

*О.Б. Скородумова, д.т.н., професор, НУЦЗУ,
О.В. Тарахно, к.т.н, доцент, нач. каф., НУЦЗУ,
О.М. Чеботарьова, ад'юнкт, НУЦЗУ,
М.Є. Тополь, студент, НУЦЗУ*

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ БІНАРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТКАНИНАХ В СИСТЕМІ ЗОЛЬ SiO_2 – АНТИПІРЕНИ (представлена д.т.н. Кіресвим О.О.)

Досліджено вплив методу нанесення покриттів на вогнестійкість, площу пошкодження, мікроструктуру та зовнішній вигляд текстильних матеріалів. Вивчено вплив концентрації розчину антипірену на вогнестійкість, час остаточного горіння та тління просочених золем тетраетоксисилану зразків тканини. Досліджено мікроструктуру одержаних покриттів та обґрунтовано вибір раціонального методу нанесення бінарних композицій системи золь SiO_2 – антипірени на текстильні матеріали.

Ключові слова: вогнестійкість, захисні покриття, текстильні матеріали, тетраетоксисилан, антипірени.

Постановка проблеми. Широке використання текстильних матеріалів в якості оббивних матеріалів створює серйозну пожежну небезпеку в місцях великого скупчення людей, тому підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів є важливою проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Створення захисних покриттів по текстильним матеріалам пов'язано з деякими технологічними труднощами. З одного боку, покриття повинне мати мінімально можливу товщину і високу еластичність, щоб забезпечити збереження товарного вигляду текстильних матеріалів та виробів з них. З іншого боку, тонке покриття, незалежно від величини коефіцієнта теплопровідності при контакті з вогнем швидко прогривається, після чого починається піроліз тканини.

Захистити тканину від термічного руйнування можна кількома шляхами:

- а) підвищенням вогнестійкості тканини хімічним модифікуванням волокон ниток [1–3];
- б) зниженням теплопровідності захисного покриття або збільшенням його товщини [4, 5];
- в) запобіганням перегрівання тканини за допомогою локального охолодження її ділянок, які перебувають у зоні дії джерела вогню, за рахунок ініціювання ендотермічних реакцій в покритті [6–8].

Хімічне модифікування синтетичних волокон широко висвітлюється в технічній літературі [7, 8], однак для натуральних волокон ці методи не можуть застосовуватися. Вогнестійкість натуральних тканин підвищують, використовуючи сумішеві нитки, що містять додатково модифіковані синтетичні волокна, вуглецеві нитки та ін. Знизити теплопровідність покриття можна лише, використовуючи класичний підхід до отримання теплоізоляційних матеріалів, тобто штучним створенням умов розвитку

пористості в покритті при його нанесенні або термічній обробці. При цьому значно збільшується товщина покриття, що призводить до втрати еластичності тканини [5]. Найбільш перспективною виглядає захист тканини від дії вогню нанесенням тонкого еластичного покриття, що створює захисний бар'єр між тканиною і вогнем, і додаткового нанесення розчинів антипіренів, що забезпечують в момент їх ендотермічного розкладання при контакті з вогнем локальне охолодження тканини.

Постановка завдання та його вирішення. Попередні дослідження в цьому напрямку були представлені в роботах [9, 10]. Були запропоновані склади, що дозволяють підвищити вогнестійкість тканин, однак виявлені і деякі технологічні труднощі при досягненні надійно повторюваних результатів. Залишається не зрозумілим, яким чином впливають технологічні особливості нанесення комплексних покриттів на вогнестійкість і площа їх пошкодження після контакту з джерелом вогню.

Мета роботи – дослідити вплив методу нанесення покриттів на вогнестійкість просочених тканин.

