

*Е.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУГЗУ,
Л.А. Андрющенко, к.т.н., с.н.с., ИСМА НАН Украины,
А.М. Кудин, д.т.н., профессор, НУГЗУ,
Л.Н. Трефилова, к.ф.-м.н., преподаватель, НУГЗУ*

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОГНЕСТОЙКОГО ЗАЩИТНОГО ОБМУНДИРОВАНИЯ

(представлено д-ром техн. наук Андроновым В.А.)

Проведен анализ современного состояния в области разработки многослойных защитных материалов с применением кремнийорганических полимеров и композиций на их основе с пониженной пожарной опасностью. Выявлены современные тенденции и новые подходы к разработке подобных материалов.

Ключевые слова: силоксан, реакция полиприсоединения, модификация материалов, огнестойкость, эксплуатационные свойства.

Постановка проблемы. Интенсивное развитие науки и техники, внедрение новых технологий не только решают важнейшие проблемы жизнедеятельности человека, но также порождают все более сложные аварийные ситуации, сопровождаемые пожарами, вплоть до техногенных катастроф. Это требует все более совершенных средств защиты людей, борющихся с опасными для жизни ситуациями. Оптимальный уровень защиты персонала от воздействия вредных факторов при ликвидации последствий аварии может быть обеспечен с использованием многослойного защитного обмундирования, содержащего ткани и полимерные материалы. В качестве полимеров широко используют огнезащитный полиэтилен, поливинилхлорид, бутилкаучук, фторкаучук СКФ-26, полиэтилентерефталат и силоксаны [1-8]. Недостатком композиций на основе указанных органических полимеров является невысокая огнестойкость защитной одежды. Введение в их состав антипиренов позволяет только незначительно увеличить огнестойкость (до 12 секунд) защитного материала [3].

Другой актуальной проблемой является многофункциональность защитного обмундирования. Так, например, при работе с веществами, вызывающими понижение температуры желательна морозостойкость материалов. Известные композиционные материалы на основе органических полимеров обладают низкой морозостойкостью. Например, при обливке аммиаком создается температура до -80°C , а морозостойкость полиэтилена составляет $-50...-60^{\circ}\text{C}$, еще ниже она у поливинилхлорида ($-15...-30^{\circ}\text{C}$), бутилкаучука (-48°C) и фторкаучука СКФ-26 (-40°C).

Особый интерес среди полимерных материалов, применяемых

для создания защитного обмундирования от теплового воздействия, представляют кремнийорганические (силоксановые) каучуки. Наличие в составе силоксанов органических и неорганических элементов определяет сочетание в них термостойкости кварца и эластичности, свойственной органическим полимерам. Ценные технические свойства силоксанов (повышенная термостойкость, устойчивость к окислению, малый коэффициент вязкости и т.д.) являются, с одной стороны, следствием высокой энергии связи Si-O, равной 106 ккал/моль, и, с другой стороны, обусловлены ее сильным ионным характером [9]. Устойчивость к действию ультрафиолета и других видов облучения обусловлена отсутствием поглощения в УФ-области [10]. Полиорганосилоксаны и композиции на их основе благодаря уникальному комплексу свойств (термо-, морозостойкость, гибкость при низких температурах, гидрофобность, стойкость к окислению, устойчивость к влаге, радиации, низкая токсичность и биологическая инертность) наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к материалам для экстремальных условий эксплуатации [11-13].

Известны композиции с пониженной воспламеняемостью и хорошими термозащитными свойствами на основе кремнийорганических каучуков [6-8]. Однако недостаточная огнестойкость, низкая механическая прочность и низкая адгезия этих материалов к синтетическим тканям не позволяют использовать их на практике.

Актуальной проблемой является разработка защитной одежды с комплексом универсальных защитных свойств с улучшенными эксплуатационными и эргономическими характеристиками, имеющей небольшую массу и низкую стоимость. Для решения проблемы необходим поиск новых композиций, повышающих огнестойкость защитного обмундирования. Ценную информацию для рационального выбора кремнийорганических композиций и для разработки новых составов для защитного обмундирования может дать анализ публикаций и патентной литературы о характеристиках кремнийорганических материалов и последних достижениях в области их применения.

Постановка задачи и ее решение. Задачей данной работы является анализ современного состояния проблемы в области разработки многослойного защитного обмундирования с применением кремнийорганических композиций пониженной пожарной опасности.

Функциональное назначение кремнийорганических материалов для изготовления защитного обмундирования. Кремнийорганические материалы в зависимости от назначения могут выполнять различные функции и применяться в качестве защитных покрытий (от теплового воздействия, воды, агрессивных паров и жидкостей [6, 14, 15]), пропиточных [7, 16, 17] и склеивающих материалов [7, 18].

