

*О. Б. Скородумова, д.т.н., професор, професор каф., НУЦЗУ,  
О. В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ,  
О. М. Чеботарьова, ад'юнкт, НУЦЗУ,  
М. С. Скрипник, курсант, НУЦЗУ*

## **ВИКОРИСТАННЯ КРЕМНІЙОРГАНІЧНОЇ СИРОВИНИ ТЕХНІЧНОГО РІВНЯ ЧИСТОТИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ БІНАРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТКАНИНАХ В СИСТЕМІ ЗОЛЬ $\text{SiO}_2$ – АНТИПІРЕНИ**

(представлено д.т.н. Кіреєвим О. О.)

Досліджено вплив різних марок технічних етилсилікатів та методу нанесення покриттів на вогнестійкість, площу пошкодження, мікроструктуру та зовнішній вигляд текстильних матеріалів. Встановлено, що термін придатності композиції на основі ЕТС-32 найбільший у порівнянні з чистим тетраетоксисиланом та ЕТС-40, текучість якої залишається достатньо високою і практично не змінюється впродовж 35хв. після приготування. Показано, що у порівнянні з не просоченими зразками використання ЕТС-32 дає змогу підвищити вогнестійкість зразків на 50% та знизити площу їх пошкодження в 3-3,5 рази, що складає менше 20% від загальної площі зразка яка перебувала в зоні дії вогню.

**Ключові слова:** вогнестійкість, захисні покриття, текстильні матеріали, етилсилікат, антипірени.

**Постановка проблеми.** Захисні костюми пожежних мають багаточасову структуру, коштовні, тому зберегти їх цілісність і продовжити термін експлуатації є важливою проблемою.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Результати останніх років з вивчення основних принципів захисту текстильних матеріалів від дії вогню [1–3] дозволили сформулювати наступне:

1. Використання захисних покриттів збільшує вогнестійкість тканини на 30-50%.

2. Збереження еластичності тканини вимагає нанесення тонкого покриття, що неминуче призводить до швидкого його прогрівання при дії вогню і початку піролізу, тому необхідний охолоджуючий ефект, який забезпечується введенням в захисну композицію антипіренів [4].

3. Метод нанесення бінарного покриття суттєво впливає на формування його однорідної структури і, як наслідок, на відсоток руйнування тканини під дією вогню.

Якщо захисний костюм пожежного просочений тільки композицією антипіренів, механізм його вогнезахисту полягає в уповільненні прогрівання тканини при дії вогню за рахунок ендотермічного розкладання антипіренів. Однак цей захист діє недовго і одноразово. Подальше використання костюма вимагає його додаткової обробки і просочення. Використання антипіренів дозволяє підвищити не стільки вогнестійкість тканини (на 12-25%), скільки запобігти її руйнування при залишковому

горінні і тлінні після видалення джерела вогню. Іншими словами, якщо костюм, просочений антипіренами, потрапляє в зону дії відкритого вогню або палаючих крапель, він загоряється, однак горіння його припиняється відразу ж після видалення джерела вогню [5]. При цьому тканина пропалюється, але не згорає повністю.

**Постановка завдання та його вирішення.** Основною перевагою комплексних захисних покриттів, зокрема, бінарних, системи  $\text{SiO}_2$  – антипірени, є можливість зберегти цілісність костюма і використовувати його багаторазово без додаткової обробки, так як покриття підвищує вогнестійкість на 30-50%, а ступінь пошкодження тканини значно знижується [6].

Було встановлено, що вид кремнійорганічного компонента покриття суттєво впливає на еластичність, товщину і вогнестійкість тканини. Найбільш ефективна дію надають метилтриетоксисилан (МТЕОС) і тетраетоксисилан (ТЕОС) [7]. Незважаючи на те, що використання бінарних покриттів підвищує термін служби костюма, його вартість залишається високою через використання дорогих хімічно чистих кремнійорганічних компонентів. Висока вартість не дозволяє використовувати такі склади для вогнезахисту, наприклад, рятувальних нош для евакуації постраждалих з палаючого багатопверхового будинку.

У зв'язку з цим актуальним напрямком досліджень є пошук більш дешевої кремнійорганічної сировини для створення бінарних захисних покриттів. В якості такої сировини можуть бути використані технічні етилсилікати, що випускаються в Україні Запорізьким державним підприємством «Кремнійполімер».

