

*О.Б. Скородумова, д.т.н., професор, НУЦЗУ,
О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ,
М.Є. Тополь, студент, НУЦЗУ,
В.Є. Плетюк, курсант, НУЦЗУ*

СИЛІКО-ФОСФАТНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ БІНАРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗОЛЬ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ – АНТИПІРЕНИ

(представлено д.т.н. Кіреєвим О.О.)

Досліджено вплив складу силікофосфатних покриттів на вогнестійкість просоченої бавовняної тканини, яка використовується для пошиття костюмів пожежних. Встановлено, що використання як коагуляторів розбавлених розчинів фосфатів амонію та натрію сприяє частковому проникненню в силосановий каркас гелю тетраетоксисилану груп $[\text{PO}_4]$ з утворенням силікофосфатного полімеру приблизної будови: $[\text{SiO}(\text{OH})_{3-n}(\text{PO}_4)_n]_m$. Показано, що для підвищення еластичності просочених тканин необхідно використовувати розбавлені водою або спиртом комплексні золі у певних співвідношеннях. Вивчено вплив типу фосфатовмісної добавки на вогнестійкість та площу пошкодження просочених текстильних матеріалів.

Ключові слова: вогнестійкість, силіко-фосфатні покриття, тетраетоксисилан, еластичність, антипірени.

Постановка проблеми. Костюми пожежних, так звані «бойовки» не призначені для роботи пожежного в безпосередній близькості до осередку вогню, тому що вони виготовлені зі звичайних бавовняних тканин. Підвищення вогнестійкості костюмів пожежних є однією з важливих проблем, вирішення якої дозволить при короткочасній дії вогню не тільки зберегти здоров'я пожежного, але й захистити тканину костюму від руйнування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблемі підвищення вогнестійкості тканин присвячено багато публікацій. У вільному продажу присутня велика кількість різних просочувальних композицій на основі розчинів антипіренів та поверхнево-активних речовин (ПАР), які значно підвищують вогнестійкість тканин, роблять їх важкозаймистими, але мають загальний недолік – надійна робота цих композицій забезпечується тільки за умов відсутності води або водяної пари, тому що такі композиції легко розчиняються у воді [1–3]. До них можна віднести вогнезахисні просочення «Нортекс®», які позиціонуються як біопірен для різних видів тканин: вовняних («Нортекс®-Ш»), синтетичних («Нортекс®-С»), бавовняних («Нортекс®-Х») і килимових покриттів («Нортекс®-КП»). «Негорін-Тканина» і «Негорін-Тканина-С» призначені відповідно для вогнезахисту натуральних і синтетичних тканин [4]. «Огнеза-ПО» и «Izotex» використовуються для вогне-біозахисту тканин, деревини, металів и виробів різного призначення.

Останнім часом велика увага приділяється фосфоровмісним сполукам та композиціям на їх основі, в яких захист від вогню забезпечується наявністю фосфат- або фосфіт-іонів [5–7], а суцільну захисну плівку утворюють складні органічні сполуки, здатні полімеризуватися або схильні до поліконденсації [8, 9]. Основними недоліками таких композицій є дефіцитність і дорожнеча вихідних синтетичних матеріалів, важкість та багатостадійність технологічного процесу їх утворення, а також виділення отруйних речовин при високотемпературному розкладанні композицій під дією вогню.

Використання просочувальних композицій на основі кремнійорганічних сполук забезпечує одержання тонкої водостійкої еластичної плівки на поверхні ниток тканини [10]. Покриття по тканині буде надійно захищати її від дії вогню тільки в тому випадку, якщо в ньому не будуть розвиватися деформаційні напруги при різкому нагріванні. Це можливо, якщо структура покриття однорідна, а товщина однакова.

