

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЗМА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ГИБРИДНЫХ ЗОЛЯХ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА НА ЭЛАСТИЧНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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

Представлены результаты исследования механизма гелеобразования в органо-неорганических золях системы метилтриэтоксисилан-тетраэтоксисилан, а также его влияние на получение эластичных гидрофобизированных покрытий. Установлен оптимальный состав гибридного золь-прекурсора защитного огнестойкого покрытия наружного слоя костюма пожарного.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан, метилтриэтоксисилан, термоокислительная деструкция, механизм гелеобразования, эластичность, защитные огнестойкие покрытия.

Постановка проблемы. Покрытия по защитным костюмам пожарных должны отвечать следующим требованиям: 1) гидрофобизировать поверхность костюма для снижения загрязнения и предотвращения его загорания при нахождении пожарного в зоне возгорания; 2) обладать адгезией к наружному слою костюма пожарного; 3) быть эластичным и не образовывать трещин вследствие развития напряжений и деформаций при эксплуатации костюма.

Комплексу перечисленных требований отвечают кремнийорганические гибридные золи на основе тетраэтоксисилана, свойства которых зависят от условий проведения гидролиза и поликонденсации исходных реагентов. Заданные свойства защитного покрытия формируются еще на стадии гидролиза кремнийорганических реагентов, однако управлять этим процессом достаточно трудно, так как процессы гидролиза и поликонденсации протекают последовательно и параллельно. Учитывая, что кинетические параметры проведения основных процессов значительно влияют на фазовый состав и свойства покрытий после термообработки, исследования, направленные на изучение механизма гелеобразования в гибридных золях и выявление определяющих кинетических параметров золь-гель перехода являются актуальными.

Анализ последних достижений и публикаций. Покрытия на основе кремнийорганических соединений широко используются в раз-

личных отраслях промышленности (защитные и упрочняющие покрытия для автомобильных стекол, антибликовые покрытия для очков, антигрибковые покрытия для днищ кораблей, гемосовместимые покрытия для хирургии и т.д).

В технической литературе имеется достаточно сведений о влиянии технологии приготовления золь тетраэтоксисилана на свойства покрытий на его основе [1, 2]. Пленкообразующими свойствами обладают кремнийорганические золи, полученные гидролизом в присутствии органических растворителей. Это объясняется тем, что кремнийорганические компоненты и вода являются несмешивающимися жидкостями и имеют поверхность раздела. Их растворение в органическом растворителе значительно повышает поверхность реакции гидролиза. При этом скорость гидролиза превышает скорость поликонденсации продуктов гидролиза, что снижает вероятность образования сетчатых полимеров и повышает эластичность покрытия [3].

Известно, что алкилалкосисилоксаны активно гидролизуются в водно-спиртовой смеси за счет наличия в их структуре углеводородных заместителей. Алкоксисилоксаны гидролизуются медленно, ступенчато, поэтому имеет место инициация реакции поликонденсации, особенно в присутствии кислотных катализаторов, приводящая к образованию сетчатых структур, содержащих клатраты воды, спирта и кислотного катализатора [4, 5].

Принимая во внимание первые результаты, полученные при исследовании гибридных гелей системы тетраэтоксисилан – метилтриэтоксисилан [6], представляется целесообразным изучить влияние механизма гелеобразования в гибридных золях на формирование пленкообразующих свойств и эластичность покрытий по защитным костюмам пожарных.

Постановка задачи и ее решение. Задача исследований – определение зависимости эластичности покрытий по костюмам пожарных от механизма гелеобразования в гибридных золях системы тетраэтоксисилан – метилтриэтоксисилан.

Для исследований использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) и метилтриэтоксисилан (МТЭОС) марки о.с.ч. В качестве катализатора гидролиза кремнийорганических соединений при соотношении МТЭОС/ТЭОС = 1/1 – 4/1 использовали концентрированную соляную кислоту. Переход в щелочную область гидролиза и коагуляцию осуществляли с помощью раствора NaOH. Гидролиз ТЭОС протекает в течение 30-35 мин. Наличие в структуре МТЭОС метильной группы значительно ускоряет гидролиз этоксильных групп: начало реакции, сопровождаемое резким увеличением температуры, фиксируется уже через 10-15 сек после начала перемешивания исходных компонентов, а общее время гидролиза составляет 10 мин. Продолжительность гидролиза

смеси кремнийорганических компонентов при различном их соотношении не изменялась и составляла 15 мин. В связи с этим возникает вопрос, каким образом влияет присутствие в смеси МТЭОС на скорость прохождения гидролиза и характер гелеобразования. Наиболее подробный ответ на поставленный дает инфракрасная спектроскопия, поэтому экспериментальные гели изучали с применением инфракрасного Фурье спектрометра Tensor 27.

