

*Д-р техн. наук О. Б. Скородумова¹, канд. техн. наук Е. В. Тарахно¹,
Д. Ю. Олейник², В. А. Крадожон¹*

*(¹Национальный университет гражданской защиты Украины,
г. Харьков, Украина;*

*²Украинская инженерно-педагогическая академия,
г. Харьков, Украина)*

Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия

Введение

Кремнеземистые покрытия широко используются в различных отраслях промышленности. Наиболее часто их используют для защиты и упрочнения кварцевого и оптического стекла, металлических поверхностей, строительных материалов [1—3]. Для получения таких покрытий используют в основном кремнийорганические соединения как чистые — тетраэтоксисилан или тетраметоксисилан, так и технические продукты, такие как этилсиликаты разных марок, кремнийорганические лаки и др. [4; 5]. Качество покрытий непосредственно зависит от кинетических параметров проведения реакции поликонденсации продуктов и полупродуктов гидролиза кремнийорганических соединений. Покрытия характеризуются высокой стойкостью к истиранию, прочностью и плотностью [6]. Однако при создании таких покрытий в процессе гелеобразования формируется жесткий кремнекислородный каркас, а значит, они не обладают эластичностью.

Известно, что с помощью корректировки параметров проведения гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана можно получать порошки с различной морфологией [7]. Применяя кислую среду в процессе гидролиза без органических растворителей, можно получать тонкие порошки с частицами неправильной, обломочной формы. Использование щелочной среды гидролиза способствует образованию пустотелых сфер. Применение органических растворителей значительно интенсифицирует процесс гидролиза, позволяет уменьшить количество катализатора, замедлить поликонденсацию и получать в присутствии щелочного катализатора сплошные окатанные гранулы SiO_2 , а в присутствии кислотного катализатора — эластичные волокна [7].

Учитывая высокие физико-механические и физико-химические свойства кремнеземистых покрытий и порошков,

представляется целесообразным продолжить исследования по разработке эластичных огне- и термостойких кремнеземистых покрытий, что очень актуально для огнезащиты различных строительных материалов, тканей, применяемых для создания интерьеров в общественных помещениях, а также защитных костюмов пожарных.

Целью работы являлась разработка составов огнестойких эластичных кремнеземистых покрытий, обеспечивающих увеличение срока службы защитных костюмов.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали гибридные золи, полученные совместным гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) (производства «MERCK» (Германия)) и метилтриэтоксисилана (МТЭОС) (производства «Qugu Wand Chemical Co Ltd» (Китай)), взятых в соотношении 2/1, в присутствии органического растворителя в условиях переменного рН. Для получения экспериментальных покрытий образцы ткани пропитывали золем, после чего удаляли лишнюю золь и сушили при комнатной температуре в закрытом объеме и на открытом воздухе в условиях естественного воздухообмена. Нанесение двух- и трехслойного покрытия проводили с перерывами в 5—10 мин для подсушивания предыдущего слоя.

Испытания на огнестойкость проводили на лабораторной установке, подвергая образцы площадью 280 мм² тепловой нагрузке, выдерживая в верхней части пламени газовой горелки в течение 5 с. Одну серию образцов подвергали постоянному действию огня в течение 5 с, вторую — циклической нагрузке с суммарным временем пребывания в огне 10 с (5 с нагрев, 5 с охлаждение и 5 с повторный нагрев). В ходе испытаний ткань с изнаночной стороны изменяла свою окраску с зеленой на светло-желтую, а в местах глубокого повреждения — на темно-коричневую. Общую площадь повреждения определяли как сумму площадей легкого и глубокого повреждения.

Для определения эластичности экспериментальные образцы ткани с покрытиями сушили при 70 °С в течение 2 ч, взвешивали на электронных весах марки «PS210/C/1» с точностью до 0,0001 г и подвергали механическому нагружению. Испытания на механическое нагружение проводили путем истирания (протирая пропитанную поверхность ткани чистой тканью в течение 10 с), изгиба (10 раз складывая ткань пополам и раз-

равнивая ее в течение 10 с) и совместного воздействия истирания и изгиба (суммарная нагрузка в течение 20 с). После испытаний образцы встряхивали для удаления отслоившихся частиц покрытия, снова взвешивали и определяли потери массы в процентах.

