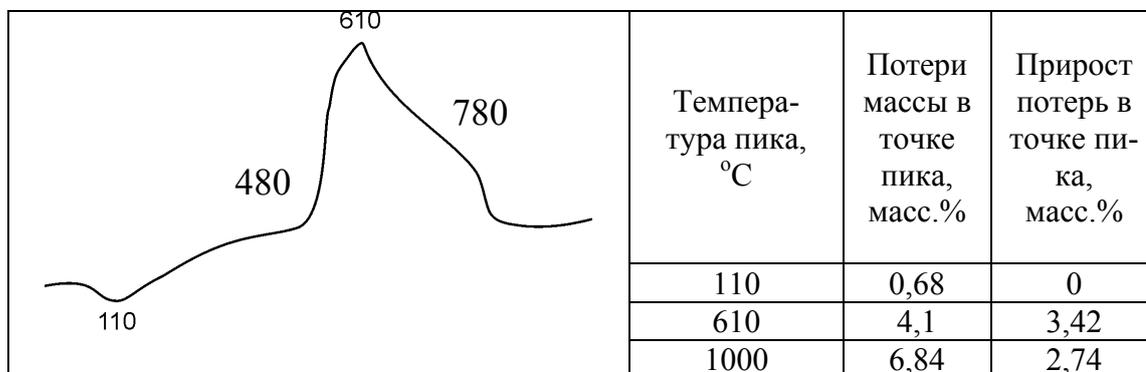
Органо-неорганические покрытия на основе таких гелей отличаются высокой адгезией к стеклянной и полимерной поверхности. Однако остаются не выясненными процессы термодеструкции и фазообразования в исследуемых золь-гель композициях при длительном нагреве, а также влияние технологических параметров получения композиций на фазовый состав после их термообработки.

Задача исследований – изучить влияние технологических параметров получения органо-неорганических золь-гелей SiO<sub>2</sub> на процессы термодеструкции и фазообразования покрытий на их основе.

Для исследований использовали гибридные золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метилтриэтоксисилана (МТЭОС), полученные в присутствии органических растворителей в условиях переменного рН. Коагуляцию гидролизата осуществляли изменением рН среды с помощью раствора NaOH или водного раствора аммиака. После созревания геля в течение 0,5 – 10 часов, его отмывали водой, фильтровали и термообработывали.

Полученные гели и порошки из них исследовали с помощью дифференциально-термического (дериватограф ОД-103, скорость подъема температуры в воздушной среде 13 °С/мин), рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М, CuKα-излучение) методов анализа, а также инфракрасной спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27).

На рис. 1 представлена термограмма экспериментального гибридного покрытия. Слабо выраженный эндотермический эффект при 110 °С сопровождается дегидроксилированием геля с незначительной потерей массы (0,68%), что согласуется со сведениями [7] о механизме полимеризации в кремнийорганических гелях в щелочной среде: рост цепи Si-O-Si и ее разветвление происходит без образования клатратов, таким образом, образовавшийся в процессе гидролиза спирт и вода могут свободно удаляться из реакционной смеси.



**Рис. 1. Обработка данных дифференциально-термического анализа экспериментального покрытия**

Таким образом, незначительные потери массы при 110 °С связаны с удалением остаточных количеств продуктов гидролиза метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана, что подтверждается инфракрасной спектроскопией. При повышении температуры термообработки до 600-610 °С ярко выраженный экзотермический эффект термоокислительной деструкции геля сопровождается дополнительной потерей 3,42% массы геля. Учитывая, что этот процесс протекает в достаточно широком температурном интервале (480 – 780 °С) заметных повреждений покрытия не наблюдается. Следует учитывать, что именно в интервале указанных температур начинается перестройка кремнекислородного каркаса геля с образованием криптокристаллической фазы кристобалита (рис.2), которое проходит с незначительным увеличением объема, тем самым снижая напряжения, возникшие при термоокислительной деструкции в покрытии.