Експериментальні золі отримували гідролізом тетраетоксисилану (ТЕОС) у присутності етанолу в умовах змінення рН від 3 до 6-7. Експериментальні покриття наносили на тканину пошарово, за схемою, наведеною на рис. 1. В якості антипірену використовували водний розчин діамонійгідрофосфату (ДАГФ) концентрацією 10, 15, 20 і 30%. Після нанесення покриття і видалення зайвого золю зразки сушили в сушильній шафі при (60-80)°С. рН одержаних розчинів визначали за допомогою йономіру універсального ЭВ-74. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа (XS-3320) у відбитому світлі при різному збільшенні.

Дослідження впливу методу нанесення покриттів на вогнестійкість тканин. Досліджували вплив концентрації водного розчину антипірену на час загоряння тканини, залишкового горіння і тління (табл. 1). Вогнестійкість (час загоряння) практично не змінюється в залежності від концентрації розчину ДАГФ і коливається в інтервалі 6-7с. Як видно з таблиці, непросочені зразки тканини при видаленні джерела вогню продовжували горіти. При використанні 10%-го розчину ДАГФ тління зразків не спостерігалось, а час остаточного горіння кілька знижувався. При використанні більш високих концентрацій антипірену для просочення тканин в момент випробувань на вогнестійкість залишкового горіння не спостерігалось.

У попередніх дослідженнях [7] було показано, що введення до складу кремнійорганічного золю водних розчинів антипіренів призводило до утворення силікофосфатних сполук змінного складу, що значно позначалося на еластичності покриттів.

Табл. 1. Дослідження впливу концентрації розчину антипірену на вогнестійкість просочених зразків тканини

№ зразка	Конц. антипірену	Середня вогнестійкість, с	Час залишкового горіння $\tau_{зг}$	Час тління $\tau_{тл}$	t_k сер.
1	-	6,5	17,8	96	409
2	10	6,7	13,8	-	327
3	15	7,8	-	-	307
4	20	7,1	-	-	251

У даному дослідженні було розглянуто кілька методів отримання покриттів з урахуванням роздільного використання золи SiO₂ і антипіренів (рис. 1). Основним завданням досліджень було виявити вплив черговості нанесення золю і розчину антипірену, а також способу їх нанесення (просоченням або розпиленням) на попередньо висушену або вологу поверхню першого шару покриття. Результати випробувань наведені в табл. 2.



Рис. 1. Методи нанесення покриттів та їх умовне позначення (аббревіатура методів нанесення складається з окремих операцій): А – нанесення антипірену; З – нанесення золю; С – сушка покриття; В – вологе покриття; П – просочення; Р – розпилення

Табл. 2. Результати випробування зразків на вогнестійкість

Метод нанесення покриття	Конц. антипірену	Середня вогнестійкість, с	Час залишкового горіння τ _{зг}	Час тління τ _{тл}	T _{к сер.}
не просочений	-	6,5	15,8	2,14	450
просочення золю	-	8,3	18,4	1,06	-
просочення антипіреном без золю	20	7,9	-	-	-
	30	10,3	-	-	-
АЗСП	10	6,3	8,2	-	325
ЗСАП		8	19,6	1,4	394
ЗСАР		7,7	14,4	7,4	368
АЗСП	15	6,5	7	-	450
ЗСАП		7	19	1,26	405
ЗСАР		8,4	-	-	472
АСЗП	20	6,7	-	-	-
АВЗП		6,5	-	-	280
ЗСАП		8,7	-	-	346
ЗСАР		8,2	-	-	336
ЗВАП		7,5	-	-	340
АСЗП	30	7,9	-	-	362
АВЗП		9,3	-	-	480
ЗСАП		10,3	-	-	384
ЗСАР		7,6	11	1,31	410
ЗВАП		7,5	-	-	450

Вплив концентрації антипіренів на температуру зворотного боку зразків наведено на рис. 2.