**Мета роботи** – вивчити вплив виду етилсилікатного компоненту на ступінь захисту від дії вогню текстильних матеріалів.

**Матеріали та методи досліджень.** Експериментальні золі отримували гідролізом чистого тетраетоксисилану (ТЕОС) та етилсилікатів різних марок (ЕТС) у присутності органічного розчинника в кислій області рН. Ініціацію коагуляції здійснювали, додаючи 10 %-й розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН 6-7. Як органічний розчинник використовували етанол 96 %-ї концентрації. Текучість визначали за часом витікання 10 мл золю з градуйованої трубки з отвором діаметром 3 мм. Для досліджень використовували тканини з 100%-ї бавовни, а також бавовняні тканини, що містять 1% еластану і 20% поліестеру.

Експериментальні покриття по тканинах готували методом просочення золем етилсилікату. Після просочення і видалення зайвого золю зразки сушили при (60 – 80) °С. На висушену поверхню зразків наносили шар розчину антипірену – діамонійгідрофосфату (ДАГФ) просоченням або розпилюванням и знову сушили зразки.

Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа Digital Microscope S10 1000<sup>x</sup>.

Випробування на вогнестійкість проводили на лабораторній установці, витримуючи зразки у верхній частині полум'я газового пальника та визначаючи час загорання тканини ( $\tau_3$ ). Глибину та розміри пошкодження просочених зразків тканини визначали при значенні часу загорання не просоченої тканини. Загальну площу ушкодження просочених

зразків визначали у відсотковому відношенні від загальної площі зразка, яка перебувала в зоні дії вогню.

Температуру нагрівання експериментальних зразків під час випробувань вимірювали лазерним пірометром Non-contact High Temperature Infrared thermometer НТ-6889.

**1. Дослідження впливу типу кремнійорганічного компонента на текучість просочувальних композицій.** Технічний етилсилікат, одержуваний по реакції між тетрахлоридом кремнію і етиловим спиртом, містить крім мономера  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  олігомерні похідні ефірів ортокремнієвої кислоти: ди-, три- і тетрамери [8]. Решта в етилсилікаті представлена конденсованою частиною у вигляді поліетоксисилоксанів, що містять лінійні, циклолінійні і розгалужені фрагменти [9]. Всі компоненти технічного етилсилікату внаслідок стеричних особливостей мають різну схильність до гідролізу і конденсації. В етилсилікаті-32 з вмістом мономера близько 50 % основними компонентами конденсованої частини є димер. Три- та тетрамери присутні в незначній кількості. Поліетоксисилоксани відсутні, тому він може зберігатися тривалий час, практично не змінюючи своїх властивостей [8].

В етилсилікаті-40 близько 90% становить конденсована частина, з якої приблизно половина представлена поліетоксисилоксанами циклопросторової будови. Ця марка етилсилікату також може зберігатися тривалий час без помітної зміни властивостей. Оскільки і ЕТС-32, і ЕТС-40 містять крім мономера конденсовану частину, яка некеровано прагне до гелеутворення, в їх складі присутні модифікатори, що запобігають цього процесу, так звані «обривачі ланцюга».

Гідроліз технічних етилсилікатів проходить практично одночасно з реакцією поліконденсації олігомерів малої молекулярної маси і поліетоксисилоксанів, яка ініціюється присутністю кислотного каталізатора. Активний перебіг реакції поліконденсації призводить до утворення клатратів води.

Запобігти ініціацію сітчастої поліконденсації присутніх в ньому частково конденсованих олігомерів дією сильної кислоти можливо при різкому підвищенні рН від 3–4 до 6–7 додаванням водного розчину аміаку. При цьому процес гідролізу триває, а швидкість реакції поліконденсації дуже мала, завдяки чому в гелі присутня мінімальна кількість клатратів води, тобто гель можна одержати більш однорідним. Але виникає небезпека лавиноподібної коагуляції золів. Для визначення живучості золів визначали змінення їх текучості в часі (рис. 1).

Як видно з рисунку, золі тетраетоксисилану були схильні до коагуляції і утворення агломератів частинок. Форма кривої демонструє періодичне зниження текучості золю в результаті утворення зв'язків між первинними глобулами гелю при знаходженні золю в спокої і підвищення текучості золю в результаті розриву цих зв'язків при механічному впливі (в момент наповнення трубки і виливання з неї).