Враховуючи, що покриття по волокнах тканини має товщину не більше 60 мкм і досить високу теплопровідність, не можна очікувати різкого підвищення вогнестійкості при використанні чистого золю тетраетоксисилану (ТЕОС) або з добавками фосфатних солей металів. Тому представлялося доцільним розробити склади комплексних золів ТЕОС, які містять різні добавки, що не тільки сприяють плівкоутворенню але й володіють охолоджуючим ефектом. До них можна віднести різні солі амонію, які при нагріванні виділяють аміак з поглинанням тепла. Найбільш перспективними в цьому сенсі є різні фосфати амонію [11]. Тому є доцільним розробити композицію, яка б була здатна охопити переваги композицій системи антипірени-ПАР та силікатних покриттів на основі кремнійорганічних сполук.

Постановка завдання та його вирішення. Раніше розроблений склад гелю, отриманого коагуляцією кислого золю ТЕОС, показує надійні результати по однорідності і якості нанесення покриття [12]. Введення добавок в золь створює мікронеоднорідності в гелі, що утворився після коагуляції. Це призводить при термообробці до нерівномірної усадки гелевого покриття і утворення тріщин. У зв'язку з цим добавки в золь необхідно вносити таким чином, щоби вони могли вбудуватися в структуру силікоксанового ланцюга не зменшуючи ступінь його однорідності. Задачею досліджень було розробити склад силіко-фосфатних покриттів по тканинах на основі бінарних композицій золів ТЕОС – антипірени, здатних утворювати щільну еластичну водостійку плівку на волокнах тканини.

Утворення захисної силікофосфатної плівки на волокнах тканини можна отримати, вводячи в золь ТЕОС фосфат- іони на стадії ініціювання коагуляції. Для підвищення еластичності покриттів після сушіння просочених тканин додатково застосовували лимоннокислий амоній, бо його широко використовують для формування волокноутворюючих властивостей золю SiO_2 і отримання тонких еластичних плівок.

У попередній роботі було встановлено, що для отримання щільних покриттів необхідно коагуляцію золю тетраетоксисилану ініціювати м'яко, використовуючи розведені розчини коагуляторів. У зв'язку з цим коагуляцію експериментальних золів проводили, додаючи водні розчини

добавок з 5%-ю концентрацією діаммонійгідрофосфату (ДАГФ), лимоннокислого амонію (ЛКА) та гексаметафосфату натрію (ГМФ) до досягнення рН золя 6–7.

Склади отриманих гелів наведені в табл. 1.

Табл. 1. Склади експериментальних гелів

№	склад, мас.%				добавки понад 100%		
	ТЕОС	вода	спирт	кислота	ДАГФ	ЛКА	ГМФ
1	60,8	8,2	30,4	0,6	1,17	-	-
2	60,8	8,2	30,4	0,6	0,34	0,55	-
3	60,8	8,2	30,4	0,6	0,17	0,55	0,17

Зразки тканин, просочених комплексними золями, після сушіння були дуже жорсткими. З огляду на те, що тканини, просочені чистим золем ТЕОС і розчинами добавок окремо, не втрачають своєї еластичності, можна зробити висновок про часткове проникнення в силіоксановий каркас гелю ТЕОС груп $[PO_4]$ з утворенням силікофосфатного полімеру приблизної будови: $[SiO(OH)_{3-n}(PO_4)_n]_m$. Для підвищення еластичності комплексний золь розбавляли водою в співвідношенні 1:1 та 1:2, а також спиртом в співвідношенні золь/спирт = 2:1.

Випробування на вогнестійкість проводили на лабораторній установці, витримуючи попередньо висушені при 80 °С зразки у верхній частині полум'я газового пальника та визначаючи час загоряння тканини (τ_3). Установа складається з пальника, газового балона з редуктором і металевого екрану, футерованого листами азбесту. У центрі захисного екрану було вирізано отвір діаметром 55мм, за допомогою якого зразок тканини, закріплений на екрані, наводиться в контакт з вогнем. Глибину та розміри пошкодження просочених зразків тканини (з виворітного боку) визначали при значенні часу загоряння не просоченої тканини τ_e (8с) та при значенні τ_3 часу загоряння просочених зразків у відсотковому відношенні від загальної площі зразка, яка перебувала в зоні дії вогню. Для визначення температури нагрівання зворотного боку експериментальних зразків тканин використовували лазерний пірометр Non-contact High Temperature Infrared thermometer НТ-6889. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа Digital Microscope S10 1000^x.