Термообработанные гели и покрытия на их основе исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27), дифференциально-термического (дериватограф ОД-103, скорость нагрева в воздушной среде 10 °С/мин), рентгеновского (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) методов анализа.

Покрытия по тканям исследовали с помощью оптического микроскопа (оптический микроскоп XS-3320) в отраженном свете при различном увеличении. Процессы формирования структуры покрытий во времени изучали в проходящем неполяризованном свете, для чего готовили одно-, двух- и трехслойные покрытия, нанесенные на предметные стекла. Сушку таких покрытий проводили так же, как и образцы пропитанных тканей.

Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектров экспериментальных гибридных гелей и покрытий на их основе был выполнен ранее и приведен в работе [8].

Основным продуктом поликонденсации гибридного золя является полиметилкремниевая кислота, имеющая на спектрах кроме характеристических полос поглощения колебания связей Si—OH , Si—O и $\text{Si—OC}_2\text{H}_5$ полосу 1273 см^{-1} , соответствующую колебаниям связи C—N в группе CH_3 . Изменение интенсивностей полос поглощения при варьировании соотношения МТЭОС/ТЭОС, вида коагулятора и рН среды позволило сделать вывод о механизме поликонденсации в гибридных гелях и его влиянии на качество покрытий. Скорость гидролиза МТЭОС значительно выше, чем у ТЭОС, за счет индуктивного действия, оказываемого группой CH_3 , поэтому полностью гидролизованный МТЭОС участвует в процессе совместной поликонденсации с полупродуктами гидролиза ТЭОС, в результате чего часть этоксильных групп встраивается в силоксановый каркас, а выделяющаяся в процессе конденсации вода образует клатраты в структуре геля.

С увеличением содержания в исходном гидролизате МТЭОС количество клатратов в структуре геля растет, что приводит к повышению неоднородности геля и снижению эластичности

покрытия на его основе [9]. При соотношении МТЭОС/ТЭОС = 2/1 структура покрытия получается более однородной.

При ускорении процесса гелеобразования, например при повышении рН среды коагуляции, степень однородности геля резко снижается, что подтверждается ИК-спектроскопией [8]. Принимая во внимание, что клатраты воды в силоксановом каркасе достаточно трудно разрушить, в настоящей работе по результатам дифференциально-термического анализа оценивали потери массы геля при термообработке, а также увеличение потерь массы через каждые 100 °С в интервале 100—900 °С (рис. 1).

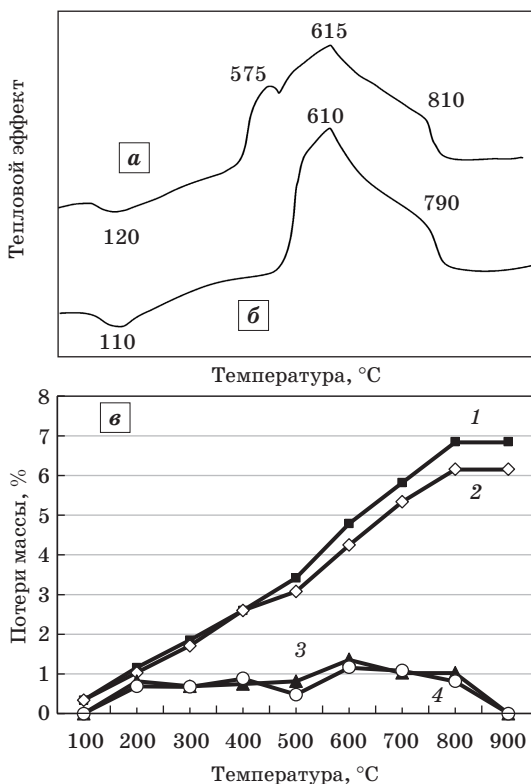


Рис. 1. Кривые ДТА (а и б) и потери массы (в) гибридного геля, полученного при рН среды коагуляции: а — 8, б — 9.