Повышение надежности многослойного защитного материала дос-

тигается, как за счет применения различных кремнийорганических материалов, каждый из которых выполняет свою функцию, так и универсальных кремнийорганических материалов, выполняющих одновременно несколько функций. В частности, в [7] приведено техническое решение, в котором кремнийорганические материалы выполняют функции пропиточного материала и термостойкого клея для соединения слоя пропитанного материала с защитной пленкой. Пропитывание стеклоткани раствором кремнийорганического каучука придает тканевой основе механическую прочность и повышает термостойкость, а применение кремнийорганического клея позволяет не только повысить термостойкость защитной одежды, но и упростить ее технологию изготовления.

В [14] описано техническое решение для изготовления накладок в виде полос для боевой одежды пожарного, в котором на одну сторону огнестойкой тканевой подложки нанесено покрытие на основе каучука СКТН, содержащее двуокись титана, и покрытие, содержащее смесь люминофоров ФВ-540-1 и ФВ-530D. На другую сторону подложки нанесено покрытие из каучука СКТН. Наличие кремнийорганического каучука в слоях люминесцентного покрытия, а также покрытие на обратной стороне материала повышают его эксплуатационные качества, изгибостойкость и износостойкость. Применение в покрытии двух люминофоров ФВ-540-1 и ФВ-530D, второй из которых имеет большую длительность послесвечения, увеличивает длительность свечения покрытия. Присутствие в покрытии двуокиси титана увеличивает интенсивность этого свечения. Таким образом, защитный материал с применением многослойного покрытия на основе кремнийорганического каучука обладает высокой тепло- и огнестойкостью, высокой интенсивностью и длительностью послесвечения.

В [18] описан состав композиции на основе силоксанового каучука для огнестойкого материала с покрытием из этой композиции, которая обеспечивает повышение огнестойкости, устойчивости к истиранию и одновременно обладает высокими клеящими свойствами по отношению к материалам с вулканизированным силоксановым покрытием. При использовании композиции получают шов, который является одновременно эластичным, прочным и, самое главное, огнестойким. Это чрезвычайно важно для того, чтобы при воздействии огня изделие не развалилось на детали, и не потеряло способности выполнять защитную функцию.

В последнее время значительное внимание уделяется совершенствованию защитного обмундирования, повышению его защитных свойств, улучшению физико-технических характеристик, включающих в себя конструирование, функциональность, эксплуатационные возможности, а также эргономических свойств, качества работы в эксплуатируемой защитной одежде.

Для защиты от теплового воздействия с целью расширения перечня работ за счет повышения комфортности условий работы пожарных предложено техническое решение [5]. В указанном патенте защитная одежда содержит наружный слой, промежуточный теплоизоляционный слой, внутренний слой и гидроизоляционный слой. При этом гидроизоляционный слой, выполненный из кремнийорганического материала, расположен между наружным и промежуточным теплоизоляционными слоями. Он обеспечивает одновременно защиту пожарного от воздействия высокой температуры и предохраняет от попадания воды на тело человека. При этом важно, чтобы сумма толщин наружного и гидроизоляционного слоев составляла не менее 0,02 и не более 0,05 от толщины промежуточного теплоизоляционного слоя, а толщина гидроизоляционного слоя была не менее 0,10 и не более 0,35 от толщины наружного слоя. Указанное соотношение толщин слоев защитного обмундирования позволяет снизить вес при условии сохранения оптимальных параметров воздухообмена и гидроизоляции. Однако следует отметить, что такое защитное обмундирование обладает низкими эксплуатационными качествами. При воздействии на одежду пожарного в процессе эксплуатации знакопеременных нагрузок происходит истирание и разрушение защитного материала. Кроме того, у такого материала относительно высокий расход полимера на создание гидроизоляционного слоя с хорошими водостойкими характеристиками. Существенным недостатком обсуждаемого технического решения являются также ограниченные функциональные возможности обмундирования, так как наружный слой не обладает грязе-, водо- и маслоотталкивающими свойствами, что приводит к увеличению веса ткани при воздействии масла, нефти и к возможности возгорания защитной одежды пожарного, находящегося в зоне очага пожара. Повысить эксплуатационные качества (изгибо- и износостойкости) такого защитного обмундирования можно за счет введения в состав силоксановой композиции гидроизоляционного слоя аэросила марки А-300 или А-380 [19]. Состав силоксановой композиции с таким наполнителем обеспечивает наименьший расход гидроизоляционного слоя при сохранении водостойких свойств материала.

Авторами [16] предложен вариант защитного обмундирования, в котором пропитка наружного слоя из полиарамидного материала раствором полимера на основе силиконовых соединений обеспечивает грязе-, водо- и маслостойкость и гарантирует его защиту от возгорания из-за присутствия нефтяных и/или смазочных продуктов. В качестве силиконовых соединений целесообразно использовать фторсилоксановые каучуки.

В патенте [17] описано усовершенствованное композиционное изделие, которое превосходит выше описанные по уровню удобства и защиты. Оно включает в себя, по меньшей мере, один текстильный ма-

териал, изготовленный из волокон/нитей, и имеющий частично внутренний прерывистый рисунок пропиточного кремнийорганического материала. Рисунок пронизывает, по меньшей мере, частично поперечное сечение указанного первого текстильного материала, образуя пропитанные и непропитанные области в соответствии с прерывистым рисунком. Непропитанные области являются воздухопроницаемыми, и могут включать функциональное покрытие. Изделие является проницаемым для воздуха и для водяного пара, и непроницаемым для воды. Пропиточный материал может содержать смесь кремнийорганического соединения и вспененного графита, который благодаря своей пористости препятствует передаче тепла и предотвращает горение текстильного композита.