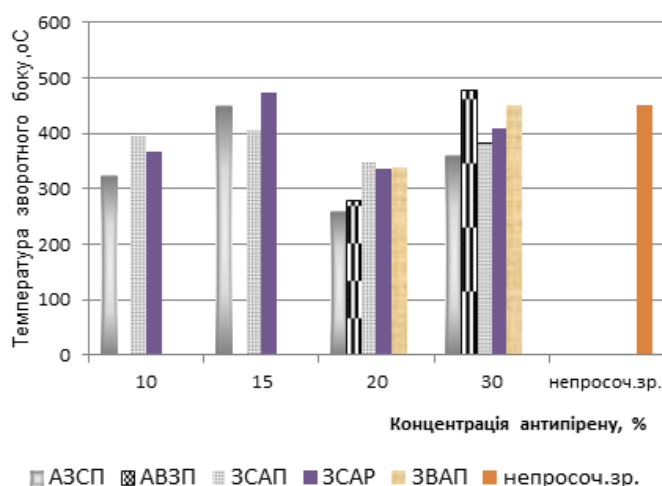


Рис. 2. Залежність температури зворотного боку просочених зразків від концентрації розчинів антипірену

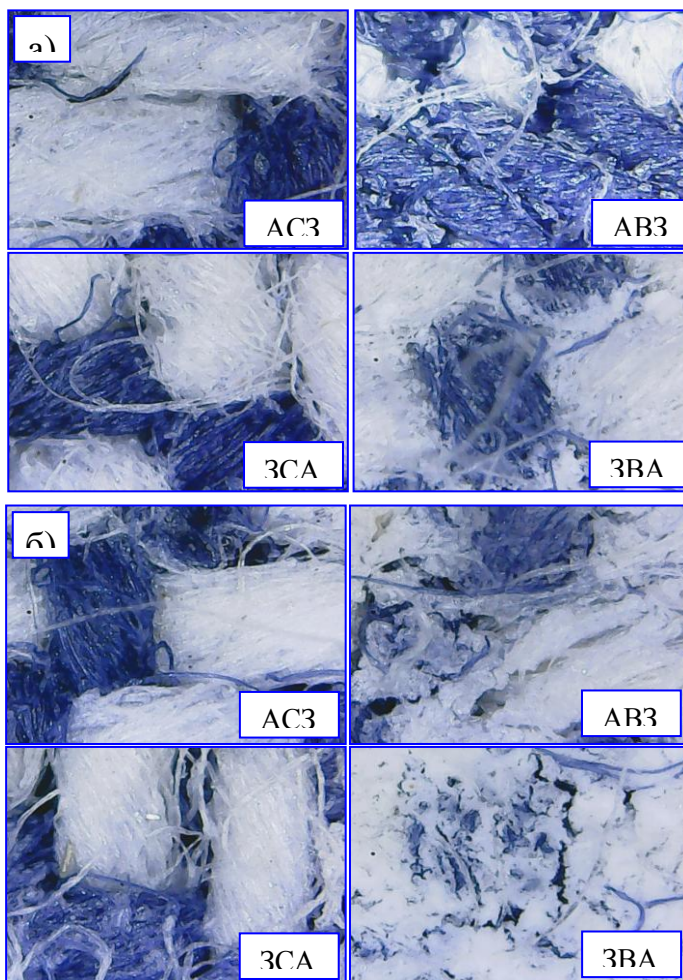
Вогнестійкість просочених зразків тканини залежить не тільки від концентрації розчину антипірену, але і від методу нанесення: помітне збільшення вогнестійкості спостерігається в разі нанесення 20%-го розчину ДАГФ на висушене кремнійорганічне покриття просоченням (ЗСАП) або розпиленням (ЗСАР). При цьому температура зворотного боку зразків помітно нижче при використанні 20%-го розчину ДАГФ (рис. 2). Збільшення температури зразків, просочених 30%-м розчином антипірену пов'язано зі збільшенням часу їх знаходження в зоні вогню, так як вогнестійкість їх була вищою.

