

*О.Б. Скородумова, д.т.н., профессор, НУГЗУ,
Е.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУГЗУ,
В.А. Крадожон, курсант, НУГЗУ,
Е.С. Потоцкий, студент, НУГЗУ*

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ОГНЕСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ЗАЩИТНЫХ КОСТЮМОВ ПОЖАРНЫХ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЗОЛЕЙ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

(представлено д.т.н. Киреевым А.А.)

Представлены результаты исследований по разработке состава огнестойкого покрытия на основе щелочных зольей тетраэтоксисилана. Показано, что золи ТЕОС, полученные в щелочной области рН, имеют низкую вязкость, равномерно покрывают волокна нитей тканей защитных костюмов пожарных, достаточно устойчивы в интервале температур 20–500°C, поэтому обработанную ткань можно сушить при 60°C без риска потери целостности покрытия. Исследована огнестойкость полученных покрытий. Показано, что многократная пропитка ткани зольем с последующей сушкой при 60 °С обеспечивает увеличение огнестойкости ткани от 10 до 18 с.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан, основные гели, щелочной катализатор гидролиза, огнестойкость, эластичность, защитные огнестойкие покрытия.

Постановка проблемы. Защитное действие покрытий по костюмам пожарных проявляется только при условии сохранения его целостности. Используемые в настоящее время костюмы, так называемые «боевки», могут выдерживать кратковременное действие огня, но при этом происходит частичное или полное разрушение ткани. Поэтому повышение огнестойкости защитных костюмов является одной из важных проблем.

Анализ последних исследований и публикаций. Анализ патентной и технической литературы по рассматриваемому вопросу показал, что основное внимание уделяется созданию многослойных костюмов пожарных, защищающих их от действия высоких температур [1,2]. Наружный слой (из полиарамидного материала) пропитывают раствором полимера на основе фторорганических или силиконовых соединений, например, полимерным составом "Тефлон" (SIBO A.G., Швейцария) для придания огнестойких свойств [3]. Пропитка наружного слоя защитного костюма раствором полимера на основе фторорганических или силиконовых соединений обеспечивает его маслозащиту и гарантирует защиту от возгорания из-за присутствия нефтяных и/или смазочных продуктов на поверхности слоя [4].

Однако такого рода защита ткани от кратковременного воздействия огня не используется. Как правило, для костюмов пожарных используют чистые хлопчатобумажные ткани или смешанные ткани, содержа-

щие до 80% хлопчатобумажного и 20% полиэстерного волокон. В зависимости от применения ткани выпускают различной плотности (300 – 350 г/м²) и используют или огнезащитную пропитку, или добавляют в состав нитей ткани углеродные волокна, как это делается на ООО ПТО «Талан» (г. Северодонецк).

При этом основными требованиями, предъявляемыми к огнестойким покрытиям по тканям, являются: эластичность, высокая адгезия к волокнам ткани, устойчивость к истиранию, огнестойкость, гидрофобность. Состав и характер поверхности волокон ткани диктуют выбор наиболее подходящих пропиточных составов для обеспечения максимально возможной адгезии покрытия по волокнам ткани [5].

Разработанные ранее огнестойкие покрытия по костюмам пожарных тонким слоем покрывают каждое волоконце нитей тканей и поэтому эластичны [6]. Ровное сплошное покрытие обеспечивает защиту ткани от действия огня. В составе покрытий содержится метилтриэтоксисилан, который обеспечивает адгезию покрытия к ткани, гидрофобизирует поверхность покрытия, а также не вызывает аллергических реакций у людей при контакте с кожей, поэтому его применение в составе композиций было признано перспективным. Однако завод «Кремнийполимер» (г. Запорожье), единственный производитель кремнийорганических жидкостей в Украине, перестал выпускать метилтриэтоксисилан и теперь использует импортные марки МТЭОС в качестве сырьевого материала для производства различных высокомолекулярных силиконовых жидкостей.