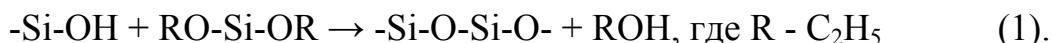
В другом варианте этого технического решения композитное изделие включает первый текстильный и второй текстильный материалы, которые соединены между собой пропиточным кремнийорганическим материалом. Пропиточный материал выполняет две функции: он связывает два слоя текстильного материала и заполняет поры и промежутки в пропитанных областях, обеспечивая повышение надежности защитного материала.

Влияние компонентного состава композиций на эксплуатационные свойства защитного обмундирования. Для пропитки тканей и создания защитных покрытий используют растворы высокомолекулярных кремнийорганических полимеров и композиции на основе низкомолекулярных каучуков (олигосилоксанов). Использование растворов вызывает ряд трудностей, связанных с необходимостью обеспечения взрывобезопасности процесса. Вулканизация высокомолекулярных каучуков перекисями невозможна, поскольку кислород воздуха дезактивирует ее в тонких слоях. Нанесение силоксановых покрытий на ткани осуществляется на шпреди́нг-машинах непрерывного действия, поэтому время отверждения покрытий ограничено и составляет 3-5 минут. При большем времени отверждения производительность агрегата становится экономически нецелесообразной.

Композиции на основе олигосилоксанов могут отверждаться целым рядом каталитических систем, на которые не влияет кислород воздуха. По способу вулканизации такие композиции делятся на две группы: отверждаемые (вулканизуемые) по реакции поликонденсации и по реакции полиприсоединения, которая является частным случаем реакции гидросилилирования.

Композиции на основе кремнийорганических каучуков, отверждаемых по реакции поликонденсации. Низкомолекулярные силоксановые каучуки под общим названием СКТН марок А, Б, В, Г, различающиеся по молекулярному весу и вязкости, содержат силанольные группы Si-OH, по которым происходит вулканизация (структурирование) каучу-

ка. Вулканизация каучуков СКТН осуществляется по схеме [20]



Для вулканизации каучука СКТН в качестве отвердителя используют тетраэтоксисилан, этилсиликат-32, этилсиликат-40, эфиры орто-титановой кислоты и др. В качестве катализатора-ускорителя отверждения применяют октоат олова, дибутилдилауринат олова, олово двухлористое двуводное и оксид кальция. Недостатком композиции, содержащей в качестве катализатора октоат олова, является ее невысокая стабильность (жизнеспособность) – 20-40 минут при комнатной температуре. Из-за структурирования композиция теряет текучесть, что не позволяет организовать технологический процесс производства рулонных текстильных материалов с силоксановым покрытием. Кроме того, покрытие, получаемое с использованием этой композиции, обладает низкой устойчивостью к истиранию (~500 г/кВт×час). Для получения огнестойких материалов, имеющих большое время стабильного состояния при хранении при комнатной температуре, в качестве катализатора используют металлопорфиразины олова, железа, меди, кобальта [21, 22]. Стабильность композиций при комнатной температуре, содержащих указанные катализаторы, составляет 14-18 суток. При температурах 150-160° С композиции, содержащие металлопорфиразины, отверждаются за время, соизмеримое со временем отверждения композиций, содержащих обычно применяемые оловоорганические катализаторы. Указанные свойства композиций на основе каучука СКТН, которые содержат в качестве катализаторов металлопорфиразины, объясняются высокой термической и химической стабильностью последних [23]. Авторы патента [21] предложили использовать в качестве катализатора олеиновую кислоту и окта(п-бромфенол)-тетраазапорфиринатокобальт. Для получения огнестойкого материала композицию наносят на капроновую ткань ножевой раклей двумя штрихами с последующей термообработкой при температуре 169-165°С в термокамере в течение 2-3 минут. При комнатной температуре такая композиция сохраняет свою стабильность до 17 суток. Однако огнестойкость образцов, пропитанных такой композицией (65 секунд), их устойчивость к истиранию (60 г/кВт×час) оставляют желать лучшего. Невысокие клеящие свойства такой композиции ограничивают возможность ее применения для склеивания деталей защитной одежды.

Использование в составе кремнийорганических композиций в качестве катализатора октафенилтетраазапорфиринатокобальта (II) или октафенилтетрапиразинопорфиринатокобальта (II) [24] позволяет повысить устойчивость защитных материалов к истиранию (6,5-13,0 г×Вт⁻¹×ч⁻¹) и водоупорность (820 мм вод. ст.). Прочность связи

покрытия с капроновой основой составляет 7,6-8,4 Н/см. Продолжительность стабильного состояния композиции составляет 24 часа, что дает возможность использовать ее в условиях непрерывного технологического процесса.