При протекании параллельно-последовательных процессов гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана полупродукты этих реакций также активно конденсируются. Скорость гидролиза чистого ТЭОС значительно ниже скорости процесса поликонденсации продуктов и полупродуктов гидролиза. Известно, что наиболее эффективным катализатором гидролиза ТЭОС являются сильные кислоты. Однако в присутствии кислотного катализатора также значительно активизируется процесс поликонденсации, поэтому частично гидролизованные молекулы ТЭОС образуют полиэтоксисилоксаны.

Следует также принимать во внимание параллельно протекающие процессы поликонденсации полностью гидролизованных (благодаря влиянию CH_3 -групп) молекул МТЭОС, которые конденсируются с образованием полиметилкремниевой кислоты. Таким образом, совместный гидролиз смеси МТЭОС и ТЭОС приводит к образованию гибридного, крайне неоднородного по объему, геля.

С увеличением содержания МТЭОС в исследуемых гелях, полученных при рН коагуляции 9, наблюдается резкое снижение интенсивности полосы при 1050 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи Si-O. На ИК-спектрах эта полоса становится более широкой, что свидетельствует об образовании не только сетчатых полисилоксанов, но и линейных.

Интенсивность полосы при 1050 см^{-1} на ИК-спектрах гелей, полученных коагуляцией при рН 11, несколько выше, чем у гелей, полученных при рН 9, что свидетельствует о более высокой степени поликонденсации. Интенсивность характеристических полос поглощения колебания связей SiOH (920 см^{-1}), C-H в группе CH_3 (1273 см^{-1}), Si-OC₂H₅ (1550 см^{-1}) изменяется незначительно.

Установлено, что при соотношении МТЭОС/ТЭОС=2/1 интенсивность всех рассматриваемых полос поглощения заметно выше, чем при других соотношениях. При этом соотношении исходных компонентов на интенсивность характеристических полос поглощения оказывает влияние не только рН, но и время коагуляции (рис. 1).

Как видно из рисунка, наивысшая степень поликонденсации (т.е. количество образующихся связей Si-O) наблюдается при рН коагуляции 11, проведенной через 0,5 ч. после завершения стадии гидролиза. Однако полученные порошки геля были абсолютно гидрофобны, содержали большое количество агрегатов, а преобладающий размер частиц порошка был вдвое выше, чем в порошках, полученных при рН 9.

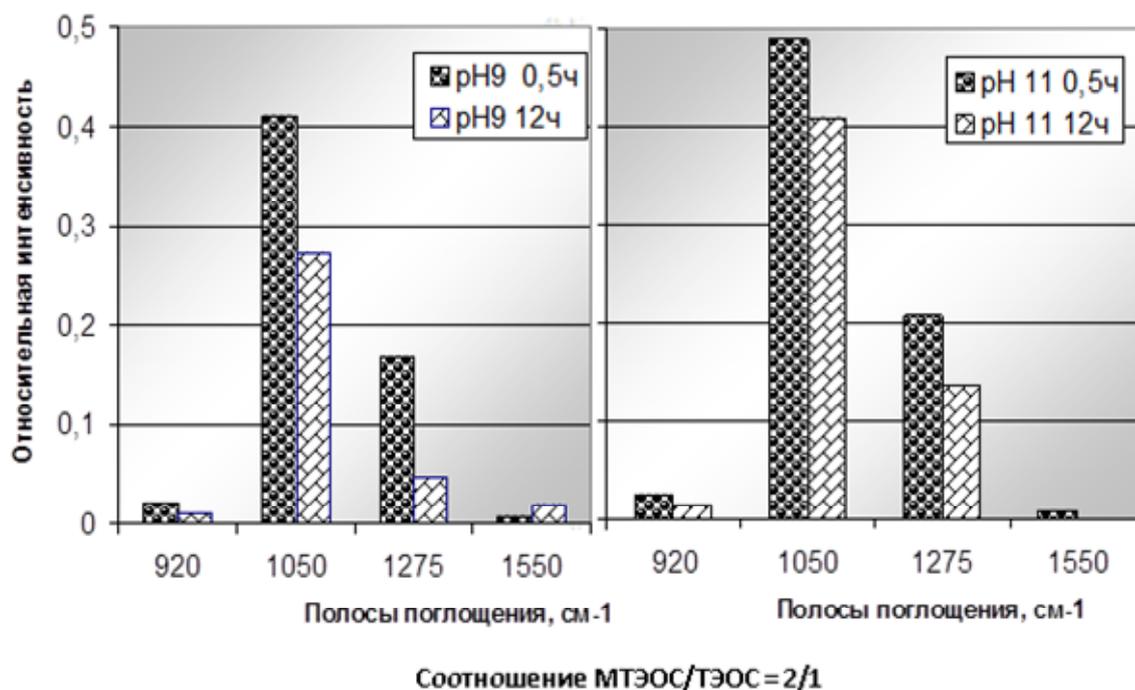


Рис. 1. Влияние pH коагуляции гибридного золя на интенсивность характеристических полос поглощения гибридного геля