Технічні етилсилікати більш стабільні в частині утворення колоїдних агломератів, тому їх плинність у перші 15 хвилин життя практично не змінюється. Різке підвищення в'язкості золю на основі ЕТС-32

спостерігається після 35 хв. Текучість золю ЕТС-40 також практично не змінюється, проте трохи нижче, ніж у золю етилсилікату-32, що пояснюється великою кількістю конденсованої частини.

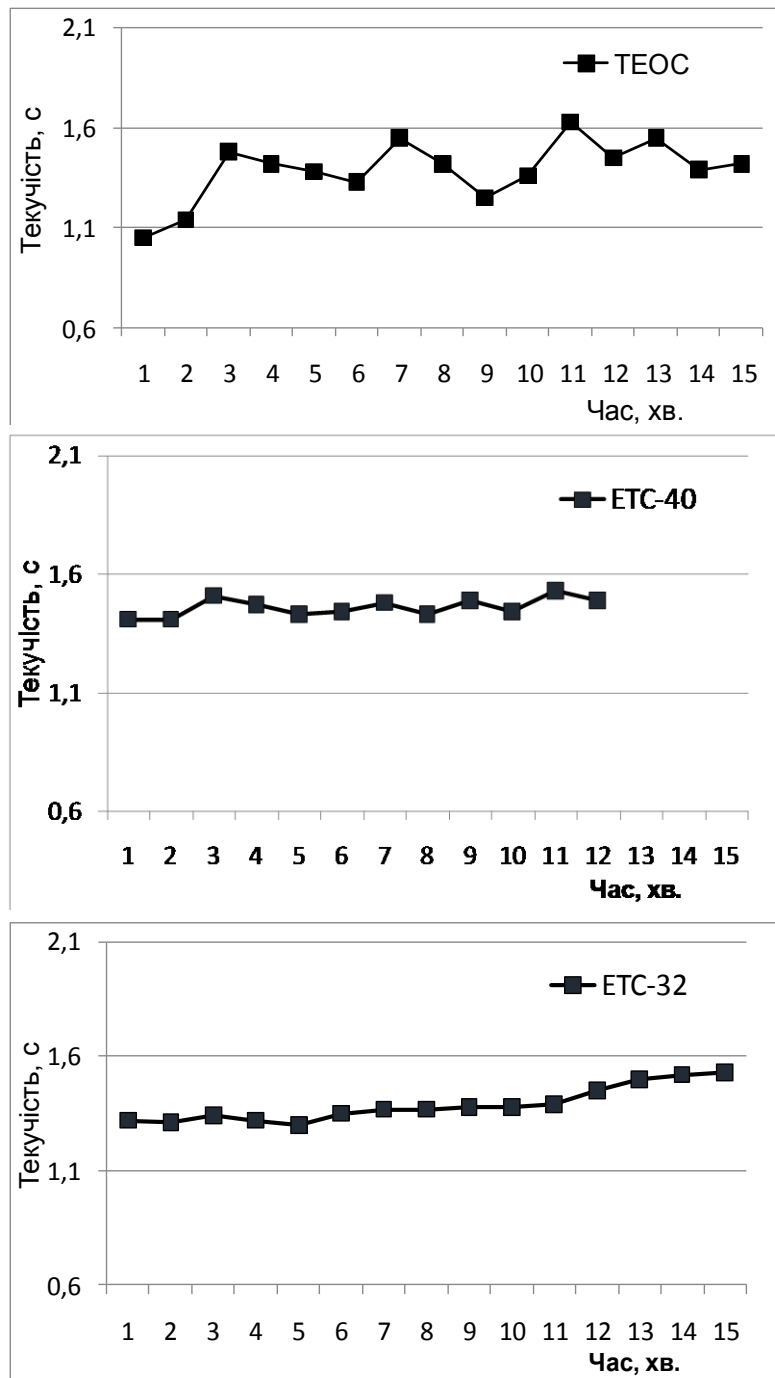
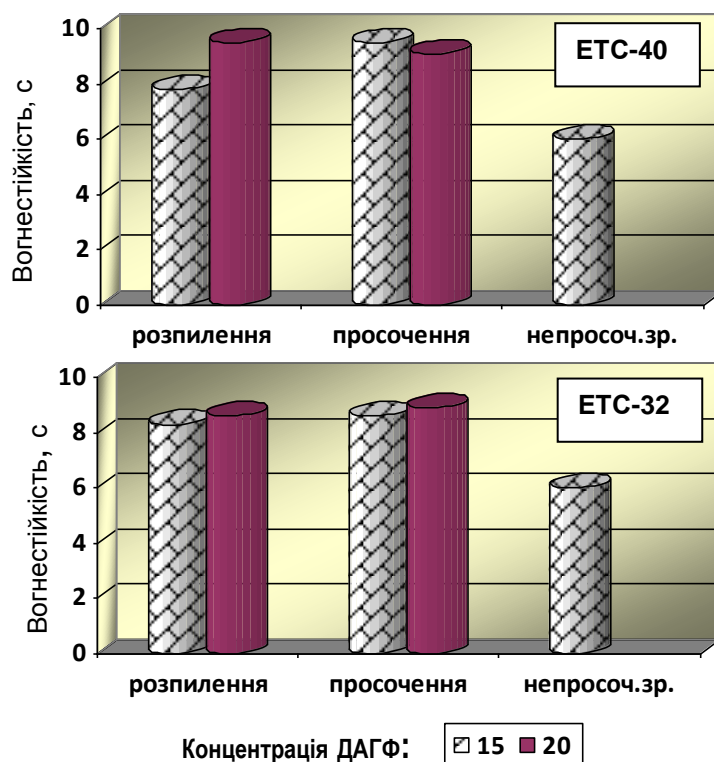