Вимірювали час загоряння (рис. 1) і температуру тканини з виворітного боку. Просочення комплексним золем сприяє збільшенню вогнестійкості тканини з 8 до 12-13с (в 1,5 рази) не залежно від типу тканини. Причому, найбільш ефективну дію проявляє добавка ДАГФ, особливо при використанні розбавлених золів. Площа пошкодження з виворітного боку тканини, просоченої комплексним золем, значно нижче, ніж у не просоченої тканини навіть після більш тривалого випробування (12-13с) (рис. 2).

Результати визначення загальної площі пошкодження тканини при дії вогню протягом τ_e (8 с) наведені на рис.3. На діаграмі видно, що застосування комплексного гелю (склад №3) знижує площу пошкодження тканини в кілька разів, особливо при використанні нерозбавленого золю (склади №1 та 3), та при застосуванні розведеного золю спиртом (склад №1). Очевидно, використовувати комбінацію ДАГФ-ЛКА не доцільно,

через великий розкид значень як площі ушкодження, так і вогнестійкості (рис. 1, 2). Велику площу пошкодження тканини, просоченої золюм, розведеним водою в співвідношенні 1:1 (склад №3), можна пояснити наступним чином. Розведення золю водою вдвічі переводить його в нестійкий стан, сприяє утворенню твердих агрегатів за рахунок конденсації поверхневих силанольних груп і, як наслідок, до утворення неоднорідного гелю. На тканинах це проявлялося у вигляді неоднорідних висолів. При цьому під мікроскопом добре видно великі агрегати гелю, закріплені на волокнах тканини по окремо (рис. 4), які після дії полум'я дають значну усадку, внаслідок чого загальна площа пошкодження значно зростає.

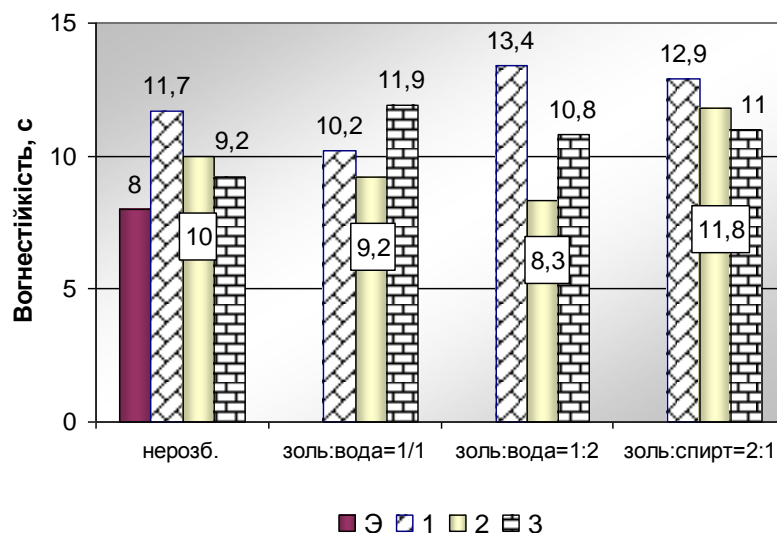


Рис. 1. Вплив ступеня розбавлення золю на вогнестійкість просочених зразків бойовки