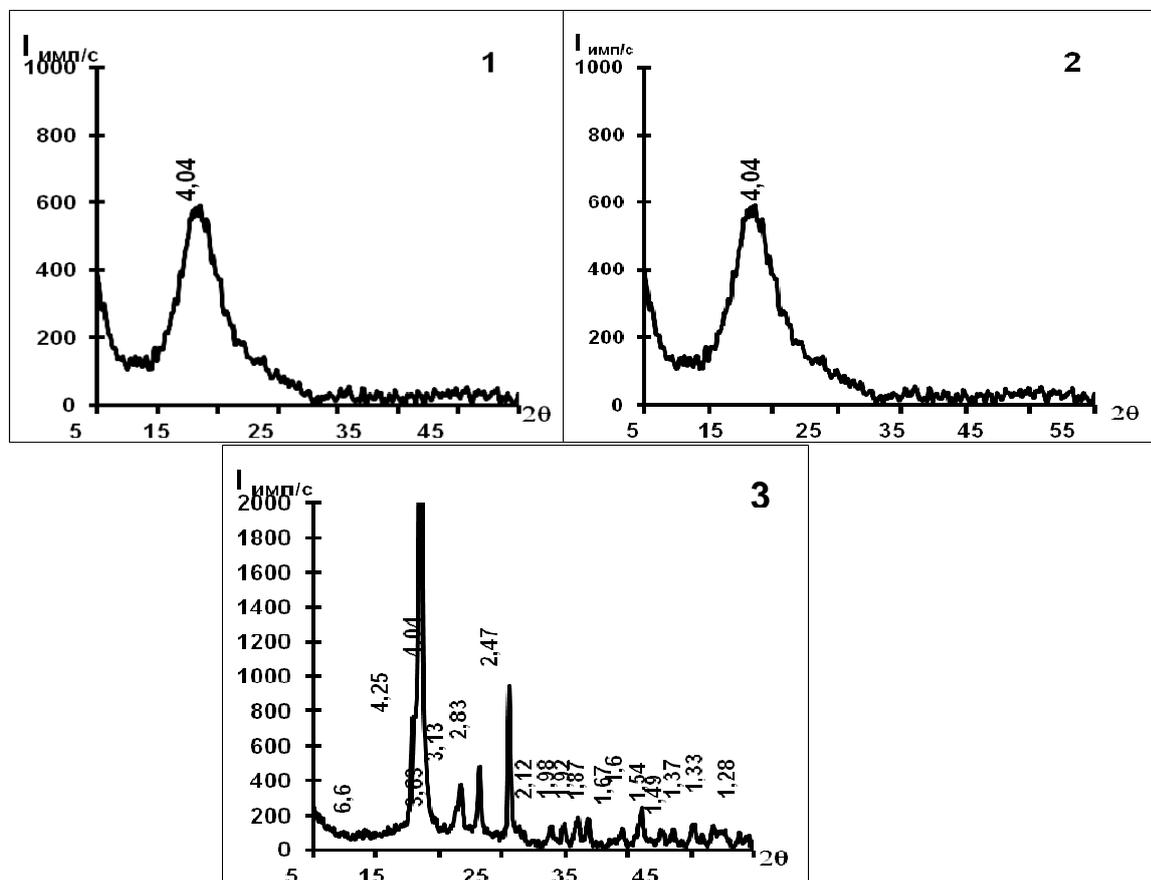


Рис. 2. Кристаллизация кристобалита из органо-неорганических гелей при термообработке, °С: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900

**Выводы.** Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что органо-неорганические золи  $\text{SiO}_2$  возможно использовать в качестве пропиточных растворов для защиты поверхностного слоя костюмов пожарных от возгорания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sakka S. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fiber and films / S. Sakka, K. Kamiya // J. Non-Cryst. Solids. – 1982. – 48. – N1. – P. 31-46.

2. Каничи К. Получение оксидных стекол из алкоколятов металлов методом золь-гель. Исследование силоксановых полимеров, получаемых при гидролизе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  / К. Каничи, Й. Тошинобу, С. Сумио // J. Ceram. Soc. Jap., 1984. – 92. – N5. – P. 241-247.

3. Скородумова О.Б.. Кристаллизация  $\text{SiO}_2$  из гелей на основе этилсиликата / О.Б.Скородумова, Г.Д. Семченко, Я.Н.Гончаренко // Стекло и керамика. – 2001. – №1. – С. 30-32.

4. Скородумова О.Б. Термическое превращение этилсиликатных гелей в технологии кремнеземистых наполнителей стоматологических пластмасс / О.Б. Скородумова, Я.Н. Гончаренко, Л.В. Руденко // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков, 2000. – Вып.123. – С. 81-84.

5. Скородумова О.Б. Исследование процессов термодеструкции волокнообразующих золь-гелей этилсиликата методом ДТА / О.Б. Скородумова, И.Е. Кухарева, И.В. Шуба // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №6. – С. 148-150.

6. Слинякова И.Б. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение / И.Б. Слинякова, Т.И. Денисова. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192с.

7. Скородумова О.Б. Исследование гибридных органо-неорганических золь-гелей  $\text{SiO}_2$  – прекурсоров композиционных биокерамических материалов / О.Б. Скородумова, Я.Н. Гончаренко Т.Б. Гонтар, И.В.Шуба // Сб.научных трудов «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков: Каравелла. – 2010. – №110. – С. 307-312.

О.Б. Скородумова, Є.В. Тарахно, А.Ю. Лозівський

### **Дослідження процесів термодеструкції органо-неорганічних гелів $\text{SiO}_2$**

Представлені результати дослідження процесів термодеструкції органо-неорганічних гелів системи метилтріетоксісилан-тетраетоксісилан. Розроблені композиції можуть бути використані для отримання захисного вогнестійкого покриття зовнішнього шару костюма пожежного.

**Ключові слова:** тетраетоксісилан, метилтріетоксісилан, термоокислювальна деструкція, захисні вогнестійкі покриття.

O.B. Skorodumova, Ye.V. Tarakhno, A.Yu. Lozivskyi

### **Study of organic-inorganic gels $\text{SiO}_2$ thermal destruction**

The results of the study of organic-inorganic gels system methyltriethoxysilane-tetraethoxysilane thermal destruction have been presented. It is developed the compositions that can be used to produce a protective outer layer of flame-retardant coating firefighters suit.

**Keywords:** tetraethoxysilane, metiltrietoksisisan, thermal and oxidative degradation, fire-resistant protective coating.