Потери массы геля при рН среды коагуляции:
1 — 8, 2 — 9.

Увеличение потерь массы при рН среды коагуляции:
3 — 8, 4 — 9

При повышении рН среды коагуляции до 9 потери массы и их прирост были несколько ниже (рис. 1, в, кривые 2 и 4), чем в гелях, полученных при рН среды коагуляции 8 (рис. 1, в, кривые 1 и 3). Несмотря на то что потери массы при термообработке геля, полученного в мягких условиях коагуляции (рН 8), несколько выше, процессы, сопровождающие термоокислительную деструкцию, протекают в более широком температурном интервале (~460 °С) (рис. 1, кривая а). Поэтому отщепление СН₃-групп (экзоэффект при 575 °С), деструкция полиметилкремниевой кислоты (615 °С) и кристаллизация SiO₂

(810 °С) проходят плавно, не создавая критических напряжений, и не приводят к разрушению покрытия.

Повышение рН среды коагуляции приводит к сужению температурного интервала термоокислительной деструкции приблизительно на 130 °С. При этом площадь суммарного экзотермического эффекта сокращается на 13,5 %, что свидетельствует о неполном разложении геля и наличии клатратов. Таким образом, наличие микронеоднородностей в геле, полученном в ускоренном режиме коагуляции (рН 9), создает неоднородные напряжения в геле при термообработке, что приводит к образованию трещин и разрушению покрытия.

Действительно, исследование покрытий, нанесенных на стекло, показало, что даже при мягкой сушке (в закрытом объеме без свободного воздухообмена) в покрытии, полученном коагуляцией геля при рН 9, наблюдается образование крупных трещин в результате развиваемых напряжений и деформаций при отверждении покрытия (рис. 2, б). Снижение рН среды коагуляции до 8 обеспечивает получение однородной структуры без трещин (рис. 2, а).

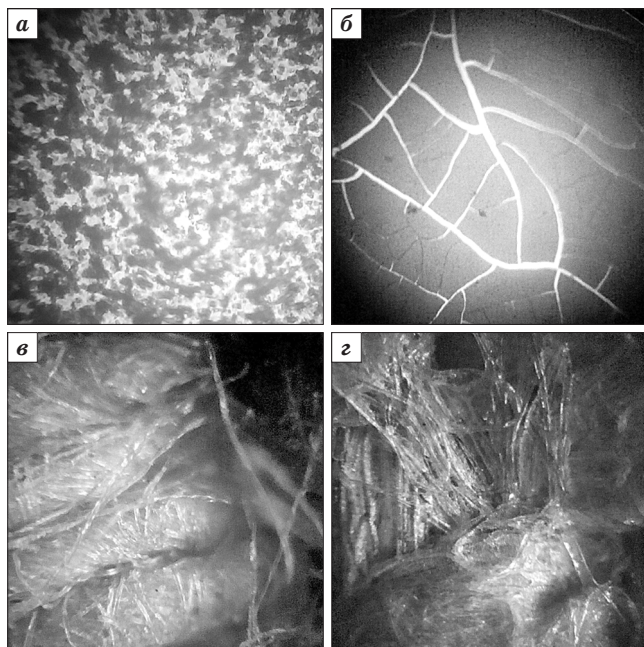


Рис. 2. Микроструктура экспериментальных покрытий, нанесенных на стекло, после сушки в закрытом объеме (а — при рН среды коагуляции 8, б — при рН 9); ткани без покрытия (в) и ткани с двухслойным покрытием (z — при рН 8); а, б — свет проходящий, в, z — свет отраженный. Увеличение: а — 350 \times , б—z — 56 \times

Выводы, сделанные на основе результатов ИКС и ДТА, согласуются с результатами рентгенофазового анализа [8]: термообработка однородного геля инициирует активную кристаллизацию кристобалита. Наличие клатратов в структуре геля, полученного при рН9, замедляет кристаллизацию кристобалита, что сопровождается на дифрактограммах появлением широкого гало в области 2θ ($15-25^\circ$) [8].