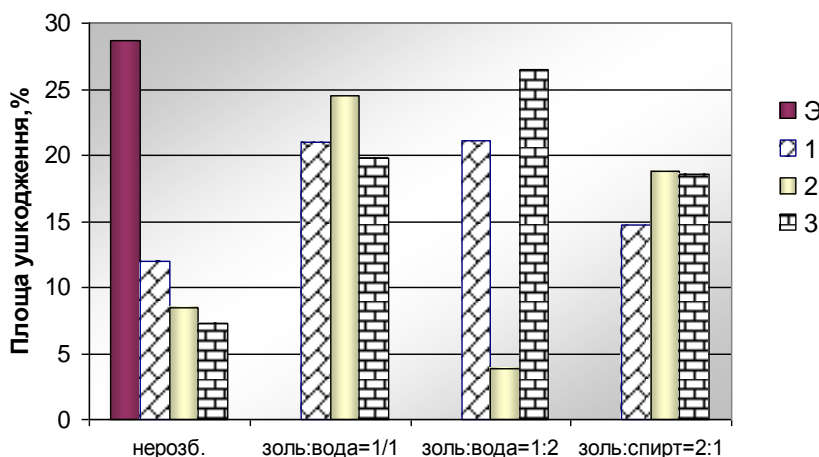


Рис. 2. Загальна площа пошкодження тканини від дії полум'я до загоряння

У разі розведення золю великою кількістю води або спирту утворюються м'які агрегати, які рівномірно гідратовані і поступово віддають воду при сушінні. При цьому цілісність покриття не порушується і вогнестійкість покриття підвищується (рис. 4).

Поступове випаровування конденсаційної води з покриття також чинить додатковий охолоджуючий ефект, тому температура виворітного боку тканини після дії вогню протягом τ_e нижче, ніж у покриттях на основі гелю, розведеного водою 1:1 (рис. 5).

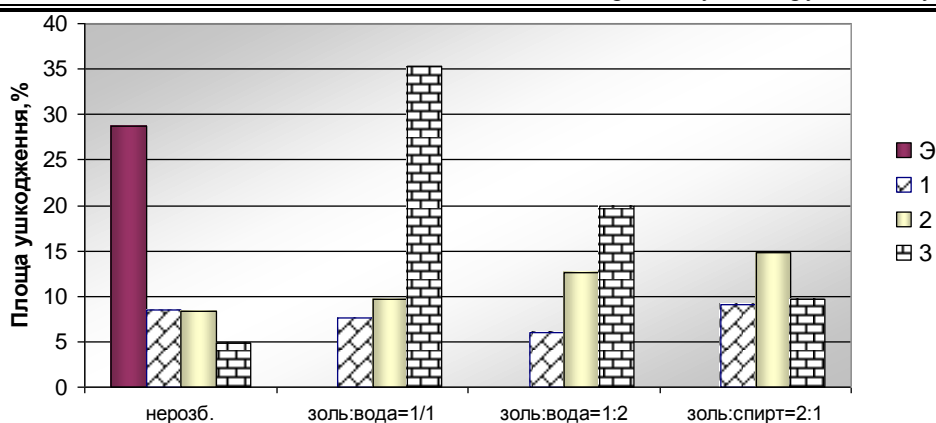


Рис. 3. Загальна площа пошкодження тканини від дії полум'я протягом 8с

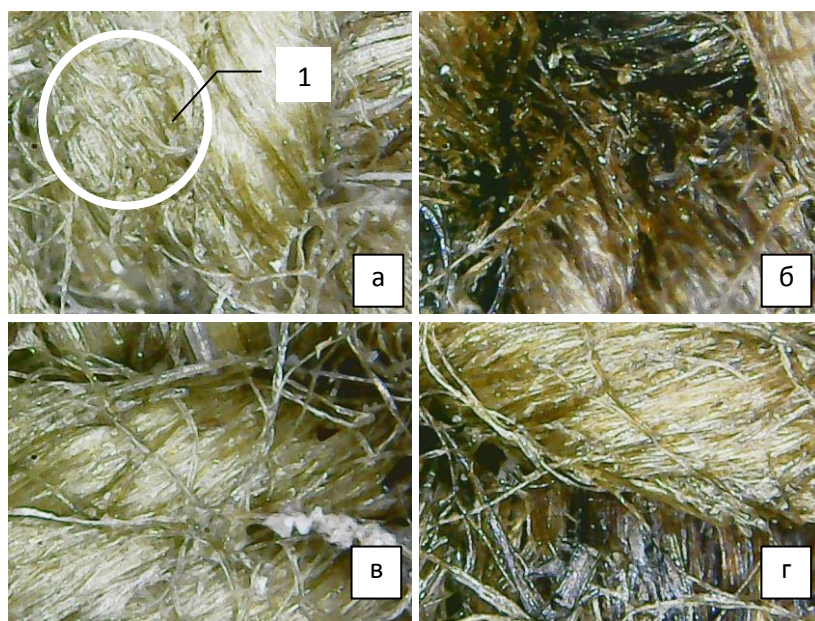


Рис. 4. Мікроструктура покриття складу №3 на основі золю, розбавленого водою 1:1 (а, б) та 1:2 (в, г): а, в – до випробувань; б, г – після випробувань; 1 – агрегати гелевих частинок