В связи с этим для получения более подробной информации о процессах, протекающих при золь-гель переходе в исследуемых золях рассчитывали отношение интенсивностей характеристических полос поглощения колебания связей Si-O, Si-OH, C-H (CH₃), Si-OC₂H₅ как косвенные характеристики (рис. 2):

- а) степени завершенности гидролиза ($I_{\text{SiOH}}/I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$);
- б) содержания полиэтоксисилоксанов в сетчатой структуре геля ($I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}/I_{\text{Si-O}}$);
- в) распределения гидрофобизирующих групп на поверхности глобул геля, покрытых силанольными группами ($I_{\text{CH}_3}/I_{\text{Si-OH}}$);
- г) распределения гидрофобизирующих групп в структуре кремнекислородного каркаса геля ($I_{\text{CH}_3}/I_{\text{SiO}}$).

Кривая изменения отношения интенсивностей полос $I_{\text{SiOH}}/I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$ имеет перегиб в области МТЭОС/ТЭОС = 2/1 – 3/1 (pH9), что согласуется с минимумом в этой области на кривой $I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}/I_{\text{Si-O}}$ (рис. 3, а). По-видимому, при повышении содержания МТЭОС в исходной смеси реакция поликонденсации полностью гидролизованного МТЭОС опережает реакцию гидролиза ТЭОС и инициирует совместную поликонденсацию полупродуктов гидролиза ТЭОС и олигомеров низкой молекулярной массы, полученных из МТЭОС. В результате такого процесса часть этоксильных групп встраивается в силоксановый каркас, что на ИК-спектрах сопровождается повышением интенсивности полосы, соответствующей колебаниям связи Si-OC₂H₅ в полиэтоксисилоксанах (рис. 3, б).

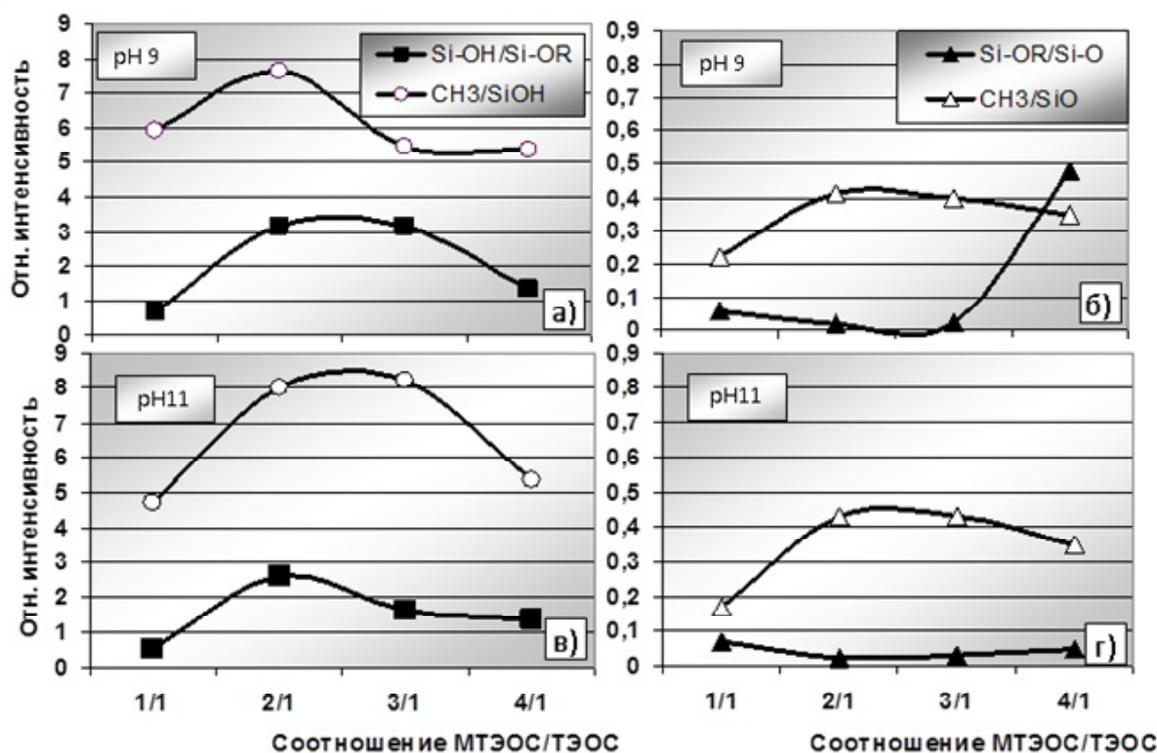


Рис. 2. Изменение соотношения функциональных групп в гибридных гелях в зависимости от содержания МТЭОС