Рис. 1. Змінення текучості експериментальних золів в часі

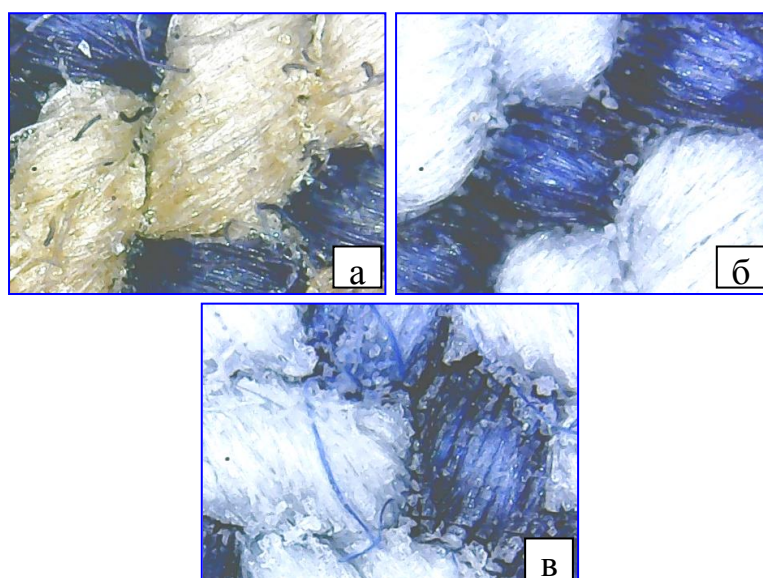
## 2. Дослідження впливу концентрації розчину антипірену та методу його нанесення на вогнестійкість просочених зразків тканини.

При підвищенні концентрації ДАГФ спостерігається підвищення вогнестійкості зразків. Така тенденція простежується при використанні різних марок етилсилікату. Покриття на основі ЕТС-40 характеризуються дещо більшою вогнестійкістю, ніж композиції на основі ЕТС-32 (рис. 2).



**Рис. 2.** Вплив концентрації антипірену на вогнестійкість просочених зразків бавовни

Не дивлячись на достатній термін життя золів, їх в'язкість значно вище, ніж у золю на основі тетраетоксисилану, що призводить до одержання жорсткішого покриття. При розведенні золю водою його текучість збільшується, густина знижується, тому він легше просочує нитки тканини. Завдяки цьому однорідність покриття збільшується, що видно на мікрофотографіях структури одержаних покриттів (рис. 3).