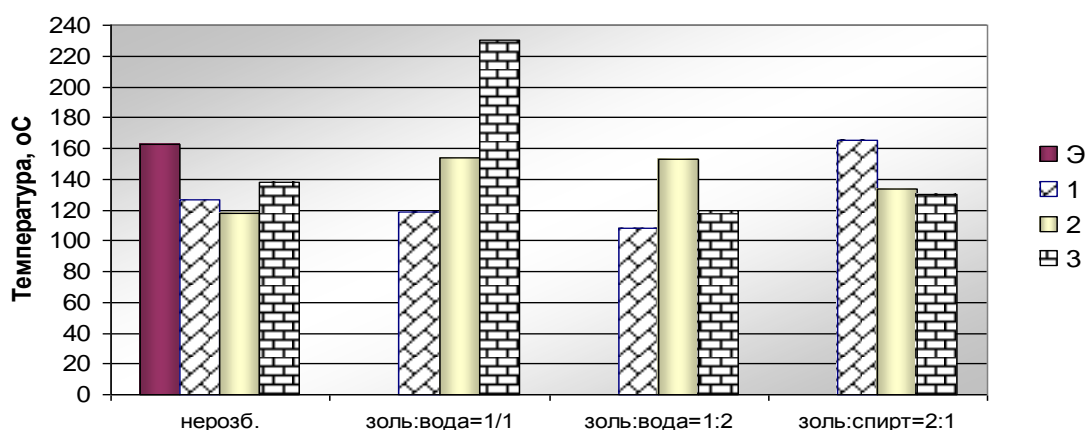


Рис. 5. Змінення кінцевої температури зворотного боку тканин при дії вогню протягом 8с

Висновки. В результаті проведених досліджень розроблено склад комплексного золю системи ТЕОС – антипірени з використанням як коагуляторів кремнійорганічного золю фосфатів амонію та натрію.

Встановлено, що ініціювання коагуляції золю розбавленими розчинами фосфатів амонію та натрію сприяє частковому проникненню в силіоксановий каркас гелю ТЕОС груп $[\text{PO}_4]$ з утворенням силікофосфатного полімеру приблизної будови: $[\text{SiO}(\text{OH})_{3-n}(\text{PO}_4)_n]_m$.

Показано, що для підвищення еластичності просочених тканин необхідно використовувати розбавлені комплексні золі (водою або спиртом у співвідношенні відповідно 1:2 та 2:1).

Вивчено вплив типу фосфатовмісної добавки на вогнестійкість та площу пошкодження просочених текстильних матеріалів та встановлено, що найбільш ефективним є використання потрійної композиції ДАГФ-ЛКА-ГМФ в розбавлених золях ТЕОС, присутність якої забезпечує підвищення вогнестійкості тканин в 1,5 рази і значно знижує (в 3-5 разів) площу їх пошкодження в залежності від ступеню розбавлення золю. Одержані результати дозволяють значно збільшити строк служби бойових костюмів пожежних.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shu-Mei Liu, Yan Yang, Zhi-Jie Jiang, Yan-Hui Zhou, Jian Zuo, Jian-Qing Zhao. Synergistic flame retardant effect of poly(ether sulfones) and polysiloxane on polycarbonate // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. 124(6). P.4502-4511.

2. Сабирзянова Р. Н., Красина И. В., Тучкова О. А., Еналеев Р. Ш. Исследование влияния вспучивающих антипиренов на повышение огнестойкости текстильных материалов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №3. т.17. С.53-54.

3. Sheng Gao, Ying Liu, Shengyu Feng, Zaijun Lu. Synthesis of borosiloxane/polybenzoxazine hybrids as highly efficient and environmentally friendly flame retardant materials // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2017. 55(14). P.2390-2396.