Значительное улучшение адгезионных свойств защитных материалов с использованием силоксановых композиций достигается путем их модифицирования соединениями бора. Известно, что при взаимодействии полисилоксандиолов с борной кислотой происходит вхождение бора в силоксановую структуру [25]. При этом даже небольшое количество бора (~ 1%) существенно повышает адгезию силоксановых композиций и покрытий к различным материалам. Специфические свойства борсилоксановых эластомеров объясняются образованием надмолекулярных структур за счет образования координационных связей бора [26, 27].

Авторы патента [18] разработали силоксановую композицию, содержащую в качестве отвердителя этилсиликат-40 и тетрабутоксититан, а в качестве – катализатора фталоцианин кобальта и борную кислоту, которая наряду с высокими адгезионными свойствами позволяет повысить огнестойкость защитного материала до 80 секунд. Недостатком композиции является ограниченное время стабильного состояния при комнатной температуре.

Увеличение времени стабильного состояния силоксановой композиции при комнатной температуре до 26 часов достигнуто в [28]. Композиция содержит силоксановый каучук, в качестве отвердителя – этилсиликат-40 или тетраэтоксисилан, в качестве катализатора – олово двухлористое двуводное и оксид кальция, а также борсилоксановый олигомер. Композиция предназначена для рулонных текстильных материалов и обеспечивает прочность связи покрытия с капроновой тканью до 9,1 Н/см, а с лавсановой – до 8,9 Н/см. При этом жесткость получаемых защитных материалов не превышает 90- 92 сН.

Авторы патента [29] разработали состав кремнийорганической композиции для огнестойкого материала, содержащей в качестве отвердителя, наряду с этилсиликатом-40 или тетраэтоксисиланом, алкоксититанатборат, где алкокси-группами являются этокси-, пропокси- или бутокси-группы. Огнестойкость защитных материалов, пропитанных этой композицией, составляет 2,5 мин в открытом пламени, а устойчивость покрытий к истиранию – 61-68 г/кВт×час. Более высокие показатели защитных материалов по водонепроницаемости (72 часа), устойчивости к истиранию (39-47 г/кВт×час) и огнестойкости (до 305 сек) достигнуты за счет введения в состав кремнийорганической композиции пятиокси ванадия.

Недостатком композиций на основе каучука СКТН, которые отверждаются по реакции поликонденсации, является выделение побоч-

ных продуктов (спирта, воды или уксусной кислоты). При отверждении эти побочные соединения частично капсулируются в вулканизированных силоксановых покрытиях и отрицательно влияют на свойства получаемых материалов, повышая их пожарную опасность и ухудшая физико-механические свойства.

Композиции, отверждаемые по реакции полиприсоединения.

В качестве основы таких композиций используют олигосилоксаны, содержащие в своем составе не менее 2-х ненасыщенных органических групп (чаще всего винильный радикал), а в качестве структурирующего агента – олигосилоксаны, содержащие не менее 3-х гидридсилоксановых групп (Si-H). Вулканизация происходит в присутствии катализатора по схеме [31]



Скорость реакции определяется условиями ее проведения: температурой, типом и количеством используемого катализатора. В качестве катализатора отверждения наибольшее распространение получили катализатор Спайера (раствор соли платинохлористоводородной кислоты в кетонах) и различные соединения родия.

В настоящее время чаще всего используются катализаторы, представляющие собой комплексные соединения платины с ненасыщенными кремнийорганическими мономерами [32, 33]. Специфические особенности таких композиций состоят в том, что 1) они имеют достаточно высокие физико-механические характеристики в ненаполненном состоянии, 2) обеспечивают возможность быстрой вулканизации при умеренном нагревании в сочетании с большой жизнеспособностью при комнатной температуре, 3) обладают высокой деструктивной устойчивостью, в том числе и в закрытых объемах. Поэтому США, Германия, Япония и другие страны используют в своей промышленной практике олигосилоксаны, отверждаемые по реакции полиприсоединения.

В качестве покрытий широко применяют композиции марок 3605, 9252-250, 9151-200 фирмы Dow Corning [34]. Композиции состоят из двух компонентов. Компонент А – это силоксановый каучук, содержащий винильные группы и катализатор – гексахлорплатиноводородную кислоту. Компонент В – силоксановый каучук, содержащий гидридсилоксановые группы. Перед употреблением компоненты смешиваются в массовом соотношении 10:1. Жизнеспособность композиции при комнатной температуре составляет 12 часов. Композицию наносят ножевой раклей на тканевую основу, и полученный полуфабрикат подвергают термообработке при 150-180 °С.

Методом инфракрасной спектроскопии авторы [34, 35] изучили деструкцию отвержденных силоксановых покрытий на основе компо-

зиции Dow Corning, каучука СКТН и капроновых тканей с отвержденными покрытиями на основе указанных композиций. Показано, что деструкция отвержденных каучуков происходит по связям $-C-H$, $-Si-O-Si-$, $-Si-CH_3$ и что наиболее интенсивно протекают процессы деструкции с участием силанольных групп $-Si-OH$. При отверждении покрытий на основе силоксановых композиций методом полиприсоединения, реакция протекает без выделения побочных соединений со 100%-ным выходом структурированного эластомера. Это позволяет повысить пожарную безопасность материалов с вулканизованным силоксановым покрытием и их эксплуатационные свойства.