В связи с этим представляются актуальными исследования по разработке составов кремнийорганических огнестойких композиций, не содержащих дефицитный МТЭОС.

Известно, что условия проведения золь-гель перехода (механизм поликонденсации) в кремнийорганических золях влияют не только на форму и размер гелевых частиц, но и на степень эластичности покрытия [6]. Гели, полученные в щелочной области рН, при нагревании характеризуются значительно меньшей линейной усадкой, чем кислые гели.

Постановка задачи и ее решение. Задачей исследований являлась разработка состава огнестойкого покрытия на основе золь тетраэтоксисилана, полученных в присутствии щелочного катализатора гидролиза.

Для исследований использовали золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), полученные в присутствии органического растворителя (этанола) в условиях переменного рН. Коагуляцию гидролизата осуществляли изменением рН среды с помощью раствора 10%-ного NaOH. Полученные гели и порошки из них исследовали с помощью дифференциально-термического (дериватограф ОД-103, скорость подъема температуры в воздушной среде 13 °С/мин) метода анализа.

Покрытия по тканям готовили методом пропитки экспериментальным золем. После пропитки и удаления лишнего золь экспериментальные образцы сушили при комнатной температуре в закрытом объеме и на

открытом воздухе в условиях естественного воздухообмена, а также при нагревании в сушильном шкафу при 60 °С. Нанесение двух- и трехслойного покрытия проводили с перерывами в 15-20 мин для подсушивания предыдущего слоя.

Покрытия по тканям исследовали с помощью оптического микроскопа (МБС-1) в отраженном свете при различном увеличении.

Принимая во внимание проведенные ранее исследования гибридных золь систем ТЭОС-МТЭОС, готовили золь гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии концентрированной соляной кислоты с последующим изменением рН среды от 4 до 7 путем добавления разбавленного раствора гидроксида натрия. Живучесть такого золя была ограничена (~ 20 мин), а стремительно нарастающая вязкость не давала возможности равномерно нанести покрытие на ткань. В результате покрытие получалось очень толстым, а ткань становилась жесткой и неприятной наощупь. Под микроскопом была видна неровная поверхность покрытия по волокнам ткани.

При снижении рН коагуляции до 6 живучесть золя повышалась, однако поверхность получаемых покрытий по-прежнему была неровной, а ткань – жесткой. Таким образом, гибридные золи, не содержащие МТЭОС в своем составе, оказались полностью непригодными для получения эластичного покрытия по ткани.

Щелочные золи тетраэтоксисилана получали в присутствии органического растворителя, используя в качестве катализатора гидролиза 10%-ный раствор NaOH в количестве (0,3–1) масс.%. Оптимальное количество катализатора гидролиза определяли с помощью дифференциально-термического анализа по величине потерь массы при нагревании гелей экспериментальных составов в интервале 20–500 °С.

При повышении содержания щелочного катализатора общие потери массы образцов (Р) снижаются (табл. 1) от 27,7 % в геле, содержащем 0,3 % катализатора, до 12,43 % в гелях с (0,75–1) % катализатора. Немаловажной характеристикой геля является то, насколько быстро он теряет массу при нагревании, что можно определить, рассчитывая прирост потерь массы (ΔP) при подъеме температуры на каждые 20 °С.

Огнестойкость экспериментальных покрытий определяли на лабораторной установке, фиксируя время воспламенения ткани (табл. 2).

После испытания на огнестойкость образцы пропитанных тканей изучали под микроскопом (рис). Не смотря на то, что ткани подвергали действию огня вплоть до их загорания, их целостность не была нарушена в отличие от непропитанной ткани. С изнаночной стороны хорошо видно, что покрытие не разрушено, а прочно держится на волокнах нитей ткани. Площадь глубокого повреждения ткани снижается при увеличении количества пропиток.