Дослідження впливу методу нанесення покриттів на мікроструктуру і зовнішній вигляд тканин. Нанесення другого шару на вологу поверхню першого шару не раціонально, оскільки призводить до отримання неоднорідного покриття, що добре видно на фотографіях мікроструктури цих покриттів. Різновісний покриття при термічному ударі в момент випробувань зазнають деформаційні напруги, що призводять до утворення усадочних тріщин і відколів і, як наслідок, до збільшення площі пошкодження тканини. Неоднорідності в структурі таких покриттів пов'язані з утворенням сілікофосфатного шару гелю на кордоні контакту двох шарів покриття.

Принципово важливим є також і зовнішній вигляд просочених зразків, який залежить від методу нанесення покриття (табл. 3, рис. 3). Тканини, просочені розчинами антипірену 10 і 15%-ї концентрації, не втрачали свого зовнішнього вигляду, зберігають м'якість і еластичність, а бінарне покриття не помітно. При використанні більш високих концентрацій антипірену жорсткість тканин підвищується, причому метод нанесення другого шару (просоченням або розпиленням) і черговість шарів вже мають значення. При використанні 30%-го розчину ДАГФ на покриттях присутній яскраво виражений білий неоднорідний наліт в разі нанесення другого шару на вологий нижній шар. Така ж тенденція простежується і при використанні 20%-го розчину ДАГФ. При нанесенні 20 і 30%-го розчину антипірену на висушений шар кремнійорганічного покриття методом розпилення еластичність і м'якість тканини зберігається, а білий наліт відсутній. При цьому вогнестійкість таких покриттів трохи вище.

Табл. 3. Зовнішній вигляд та еластичність просочених експериментальних зразків

Метод нанесення покриття	Конц. анти-пірену	Зовнішній вигляд, еластичність просочених зразків до випробувань
не просоч.	-	
просочення золев	-	м'який, покриття не помітне
просочення анти-піреном без золю	20	жорсткий
	30	жорсткий
АЗСП	10	м'які, покриття не помітне
ЗАП		м'які, покриття не помітне
ЗСАР		м'які, покриття не помітне
АЗСП	15	м'які, покриття не помітне
ЗАП		менш м'які, покриття не помітне
ЗСАР		м'які, покриття не помітне
АСЗП	20	жорсткі
АВЗП		жорсткі, слабкий білий наліт
ЗАП		жорсткі
ЗСАР		м'які
ЗВАП		жорсткі, сильний наліт
АСЗП	30	жорсткі
АВЗП		жорсткі, сильний наліт
ЗАП		дуже жорсткі, слабкий наліт
ЗСАР		м'які
ЗВАП		жорсткі, дуже сильний наліт

**Рис. 3. Мікроструктура просочених зразків, концентрація антипірену,%: а) 20; б) 30**

Тканини, просочені розчинами антипірену 10 і 15%-ї концентрації, не втрачали свого зовнішнього вигляду, зберігають м'якість і еластичність, а бінарне покриття не помітно. При використанні більш високих концентрацій антипірену жорсткість тканин підвищується, причому метод нанесення другого шару (просоченням або розпиленням) і черговість шарів вже мають значення. Таким чином, вивчення мікроструктури і зовнішнього вигляду покриттів дозволило вибрати метод нанесення ЗСАР – на висушений шар кремнійорганічного покриття антипірен наноситься розпиленням.

Площу загального і глибокого пошкодження тканин визначали за допомогою програмного забезпечення CorelGraw12 у відсотках від загальної площі зразка, що знаходиться в зоні дії вогню при випробуваннях. Результати випробувань наведені на рис. 4 і рис. 5.