Вулканизованные покрытия на основе силоксановых каучуков полностью устраняют плавкость капрона из-за образования водородных связей между NH-группами капрона и кислородом отвержденного силоксана и, благодаря коксообразованию, повышают пожарную безопасность получаемых материалов с силоксановым покрытием.

Свойства защитных материалов с силоксановым покрытием на основе композиций Dow Corning, отвержденного методом полиприсоединения, и композиций на основе силоксанового каучука СКТН, в том числе модифицированных соединениями бора, приведены в таблицах 1-3. Анализ данных, приведенных в таблицах, показывает, что защитные материалы с покрытием фирмы Dow Corning, отвержденные методом полиприсоединения, превосходят аналогичные материалы на основе каучука СКТН по пожарной безопасности, водостойкости и физико-механическим свойствам. Вместе с тем модифицирование силоксановых покрытий соединениями бора (борной кислотой, борным ангидридом и триэтилборатом) приводит к существенному снижению их пожарной опасности и улучшению физико-механических свойств. При этом существенно возрастает прочность связи покрытия с тканевой основой. Следует отметить, что по сравнению с высокомолекулярным каучуком СКТН-Г, у материалов, полученных с использованием каучука СКТН-А, прочность такой связи заметно выше. По мнению авторов [27], модифицирование силоксановых покрытий борной кислотой и ее производными происходит в первую очередь по силанольным группам $Si-OH$, число которых в каучуке СКТН-А приблизительно в 3 раза больше, чем в каучуке СКТН-Г.

Тенденции и перспективы в области разработки защитных материалов с силоксановым покрытием. Одним из главных направлений в современном полимерном материаловедении является создание новых функциональных материалов, в которых используются компоненты нанометрового масштаба (1-100 нм). Перспективность применения измельченного минерала шунгит с размером частиц порядка 50 нм для улучшения физико-механических характеристик композиций на основе каучука СКТН-А обсуждается в [36]. При переходе от дисперсного порошка с размером частиц ~ 5 мкм к порошку частиц наноразмерного

диапазона наблюдается существенное улучшение прочностных и упругих свойств силиконов. Уменьшение размера частиц приводит также и к увеличению сопротивления раздиру, что особенно актуально для силиконовых композиций. Механическая прочность на разрыв композитов, наполненных порошком шунгита с размером частиц ~50 нм, составляет 3,58 МПа, что в 7 раз выше прочности ненаполненного образца. Максимальное значение сопротивления раздиру композита, наполненного нанопорошком, составляет 7,06 кН/м, что примерно в 2 раза выше, чем для композиций, наполненных микропорошком.

Табл. 1. Защитные свойства материалов в зависимости от состава силиконовых композиций

№	Состав композиции		Свойства защитных материалов					ЛИ	
	Компоненты	C, масс.ч	F, с	O _i , %	S, Н/с м	U, г/кВт×ч			M, г
						масс	объем		
1	Каучук СКТН-Г Этилсиликат-40 Октоат олова	100 15,0 1,0	40	30	2,1	–	400	240	[6] [34]
2	Композиция Dow Corning 9151-200: Компонент А Компонент В	100 10,0	68	33	8,2	–	240	238	[34]
3	Каучук СКТН-А Этилсиликат-40 Октоат олова, Борная кислота	100 15,0 1,0 5,0	48	35	12,3	39,5	–	230	[27]
4	Каучук СКТН-Г Тетраэтоксисилан Октоат олова Триэтилборат	100 12,0 1,0 10,0	59	39	8,7	32,4	–	238	[27]
5	Каучук СКТН-Г Тетраэтоксисилан Тетрабутоксититан Борный ангидрид	100 12,0 1,0 5,0	55	36	11,5	41,8	–	238	[27]

Тканевая основа – капрон. F – воспламеняемость, с; O_i – кислородный индекс, %; S – прочность связи покрытия с основой, Н/см; U – истираемость, г/кВт×ч; M – масса 1 м² пропитанного материала, г; C – содержание компонентов, масс.часть.

Табл. 2. Физико-механические свойства защитных материалов в зависимости от состава силиконовых композиций

№	Состав композиций		Свойства материалов с покрытием				
	Компоненты	C, масс.ч	U, г/Вт×ч	H _и , мм вод.ст.	S, Н/с м	R, сН	ЛИ
1	Каучук СКТН-А Этилсиликат-40 Октафенилтетрааза- порфиригатокобальт(II)	100 10,0 0,5	13,0	550	7,6	90	[24]
2	Каучук СКТН-Г Этилсиликат-40 Октафенилтетрааза- порфиригатокобальт (II)	100 15,0 0,75	7,2	820	8,0	85	[24]
3	Каучук СКТН-Б Этилсиликат-40 Октафенилтетра- пиазинопорфираза- токобальт (II)	100 20,0 1,0	7,0	810	8,2	87	[24]
4	Каучук СКТН-А Этилсиликат-40 Олово двухлористое двуводное Оксид кальция Борсиликоновый оли- гомер	100 15,0 3,0 3,0 15,0	156	300	8,4	80	[28]