Использование однослойного покрытия значительно снижает общее повреждение от действия пламени горелки (рис. 3) независимо от типа тепловой нагрузки (циклической или постоянной). Нанесение двух слоев защитного покрытия значительно снижает общую площадь повреждения ткани и предотвращает глубокое ее повреждение. При увеличении количества слоев до 3 площадь повреждения растет, по-видимому, вследствие неполного удаления растворителя при подсушивании промежуточных слоев. Такая же зависимость наблюдается и при циклическом тепловом нагружении экспериментальных образцов.

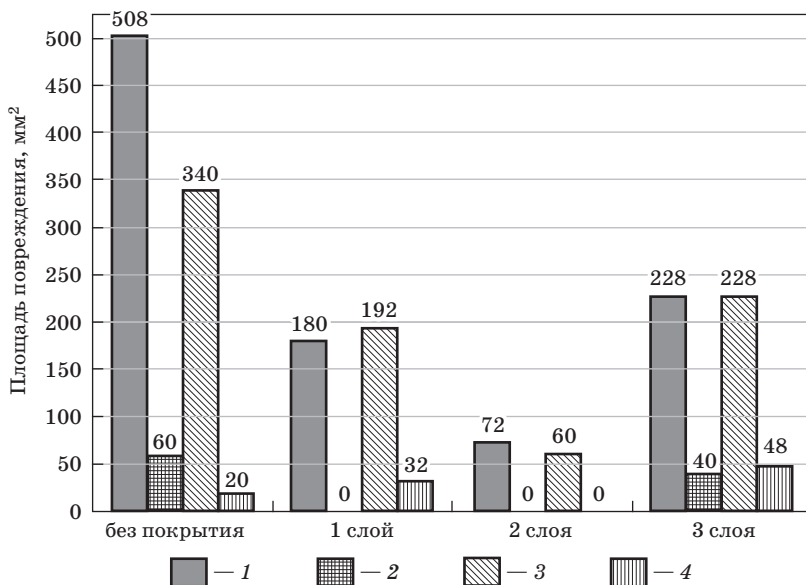


Рис. 3. Зависимость площади повреждения ткани от количества нанесенных слоев защитного покрытия и вида нагрузки:

- 1 — общая площадь повреждения при постоянной нагрузке, мм²;
- 2 — глубокое повреждение при постоянной нагрузке, мм²;
- 3 — общая площадь повреждения при циклической нагрузке, мм²;
- 4 — глубокое повреждение при циклической нагрузке, мм²

Результаты испытаний экспериментальных покрытий на механическое нагружение представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, потери массы образцов снижаются при увеличении количества слоев покрытий, причем у двух- и трехслойного покрытия они различаются незначительно. В среднем, потери массы у двух- и трехслойных покрытий составляли приблизительно 0,2 %.

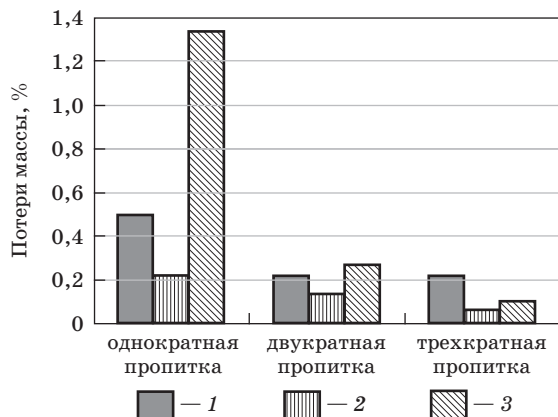


Рис. 4. Потери массы защитных покрытий при механическом нагружении:

1 — истирание; 2 — изгиб; 3 — истирание + изгиб

Такой низкий процент потерь массы объясняется тем, что экспериментальные гибридные золи имели высокую текучесть, полностью пропитывали ткань, покрывая поверхность каждой нити (рис. 2, *г*). При отверждении однородного гелевого покрытия на поверхности глобул геля имеются, кроме силанольных, метильные группы, придающие поверхности частичную гидрофобность. Поэтому покрытые нити ткани не слипаются и свободно двигаются при изгибе ткани, не разрушая нанесенного на них покрытия. При стирающей нагрузке отслоившиеся частицы покрытия, по-видимому, остаются между нитями и могут адсорбироваться активированной поверхностью в порах покрытия, поэтому огнестойкость покрытий после механического нагружения не снижается.

Заключение

В результате проведенных исследований разработан состав и уточнены технологические особенности получения кремнеземистых огнестойких покрытий на основе изучения механизма

гелеобразования в гибридных гелях системы МТЭОС — ТЭОС. Разработанные покрытия значительно повышают огнестойкость ткани для защитных костюмов пожарных, обладают эластичностью и износостойкостью.

Библиографический список

1. Физико-химические свойства композиционных стеклокерамических покрытий, полученных из золь-гель систем: легированный кремнезоль — оксид хрома / [Хашковский С. В., Шорников Р. С., Шилова О. А., Полякова И. Г.] // Физ. и хим. стекла. — 2010. — Т. 36, № 4. — С. 555—564.

2. Новосельнов А. А. Диэтилдихлор-, этилтрихлорсиланы в реакциях с минералами цементного камня / А. А. Новосельнов, Е. М. Мясоедов, В. И. Сидоров // Вестник МГСУ. — 2013. — № 7. — С. 114—119.

3. *Sebastian W.* On the relation between natural and enforced syneresis of acidic precipitated silica / W. Sebastian, K. Matthias // *Polymers*. — 2014. — Vol. 6, iss. 12. — P. 2896—2911.

4. High refractive organic-inorganic hybrid films prepared by low water sol-gel and UV-irradiation processes [Электронный ресурс] / [Hsiao-Yuan Ma, Tzong-Liu Wang, Pei-Yu Chang, Chien-Hsin Yang] // *Nanomaterials*. — 2016. — Vol. 6, iss. 3. — Режим доступа: <http://www.mdpi.com/2079-4991/6/3/44>.

5. *Drisko G. L.* Hybridization in materials science — Evolution, current state, and future aspirations / G. L. Drisko, C. Sanchez // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2012. — Vol. 2012, iss. 32. — P. 5097—5105.

6. Sol-gel derived hybrid thin films: The chemistry behind processing / A. A. Letailleur, F. Ribot, C. Boissiere [etc.] // *Chem. Mater.* — 2011. — Vol. 23, iss. 22. — P. 5082—5089.

7. Влияние технологических параметров получения золя этилсиликата на его волокнообразующие свойства и морфологию частиц кремнеземистых порошков / [Олейник Д. Ю., Лозовской А. Ю., Скородумова О. Б., Гончаренко Я. Н.] // Вісник НТУ «ХП». Сер.: Хімія, хімічна технологія та екологія. — Х. : НТУ «ХП». — 2012. — № 59 (965). — С. 97—101.

8. Исследование механизма гелеобразования в гибридных гелях кремнезема с пониженной склонностью к агрегированию / [О. Б. Скородумова, А. Ю. Лозовской, Е. В. Тарахно, Т. Б. Гонтар] // Вісник НТУ «ХП». Сер.: Механіко-технологічні системи та комплекси. — 2014. — № 60 (1120). — С. 14—19.

9. Исследование микроструктуры огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных / О. Б. Скородумова, Е. В. Тарахно, Г. С. Поленко [и др.] // Проблемы пожарной безопасности. — Х. : НУГЗУ, 2016. — Вып. 39. — С. 250—255.

Рецензент канд. техн. наук Хончик И. В.