Группы CH_3 достаточно равномерно распределены на поверхности глобул геля, поэтому кривая $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{SiO}}$ в интервале $\text{MTЭОС}/\text{TЭОС} = 2/1 - 4/1$, изменяется незначительно (рис.3,б). Однако соотношение групп CH_3 и Si-OH заметно изменяется при увеличении соотношения $\text{MTЭОС}/\text{TЭОС}$ до $3/1 - 4/1$ (рис. 3, а), что, по-видимому, связано с активной конденсацией поверхностных силанольных групп, приводящей к образованию агрегатов.

При более жестких условиях коагуляции (pH 11) описанные процессы идут значительно быстрее, что приводит к получению крайне неоднородного порошка гибридного геля.

Выводы. Исследовано влияние механизма гелеобразования в гибридных системах МТЭОС-ТЭОС на получение эластичных покрытий по костюмам пожарных. Установлен оптимальный состав гелевых эластичных покрытий.

Показано, что увеличение содержания МТЭОС в смеси приводит к потере эластичности покрытия за счет активизации совместной поликонденсации продуктов и полупродуктов гидролиза МТЭОС и ТЭОС и, как следствие, образованию клатратов в структуре геля и объединению глобул геля в крупные агрегаты.

Установлены оптимальные технологические параметры получения эластичных гидрофобизированных покрытий по костюмам пожарных: коагуляцию готового гидролизата при соотношении $\text{MTЭОС}/\text{TЭОС} = 2/1$ необходимо осуществлять при pH 9 через 0,5ч. после приготовления золя.

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.Kamija // J. Non-Cryst. Solids. – 1982. – 48. – N1. – P. 31-46.

2. Слиякова И.Б. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение [Текст] / И.Б. Слиякова, Т.И. Денисова – Киев: Наукова думка, 1988. – 192с.

3. Скородумова О.Б. Кристаллизация SiO_2 из гелей на основе этилсиликата [Текст] / О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко, Я.Н. Гончаренко // Стекло и керамика. – 2001. – №1. – С30-32.

4. Расторгуев Ю.И. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана / Ю.И. Расторгуев, Г.Ф. Сметанина, А.И. Кузнецов // Ж. прикл. химии. – 1988. – 99. – № 2-3. – С.1424-1426.

5. Скородумова О.Б. Исследование гибридных органо-неорганических зольей SiO_2 – прекурсоров композиционных биокерамических материалов [Текст] / 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.

6. Скородумова О.Б. Исследование механизма гелеобразования в гибридных гелях кремнезема с пониженной склонностью к агрегированию [Текст] / О.Б. Скородумова, А.Ю. Лозовской, Е.В. Тарахно, Т.Б. Гонтар // Вестник НТУ «ХПИ», 2014. – №60 (1102). – С.14-19.

О.Б. Скородумова, А.Ю. Лозовський, О.В. Тарахно, Я.М. Гончаренко

Дослідження впливу механізму гелеутворення у гібридних золях тетраетоксисилану на еластичність захисних покриттів

Представлені результати дослідження механізму гелеутворення в органо-неорганічних золях системи метилтриетоксисилан-тетраетоксисилан, а також його вплив на отримання еластичних гідрофобізованих покриттів. Встановлено оптимальний склад гібридного золю-прекурсора захисного вогнестійкого покриття зовнішнього шару костюма пожежника.

Ключові слова: тетраетоксисилан, метилтриетоксисилан, термоокислювальна деструкція, механізм гелеутворення, еластичність, захисні вогнестійкі покриття.

O.B. Skorodumova, E.V. Tarahno, A.Y. Lozovskoj, Ya.N. Goncharenko

Study of the mechanism of gel formation in hybrid sols of tetraethoxysilane on the elastics of protecting coatings

The results of studies on the mechanism of gelation in organic-inorganic sols of methyltriethoxysilane, tetraethoxysilane, as well as its impact on the production of flexible hydrophobized surfaces have been presented. The optimum composition of the hybrid sol precursor of protective fire-resistant coating the outer layer of fire suit have been determined.

Keywords: tetraethoxysilane, metiltrietoksisisan, thermo-oxidative degradation mechanism of gelation, elasticity, flame resistant protective coating.