В качестве современных инновационных ингредиентов, снижающих пожарную опасность покрытий, применяются углеродные нанотрубки. Это достаточно новый перспективный материал, представляющий собой полые трубки размером 20-30000 нм, состоящие из свернутых слоев углерода. Композиционные материалы с их наполнением имеют малый вес при повышенной прочности, высокую износостойчивость, значительную термостойкость, устойчивость к возгоранию, стойкость к воздействию агрессивных сред. Эти свойства являются чрезвычайно важными при создании современного защитного обмундирования.

Разработкой инновационных материалов для создания защитной одежды занимаются многочисленные зарубежные компании и фирмы, такие, как, например, [37-40]. Немецкая фирма НКО Heat Protection Group разработала защитную одежду на основе термостойких волокон, которая обеспечивает максимальную защиту в рабочих зонах с повышенной температурой до 1600°C.

Табл. 3. Эксплуатационные свойства защитных материалов в зависимости от состава силиконовых композиций

№	Состав композиции		Эксплуатационные свойства материалов				ЛИ
	Компоненты	<i>C</i> , масс.ч	<i>F</i> , с	<i>H</i> , час	<i>U</i> , г/кВт×ч	<i>T</i> , сутки	
1	Каучук СКТН-А Этилсиликат-40 Тетрабутоксититан	100 25 25	30	24	75	3	[8]
2	Каучук СКТН-А Этилсиликат-40 Пропоксититанборат	100 30 30	150	24	68	22	[29]
3	Каучук СКТН-А Этилсиликат-40 Пропоксититанборат Ванадиевый ангидрид	100 30 20 20	312	72	46	23	[30]

Тканевая основа – капрон. *F* – воспламеняемость, с; *H* – водонепроницаемость по Кошелю, ч; *U* – истираемость, г/кВт×час, *T* – стабильность композиции при комнатной температуре, сутки; *C* – содержание компонентов, масс.часть.

Для увеличения механической и химической стойкости зарубежные фирмы используют силиконовые композиции. Компания Silotex (Германия) разработала силиконовые ткани для защитной одежды, выдерживающей воздействие температур в интервале от -40°C до $+250^{\circ}\text{C}$. При разработке современной защитной одежды используют традиционный способ пропитки огнестойкой тканевой основы силиконовыми материалами.

Выводы. Проведенный анализ патентной и научно-технической литературы показал, что применение кремнийорганических композиций для создания защитного обмундирования улучшает его эксплуатационные и функциональные свойства. Существенное снижение пожарной опасности, истираемости, жесткости, повышение огнестойкости и механической прочности достигается благодаря введению в состав кремнийорганических композиций модифицирующих и технологических добавок. В выборе новых подходов к созданию защитной одежды большое внимание уделяется дизайну и внешнему виду защитного обмундирования, что дает значительные конкурентные преимущества на потребительском рынке. Для дальнейшего прогресса в создании защитной одежды перспективно использование нанотехнологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 4792480 USA, Int. Cl⁴ B232 B27/00. Laminate material for use in protective clothing / Paul X. Freund, Sheridan J. Rodgers, Christopher J. Kairys. – № 07/095.682; заявл. 14.09.97; опубл. 20.12.88.

2. Пат. на изобретение 2008044, Российская Федерация, МПК А62 В 17/00. Огнезащитный волокнистый материал / Белцин М.Н., Васильев Ю.Г., Волков В.И., Выгодин В.А., Садкова Н.А., Сивый Б.П., Трофимов Н.Н., Усов Е.П., – № 5043806/12; заявл. 12.03.92; опубл. 28.02.94; Бюл. №4.

3. Пат. на изобретение 210140, Российская Федерация, МПК С09 К21/146. Огнезащитный текстильный материал / Журко А.В., Шаталов Э.В. Дорохов В.М., Холстов В.И., Некраха А.В., Кузьмин А.С. – № 95119185/04; заявл.13.11.95; опубл.10.01.98.

4. Пат. на изобретение 2082469, Российская Федерация, МПК А62 В 17/00, А41В 13/00. Материал для теплозащитной одежды / Арефьев Л.Е., Белицин М.Н., Брагин В.И, Выгодин В.А., Садкова Н.А. – № 95119286/02; заявл. 16.11.95; опубл. 27.06.97.

5. Пат. на изобретение 2112409, Российская Федерация, МПК А41D13/00, А62В17/00. Защитное обмундирование от теплового воздействия / Харитонов Е.А. – №2112409; заявл.10.09.97; опубл. 10.06.98.

6. Пат. на изобретение 2203993, Российская Федерация, МПК СD06 М15/643, 15/248, С08К 21/14. Огнестойкий текстильный материал / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Никитин Ю.А. – №2001135972/04; опубл. 15.07.03; Бюл. №14.