Кроме того, сушка покрытий при 60 °С способствует повышению огнестойкости покрытий, так площадь повреждения на этих образцах заметно меньше, чем у высушенных при комнатной температуре в закры-

том объеме. Можно сделать вывод о возможности многоразового использования пропитанных тканей без дополнительной обработки.

Табл. 1. Изменение массы образцов основных гелей при нагревании

Температура, °С	Содержание катализатора NaOH, масс. %							
	0,3		0,5		0,75		1,0	
	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %
20	0	0	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0,68	0,68	0	0
100	0	0	0,68	0,68	1,35	0,67	1,35	1,35
120	0,68	0,68	2,03	1,35	3,38	2,03	3,38	2,03
140	1,35	0,67	2,28	1,35	5,41	2,03	5,41	2,03
160	1,35	0	4,05	0,67	6,76	1,35	6,76	1,35
180	2,16	0,81	4,73	0,68	8,11	1,35	7,43	0,67
200	3,24	1,08	5,41	0,68	8,78	0,67	8,11	0,68
220	5,41	2,17	6,08	0,67	9,46	0,68	8,78	0,67
240	8,11	2,7	6,49	0,41	9,46	0	8,78	0
260	10,14	2,03	6,76	0,27	9,73	0,27	8,91	0,13
280	13,51	3,37	7,43	0,67	9,73	0	9,19	0,28
300	15,95	2,44	8,11	0,68	9,73	0	9,19	0
320	17,57	1,62	8,78	0,67	9,73	0	9,19	0
340	18,92	1,35	9,46	0,68	9,73	0	9,46	0,27
360	20,0	1,08	10,14	0,68	10,14	0,41	9,46	0
380	22,3	2,3	12,16	2,02	10,14	0	9,73	0,27
400	23,65	1,35	13,51	1,35	10,81	0,67	10,81	1,08
420	24,32	0,67	14,19	0,68	11,35	0,68	11,35	0,54
440	25,66	1,34	14,86	0,67	11,89	0,40	11,89	0,54
460	26,22	0,56	15,68	0,82	12,16	0,27	12,16	0,27
480	27,03	0,81	16,89	1,21	12,43	0	12,43	0,27
500	27,7	0,63	16,89	0	12,43	0,27	12,43	0

Табл. 2. Результаты определения огнестойкости экспериментальных покрытий

№ обр.	Количество слоев	Условия сушки	Огнестойкость, с	Примечание
1	1	Закрытый объем, 20°C	8,83	Ткани мягкие, покрытие не осыпается
3	2		8	
5	3		8,5	
2	1	60°C	8	Ткани мягкие, покрытие не осыпается
4	2		12	
6	3		18	
7	Без пропитки	-	8	