**Рис. 3.** Мікроструктура просочених зразків тканини (до випробувань): а – нерозбавленим золем, б – розбавленим водою у співвідношенні 1:1, в – розбавленим водою у співвідношенні 1:2

Це пояснюється тим, що в розбавлених золях при змочуванні сухої тканини менше розчинника видаляється з золю, тому лавиноподібної коагуляції не спостерігається, а покриття повільно твердне в процесі сушіння, утворюючи однорідну плівку по нитках тканини. У такому випадку величина вогнестійкості покриттів на основі розбавлених зольв практично не змінюється і на 50% вище вогнестійкості не просоченої тканини. Для порівняння золь на основі ЕТС-40 наносили на тканини з різним складом: чисті бавовняні, з додаванням 1% еластану і з добавкою 20% поліестеру. Встановлено, що в тканинах з додаванням синтетичної нитки краще наносити другий шар покриття (розчин антипірену) методом розпилення, а бавовняні тканини мають вогнестійкість вище, якщо антипірени наносити просоченням. Очевидно, це пов'язане із різною структурою натуральних та синтетичних ниток. При нанесенні другого шару покриття просоченням температура зворотного боку зразків знижується на 100 – 130 °С (рис. 4). Розведення золю водою призводить до додаткового зниження температури виворітного боку тканини.

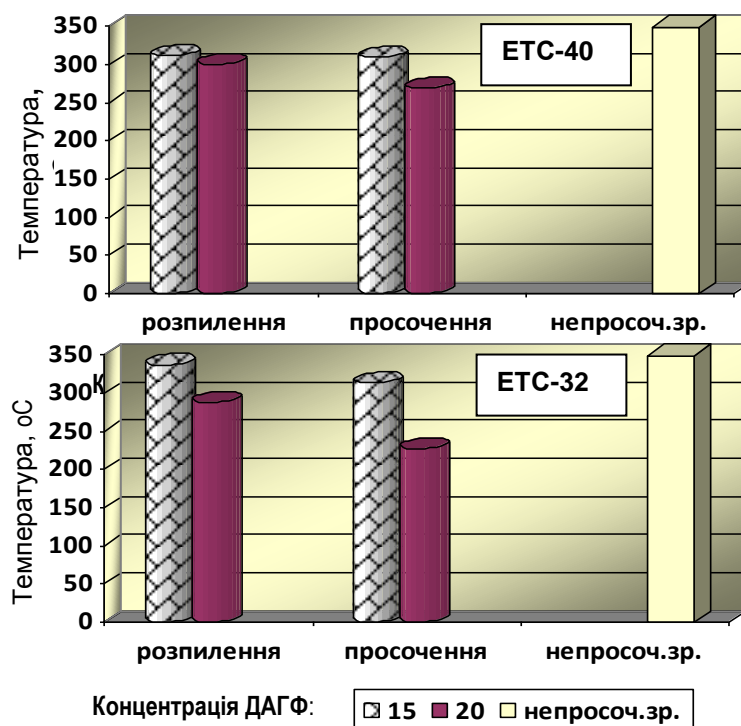


Рис. 4. Вплив концентрації антипірену та методу його нанесення на температуру зворотного боку тканини під час випробувань на вогнестійкість

**3. Дослідження впливу типу етилсилікату на площу ушкодження просочених тканин в момент випробувань на вогнестійкість.** При просочуванні чистих бавовняних тканин золями на основі різних етилсилікатів визначальну роль відіграє не тільки марка етилсилікату, але і метод нанесення розчину антипірену (рис. 5). Найбільш перспективним є використання золю ЕТС-32 при нанесенні ДАГФ методом розпилення, тому що це призводить до мінімального пошкодження тканини – площа глибокого пошкодження становила менше 20% від загальної площі тканини, яка перебувала в зоні дії вогню при випробуваннях на вогнестійкість.