7. Пат. на изобретение №2141403, Российская Федерация, МПК: С09К21/00, А4D13/00. Композиционный материал для защитной одежды / Очкуренко В.И., Мычко. А.А., Бегун В.П., Гоман Н.И., Павельева Т.Н., Позняков В.Г. – №951110030/04; заявл. 14.06; опубл. 20.11.99.

8. Пат. на изобретение 2265683, Российская Федерация, МПК С2D06 М15/693, 15/248, С09 К21/14. Композиция для получения огнестойких текстильных материалов / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В., – №2003136901/04; заявл. 22.12.03; опубл.10.12.05; Бюл. №34.

9. Долгов О.П. Кремнийорганические жидкие каучуки материалы на их основе / Долгов О.П., Воронков М.Г., Гринблат М.П. – Ленинград: Химия, 1975. – 260с.

10. Гармонов И.В Синтетический каучук / Гармонов И.В – Л.: Химия, 1983. – 560 с.

11. Андриющенко Л.А. Кремнийорганические материалы для сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений (обзор) / Любовь Андриющенко, Борис Гринёв // Приборы и техника эксперимента. – 1998. – №4. – С. 5-22.

12. Андриющенко Л.А., Горбачева Т.Е., Бедрик А.И. Кремнийорганические материалы для огнестойкого защитного обмундирования

нические сцинтилляционные материалы / Андриященко Л.А., Горбачева Т.Е., Бедрик А.И. // Полимерный журнал. – 2009. – №3. – С. 230-234.

13. Смирнова Е.Л. Полимерные материалы для средств индивидуальной защиты в экстремальных условиях / Смирнова Е.Л., Ключков В.И. // Каучук и резина. – 2002. – №4. – С. 37-39.

14. Пат. на изобретение 2179469, Российская Федерация, МПК А62В17/00. Материал с люминесцентным покрытием / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В., – № 2000123347/12; заявл. 05.09.00; опубл. 20.02.02; Бюл. №35.

15. Пат. на изобретение 2201352 С1, Российская Федерация, МПК:В2В27/04, А62В17/00. Теплостойкий защитный материал / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В. – № 2001135972/04; заявл. 25.12.2001; опубл. 27.03.2003.

16. Пат. на изобретение 2213596, Российская Федерация, МПК А41D, А62В. Защитное обмундирование для пожарных / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В., Логинов В.И., Семенов С.Ю. – №2002129261/12; опубл. 10.10.03.

17. Пат. на изобретение 2501000, Российская Федерация, МПК В2В27/04, А62В17/00, D06N7/00, D06N7/06, В32В27/12, В32В3/10, D06M15/643. Текстильное композитное изделие / Шварц Ш., Штюбер В., Петцольдт С., DE. – № 2012123745/05; заявл. 09.11.10; опубл. 20.12.13; Бюл. № 35.

18. Пат. на изобретение 2490288 С1, Российская Федерация, МПК:С08L83/04; С08L83/06; С09J183/04; С09J183/06, С09К21/02. Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для огнестойкого материала / Хелевина О.Г. – №2012112569/05; заявл.30.03.12; опубл. 20.08.13; Бюл. № 23.

19. Пат. на изобретение 2164930, Российская Федерация, МПК:С09К21/00, В32В25/00 / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В.; опубл.10.04.01.

20. Андриященко Л.А. Высокотемпературные сцинтилляционные блоки для гамма-спектрометрии / Андриященко Л.А., Вершинина С.П., Гринев Б.В., Янкелевич В.Л. – Донецк: ДонФТИ, 1989. – 25 с. – (Препринт ДонФТИ-89-66).

21. Пат. на изобретение 2393184, Российская Федерация, МПК С08L83/04 С09К21/14 (2006/01). Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для огнестойкого материала / Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Пухова Е.И. – №2009108777/04; заявл. 10.03.09; опубл. 27.06.10; Бюл. №20.

22. Тимофеева С.В. Использование металлопорфиразинов как высокотемпературных катализаторов для получения материалов с силоксановым покрытием пониженной пожарной опасности / Тимофеева С.В., Пухова Е.И., Осипов А.Е., Хелевина О.Г. // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – №3. – С. 37-30.

23. Тарасевич М.Р. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина – Москва: Наука, 1982. – С. 127.

24. Пат. на изобретение 2512342 С1, Российская Федерация, МПК С09D 183/06 D06M 15/693 D06M15/643 С09K 21/14 D06M 10/34(2006/01). Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для покрытия текстильного материала / Хелевина О.Г., Малясова А.С. – № 2012153274/05; заявл 12.12.12; опубл. 10.04.14; Бюл №10.

25. Клебанский А.Л. Взаимодействие полисилоксидиолов с борной кислотой / Клебанский А.Л., Коган Э.В. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Хим. – 1965. – №31. – С. 114-122.

26. Грубер В.Н. Влияние надмолекулярной структуры на термостойкость силоксановых эластомеров / Грубер В.Н., Клебанский А.Л., Дегтева Т.Г, Кузьминский А.С., Михайлов Т.А., Кузьмина Е.В. // Высокомолекулярные соединения. – 1965. – Т.7. -№3. – С. 462-469.