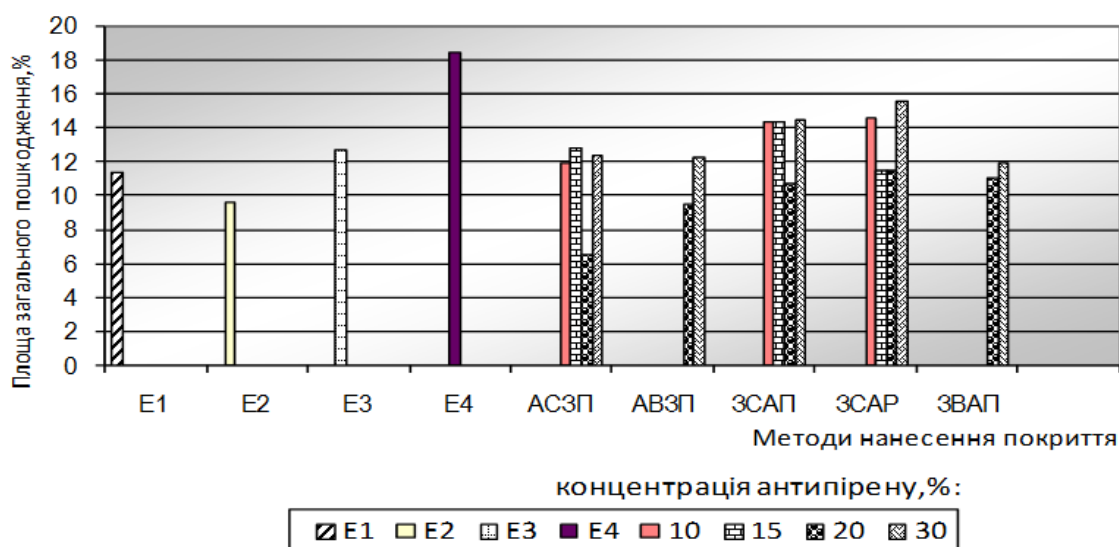


Рис. 4. Вплив методу нанесення покриттів на загальну площу пошкодження зразків тканин після випробувань на вогнестійкість, зразки просочені: E1 – золам; E2 – 20%-м розчином антипірену; E3 – 30%-м розчином антипірену; E4 – не просочений зразок

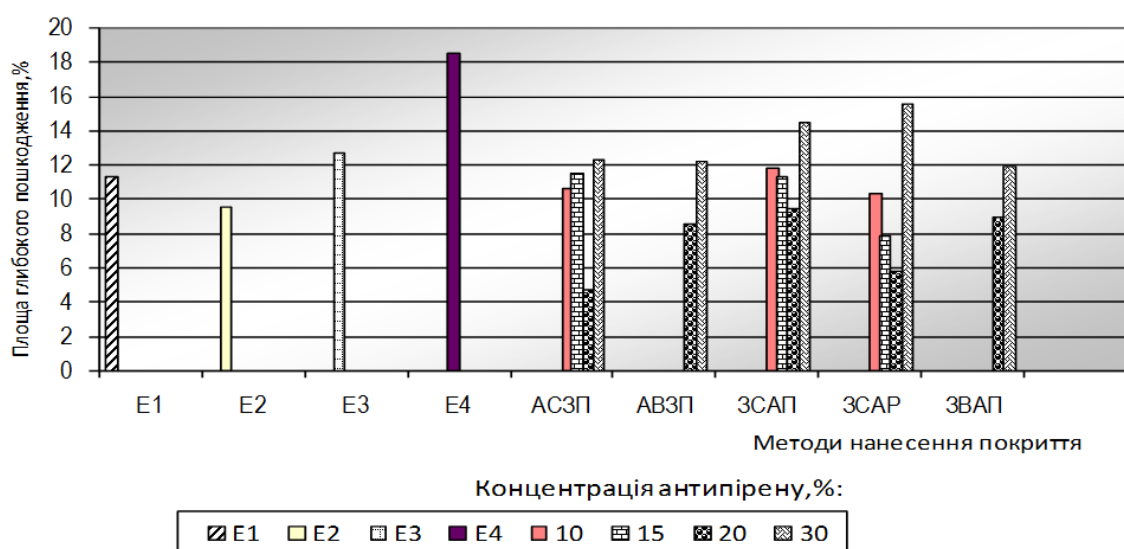


Рис. 5. Вплив методу нанесення покриттів на площу глибокого пошкодження зразків тканин після випробувань на вогнестійкість, зразки просочені: E1 – золам; E2 – 20%-м розчином антипірену; E3 – 30%-м розчином антипірену; E4 – не просочений зразок