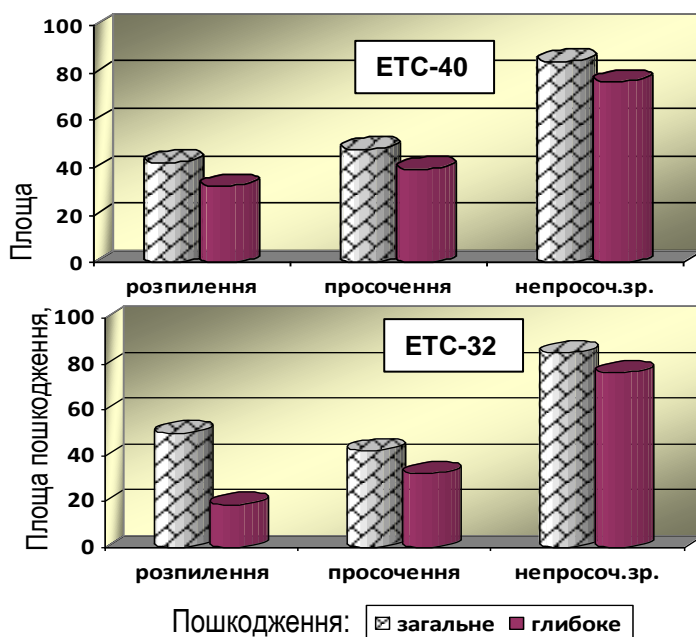


Рис. 5. Вплив методу нанесення антипірену на площу пошкодження просоченої тканини

У порівнянні з не просоченими зразками спостерігається зниження площі пошкодження в 2 рази для композицій на основі ETC-40 і 3-3,5 рази для композицій на основі ETC-32. Така ж тенденція спостерігається і при розведенні золю водою.

**Висновки.** В результаті проведених досліджень можливість використання в якості кремнійорганічного компонента бінарних захисних покриттів технічних марок етилсилікату. Встановлено, що термін придатності композиції на основі ETC-32 найбільший у порівнянні з чистим тетраетоксисиланом, текучість якої залишається достатньо високою і практично не змінюється впродовж 35хв. після приготування. Вивчено вплив типу етилсилікату на вогнестійкість і площу ушкодження зразків тканини від дії вогню. Показано, що у порівнянні з не просоченими зразками використання ETC-32 дає змогу підвищити вогнестійкість зразків на 50% та знизити площу їх пошкодження в 3-3,5 рази, що складає менше 20% від загальної площі зразка яка перебувала в зоні дії вогню.

## ЛІТЕРАТУРА

1. 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). V. 235. P. 192–203.
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. V. 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 Chemis-



try. 2017. V. 55(14). P. 2390-2396.

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

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. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Тополь М. Є., Плетюк В. Є. Силіко-фосфатні покриття на основі бінарних композицій золь тетраетокси-силану антипирени, Проблеми пожежної безпеки. Збірка наукових праць, 2019. № 45. С. 154–160.

7. 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. № 44. С.130-136.

8. Косняну К., Видя М. Литье в керамические формы / пер. с рум. М.:Машиностроение, 1980. С. 199.

9. Слиянова И. Б., Денисова Т. И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка, 1988. С. 192.

*Отримано редколегією 09.01.2020*

О. Б. Скородумова, Е. В. Тарахно, А. Н. Чеботарева, М. С. Скрипник

**Использование кремнийорганических сырья технического уровня чистоты для получения бинарных защитного покрытия по ткани в системе золь SiO<sub>2</sub> – антипирены**

Исследовано влияние различных марок технических этилсиликатов и метода нанесения покрытий на огнестойкость, площадь повреждения, микроструктуру и внешний вид текстильных материалов. Установлено, что срок годности композиции на основе ЭТС-32 наибольший в сравнении с чистым тетраэтоксисиланом и ЭТС-40. Текучесть ее остается достаточно высокой и практически не меняется в течение 35 мин. после приготовления. Показано, что по сравнению с непропитанными образцами использование ЭТС-32 позволяет повысить огнестойкость образцов на 50% и снизить площадь их повреждения в 3-3,5 раза, что составляет менее 20% от общей площади образца, находившейся в зоне действия огня.

**Ключевые слова:** огнестойкость, защитные покрытия, текстильные материалы, этилсиликат, антипирены.

O. Skorodumova, A. Tarahno, A. Chebotareva, M. Skripnik

**The use of organosilicon raw materials of a technical level of purity to obtain binary protective coatings on fabric in the SiO<sub>2</sub> sol – flame retardant system**

The effect of various grades of technical ethyl silicates and the method of coating on fire resistance, damage area, microstructure and appearance of textile materials is investigated. It was found that the shelf life of the composition based on ETS-32 is the largest in comparison with pure tetraethoxysilane and ETS-40. Its fluidity remains quite high and remains unchanged for 35 minutes. It is shown that, compared to non-impregnated samples, the use of ETS-32 allows to increase the fire resistance of samples by 50% and reduce the area of their damage by 3-3.5 times, which is less than 20% of the total area of the sample located in the fire zone.

**Keywords:** fire resistance, protective coatings, textile materials, ethyl silicate, flame retardants.