27. Тимофеева С.В. Создание защитных материалов пониженной пожарной опасности модифицированием силоксановых покрытий соединениями бора / Тимофеева С.В., Осипов А.Е., Хелевина О.Г. // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. – №6. – С. 19-22.

28. Пат. на изобретение № 2458090, Российская Федерация, МПК: С08L83/8 С08K3/16 С08K/22 С08K/54 С08K/55 (2006/01). Композиция на основе жидких силоксановых каучуков для покрытий рулонных текстильных материалов / Хелевина О.Г. – № 2011109420/05; заявл. 11.09.11; опубл. 10.09.12; Бюл. №25.

29. Пат. на изобретение 2460751 С1, Российская Федерация, МПК С09D183/04; D06M 15/693; С06M 15/634; С09K 21/14; D06M 101/34 (2006/01). Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для огнестойкого материала / Хелевина О.Г. – № 20011115025/05; заявл. 15.04.11; опубл. 10.09.12; Бюл. №25.

30. Пат. на изобретение 2529 227 С1, Российская Федерация, МПК С 08L 83/06, С09D 183/04, С09K 21/14, С08 К 3/22, С08K 4/5415, С08K 5/55, D06M 15/693 (2006.01). Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для покрытия огнестойкого защитного материала / Хелевина О.Г. – № 201311719605; опубл. 15.04.2014; Бюл № 27.

31. Северный В.В., Нанушьян С.Р., Полис А.Б., Макаренко И.Б. Исследование эластомеров, вулканизуемых по реакции полиприсоединения // Новые направления химии кремнийорганических соединений : (сборник) – М.: НИИТЭХим, 1985. – С. 128-134.

32. Пат. на винахід 16597, Україна, МПК G 01T 1/20. Элемент оптического зв'язку для сцинтиляційного детектора / Андрищенко Л.А., Гриньов Б.В., Гершун О.С., Янкелевич В.Л. (Україна), Южелевський Ю.А., Рогожин А.А., Гришаев С.І (Російська Федерація) – № 4874391; заявл: 16.10.90; опубл. 29.08.97; ПВ №4.

33. Кремнійорганічні композиції для елементів оптичного зв'язку та оптичних покриттів сцинтиляторів / Андрущенко Л.А., Гриньов Б.В., Кудін О.М. // Тези доп. X-ї Української конференції з високомолекулярних сполук, 12-14 жовтня, Київ (Україна). — Київ, 2004. — С. 89.

34. Тимофеева С.В. Материалы пониженной пожарной опасности с покрытием на основе жидких силоксановых каучуков, отвержденным методом полиприсоединения / Тимофеева С.В., Малясова А.С., Хелевина О.Г. // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. -Т. 20. – № 9. – С. 22-25.

35. Тимофеева С.В. Деструкция отвержденных силоксановых покрытий и капроновых тканей с отвержденным силоксановым покрытием под действием пламени.пониженной пожарной опасности с покрытием на основе жидких силоксановых каучуков, отвержденным методом полиприсоединения / Тимофеева С.В., Малясова А.С., Хелевина О.Г. // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20. – №5. – С. 10-13.

36. Влияние степени дисперсности минерала шунгит на физико-механические показатели эластомерных композиций на основе СКТН / Чиркунова С.В., Корнев Ю.Б., Бойко О.В., Яновский Ю.Г. // Механика композиционных материалов и конструкций: Тезисы докладов IV-го Всероссийского симпозиума, 4-6 декабря, Москва. – Москва, 2012. – С. 63.

37. HKO Protection Group. Режим доступа: <http://www.hko.de/>

38. BELL Apparel Ltd. Режим доступа: <http://www.bell-apparel.co.uk>.

39. Cintas Corporation <http://www.cintas.com>.

40. Bao Ding San Yuam Textile Technology Co. Ltd. Режим доступа: <http://bdsanyuan.en.alibaba.com>.

О.В. Тарахно, Л.А. Андрущенко, О.М. Кудин, Л.М. Трефілова

Використання кремнійорганічних матеріалів для вогнестійкого захисного обмундирування

Проведено аналіз сучасного стану в області розробки багатошарових захисних матеріалів із застосуванням кремнійорганічних полімерів і композицій на їхній основі для підвищення вогнестійкості. Встановлено сучасні тенденції та нові підходи до розробки подібних матеріалів.

Ключові слова: силоксан, реакція поліприсоединения, модифікація матеріалів, вогнестійкість, експлуатаційні властивості.

O.V. Tarakhno, L.A. Andrushchenko, A.M. Kudin, L.N. Trefilova

Application of organosilicon polymers for flameproof clothing

Modern trends in developing multilayer flameproof fabrics have been analyzed. It has been found that organosilicon polymers and their compositions dominate in designing flameproof clothing, owing to their high fire resistance (plasticity, low cost and manufacturability).

Keywords: siloxane, addition polyaddition reaction, material modification, fire resistance, operating ability.