Як видно з рисунків, площа загального пошкодження зразків просочених тканин помітно нижче, ніж у непросочених тканин, причому в разі використання 20%-го розчину ДАГФ різниця найбільш яскраво проявляється, особливо при використанні стадії сушки нижнього шару покриття (АЗСП, ЗСАП, ЗСАР). Використання бінарного покриття демонструє синергетичний ефект від дії кремнійорганічного покриття (зразок Е1) і дії антипірену (зразки Е2 і Е3). При використанні перерахованих методів нанесення покриттів площа глибокого пошкодження тканини в 2-3 рази нижче, ніж у непросоченого зразка. Найменша площа пошкодження тканини спостерігається при використанні методів АЗСП і ЗСАР.

З огляду на те, що покриття по методу АЗСП – більш жорсткі і менш еластичні, ніж покриття, отримані за методом ЗСАР, для подальших досліджень пропонується використовувати нанесення 20%-го розчину ДАГФ розпиленням на висушену поверхню гелевого покриття.

Висновки. Вивчено вплив концентрації розчину антипірену на вогнестійкість, час остаточного горіння та тління просочених зразків тканини. Досліджено вплив методу нанесення покриттів на вогнестійкість, площу пошкодження, мікроструктуру та зовнішній вигляд отриманих захисних покриттів. Встановлено, що раціональніше для подальших досліджень використовувати нанесення 20%-го розчину діамонійгідрофосфату розпиленням на висушену поверхню гелевого покриття.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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

2. 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.

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. 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.

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

7. 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.

8. 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.

9. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Силіко-фосфатні покриття на основі бінарних композицій золь тетраетоксисилану – антипірени // *Проблеми пожежної безпеки. Збірка наукових праць*. 2019, Вип. 45. С. 154-160.

10. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Вогнезахисні покриття по текстильних матеріалах на основі гібридних силіко-фосфатних гелів // *Проблеми пожежної безпеки. Збірка наукових праць*. 2018, Вип. 44. С. 130-136.

Отримано редколегією 09.10.2019

О.Б. Скородумова, Е.В. Тарахно, О.Н. Чеботарева, М.Е. Тополь

Технологические особенности получения бинарных защитных покрытий по тканям в системе золь SiO_2 – антипирены

Исследовано влияние метода нанесения покрытий на огнестойкость, площадь повреждения, микроструктуру и внешний вид текстильных материалов. Изучено влияние концентрации раствора антипирена на огнестойкость, окончательном горения и тления пропитанных золь тетраэтоксисилана образцов ткани. Исследовано микроструктуру полученных покрытий и обоснован выбор рационального метода нанесения бинарных композиций системы золь SiO_2 – антипирены на текстильные материалы.

Ключевые слова: огнестойкость, покрытия, текстильные материалы, тетраэтоксисилан, антипирены.

O. Skorodumova, E. Tarahno, O. Chebotareva, M. Topol

Technological features of obtaining binary protective coatings for fabrics in the system of sol SiO_2 – flame retardants

The effect of the coating method on fire resistance, damage area, microstructure and appearance of textile materials is investigated. The effect of the concentration of the flame retardant solution on the fire resistance, final combustion, and decay of the tissue samples impregnated with tetraethoxysilane sol was studied. The microstructure of the obtained coatings was studied and the rational choice of a rational method for applying binary compositions of the SiO_2 sol system – flame retardants to textile materials was substantiated.

Keywords: fire resistance, coatings, textile materials, tetraethoxysilane, flame retardants.