4. Фомченкова Л.М. Современные материалы для спецодежды / Л.М. Фомченкова // *Текстильная промышленность*. 2002. №7. С. 33-34

5. Paul Joseph, Svetlana Tretsiakova-Mcnally. Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: effects on flame retardance // *Polymers for Advanced Technologies*. 2011. 22(4). P.395-406.

6. Pei Ni, Youyou Fang, Lijun Qian, Yong Qiu. Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. 135(6). P.45815.

7. Qiang-Lin Li, Xiu-Li Wang, De-Yi Wang, Wei-Cheng Xiong, Guang-Hong Zhong, Yu-Zhong Wang. A novel organophosphorus flame retardant: Synthesis and durable finishing of poly(ethylene terephthalate)/cotton blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. v. 117. P.3066-3074.

8. Adam S. Zerda, Alan J. Lesser Organophosphorous additive for fortification, processibility, and flame retardance of epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. v. 84. P.302-309.

9. Akio Nodera, Toshitaka Kanai. Flame retardancy of polycarbonate–polydimethylsiloxane block copolymer/silica nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. 2006. v. 101. P.3862-3868.

10. Colleoni C., Donelli I., Freddi G., Guido E., Migani V., Rosace G. A novel sol-gel multi-layer approach for cotton fabric finishing by tetraethoxysilane precursor // J-Surface & Coatings Technology. (2013). 235. P. 192–203.

11. Lin Zhou, Chuigen Guo, Liping Li. Influence of ammonium polyphosphate modified with 3-(methylacryloyl) propyltrimethoxy silane on mechanical and thermal properties of wood flour–polypropylene composites // Journal of Applied Polymer Science. 2011. 122(2). P.849-855.

12. Скородумова О.Б., Лозовской А.Ю., Тарахно Е.В., Гончаренко Я.Н. Исследование влияния механизма гелеобразования в гибридных золях тетраэтоксисилана на эластичность защитных покрытий // Проблемы пожарной безопасности. 2015. Вып. 37. С. 201-206.

Отримано редколлегією 15.03.2019

О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно, М.Е. Тополь, В.Е. Плетюк

Силикофосфатные покрытия на основе бинарных композиций золь тетраэтоксисилана–антипирены

Исследовано влияние состава силикофосфатных покрытий на огнестойкость пропитанной хлопчатобумажной ткани, которая используется для пошива костюмов пожарных. Установлено, что использование в качестве коагулятора разбавленных растворов фосфатов аммония и натрия способствует частичному проникновению в силоксановый каркас геля ТЭОС групп $[\text{PO}_4]$ с образованием силикофосфатного полимера приблизительного строения: $[\text{SiO}(\text{OH})_{3-n}(\text{PO}_4)_n]_m$.

Показано, что для повышения эластичности пропитанных тканей необходимо использовать разбавленные в определенных соотношениях водой или спиртом комплексные золи. Изучено влияние типа фосфат-содержащих добавок на огнестойкость и площадь повреждения пропитанных текстильных материалов.

Ключевые слова: огнестойкость, силикофосфатные покрытия, тетраэтоксисилан, эластичность, антипирены.

O. Skorodumova, O. Tarahno, V. Kradozhon, M. Topol, V. Pletyuk

Silicophosphate coatings based on binary compositions based on tetraethoxysilane sol and fire retardants

The influence of the composition of silicofosphate coatings on the fire resistance of impregnated cotton fabrics, which is used for sewing costumes of firefighters, is investigated. It has been established that the use of dilute ammonium and sodium phosphate solutions as a coagulator facilitates the partial penetration of groups $[\text{PO}_4]$ to the TEOS gel siloxane skeleton and forms the silicofosphate polymer of the approximate structure: $[\text{SiO}(\text{OH})_{3-n}(\text{PO}_4)_n]_m$.

It is shown that in order to increase the elasticity of impregnated tissues, it is necessary to use complex sols diluted in certain ratios with water or alcohol. The effect of type of phosphate-containing additives on fire resistance and area of damage of impregnated textile materials was studied.

Keywords: fire resistance, silicophosphate coatings, tetraethoxysilane, elasticity, flame retardants.