

ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ ГЛОБУЛ ГЕЛІВ SiO_2

Крадожон В.А., НУЦЗУ
НК – Скородумова О.Б., д.т.н., проф., НУЦЗУ

Відомо, що поверхня твердого тіла біфункціональна. Відповідно до теорії Бренстеда - Льюїса поверхня містить активні центри, здатні приймати або віддавати протон (центри Бренстеда) або, в разі наявності гетероатомів, приймати або віддавати пару електронів (центри Льюїса). Аналізуючи процеси, що протікають при отриманні гібридних гелів SiO_2 , можна виділити на поверхні глобул гелю наступні групи атомів: $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-OH-Si}\equiv$ (ол-групи), $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$, $\equiv\text{Si-Cl}$, H-OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$.

До жорстких основ Льюїса (Л_о) відносяться: H_2O , Cl^- (в нашому випадку Si-Cl), OH^- (Si-OH), SiO_3^- ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), ROH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, що утворюється при гідролізі ТЕОС), RO^- (OC_2H_5 – негідролізовані групи в ТЕОС). У всіх групах присутні гетеро атоми, які мають на зовнішній оболонці неподілену пару електронів.

Кислотні центри Бренстеда (Бк) легко віддають протон. До них можна віднести наступні групи на поверхні глобул гелю: $\equiv\text{Si-OH}$, ROH , ол-групи, які, віддаючи протон, переходять в оксогрупи (процес оксоляції). Основні центри Бренстеда (Б_о) можуть приймати протон. До них відносяться: RO^- , $\equiv\text{Si-OH-Si}\equiv$ (ол-групи, які, приймаючи протон, утворюють аква-групи).

Таким чином, різне поєднання кислотних і основних центрів може дати додаткову інформацію про ступінь активності поверхні, можливості утворення хімічних зв'язків між глобулами гелю. Особливо це важливо при отриманні тонких волокон тому, що вони при витягуванні відцентровим способом будуть на місцях перебування активних центрів злипатися. Для вогнестійких покриттів по текстильним матеріалам необхідно, щоб поверхня була пасивованою або містила гідрофобні ділянки для того, щоб тканина не втрачала своєї рухливості і м'якості.

При гарячому гідролізі в закритому об'ємі на поверхні гелю, в основному, присутні центри Бренстеда: основні (OR^- , ол-групи) та кислотні ($\equiv\text{Si-OH}$, ROH , ол-групи), що свідчить про неповне проходження гідролізу ТЕОС.

Гідроліз при нагріванні у відкритому об'ємі призводить до зміни хімії поверхні гелю: на графіку видно переважне утворення кислотних центрів Бк, а кількість основних центрів Б_о знижується, відповідно, гідроліз проходить найбільш повно. Гідроліз в комбінованому режимі супроводжується різким збільшенням кількості кислих центрів Бк, що є наслідком утворених неоднорідностей в гелях за рахунок активізації поліконденсації в неповністю гідролізованій суміші ТЕОС і його напівпродуктів і продуктів гідролізу. Це підтверджується результатами ІЧ-спектроскопії: в гелях, отриманих у відкритому об'ємі, співвідношення висоти і ширини (I/d) смуги поглинання коливання зв'язків Si-O при 1080 см^{-1} мінімально, що свідчить про деяке збільшення кількості лінійних силосанових ланцюгів і скорочення сітчастих полімерів.

Наведений спосіб аналізу поверхні також дозволяє коригувати інші технологічні параметри отримання еластичних волокон і покриттів.