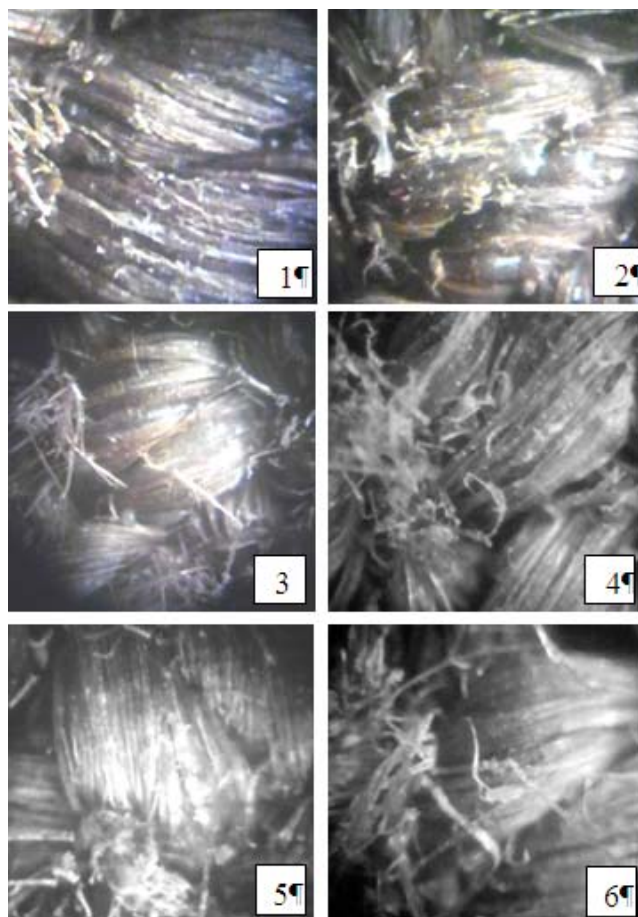


Рис. 1. Структура пропитанных тканей с изнаночной стороны после испытаний на огнестойкость

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что основные золи тетраэтоксисилана, полученные в щелочной области pH, могут быть использованы в качестве защитных огнестойких покрытий по тканям костюмов пожарных. Возможность сушки ткани при 60 °С позволяет значительно ускорить процесс пропитки ткани. Трехслойное покрытие не ухудшает внешний вид ткани и не снижает ее мягкости. Так как при сушке органический растворитель легко испаряется, можно увеличить количество пропиток более 3 раз, что дополнительно повысит огнестойкость ткани.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент RU 2 303 528 С1. Способ получения многослойного огнестойкого текстильного материала / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Никитин С.П., Шаталов Э.В., Алимов О.Н.

2. Патент РФ 2008044. Огнезащитный волокнистый материал. /Белицин М.Н., Васильев Ю.Г., Волков В.И., Выгодин В.А., Гордон С.С., Садкова Н.А., Сивый Б.П., Трофимов Н.Н., Усов Е.П., МПК А62В17/00, заявл. 03.12.1992, опубл.28.02.1994.

3. Flame retardant resin composition, process for producing the same,

flame –retardant- resin formed article, and process for producing Flame –retardant fine particle: Заявка 152 8085 ЕПВ МПК7 С 08 К 13/06 Fyji xerox Co., Ltd, Okoshi, Masayuki Okubo Naoto Okumura Miroshi №4256607/5; Заявл. 27.10.2004; Опубл 04.05.2005.

4. Polymerpulver mit phosphonatbasierendem Flammschutz mittel, Verfahren zu dessen Herstellung und formkörper, hergestellt aus diesem Polymerpulver: Заявка. 10334497 Германия, МПК7 С 08 К 5/5333 Degussa AG, Grebe Maik, Baumann Franz-Erich №10334497.7; Заявл. 29.07.2003. Опубл. 24.02.2005.

5. Тарахно Е.В. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования / Е.В. Тарахно, Л.А. Андрущенко, А.М. Кудин, Л.Н. Трефилова // Проблемы пожарной безопасности. Сб. научн. трудов. – 2014. – Вып. 36. – С. 243 – 258.

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

Получено редколлегией 13.10.2017

О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно, В.А. Крадожон, Є.С. Потоцкий

Розробка складу вогнестійких покриттів захисних костюмів пожежних на основі лужних золів тетраетоксисилана

Представлені результати досліджень по розробці складу вогнестійкого покриття на основі лужних золів тетраетоксисиланів. Показано, що золі ТЕОС, отримані в лужній області рН, мають низьку в'язкість, рівномірно покривають волокна ниток тканини захисних костюмів пожежних, досить стійкі в інтервалі температур 20-500°C, тому оброблену тканину можна сушити при 60 °C без ризику втрати цілісності покриття. Досліджено вогнестійкість одержаних покриттів. Показано, що багатократне просочування тканини з наступним сушінням при 60°C забезпечує збільшення вогнестійкості тканини від 10 до 18 с.

Ключові слова: тетраетоксисилан, основні гелі, основний каталізатор гідролізу, вогнестійкість, еластичність, захисні вогнестійкі покриття.

O. Skorodumova, E. Tarahno, V. Kradozhon, E. Potocki

Development of the composition of flame retardant coatings for protective suits for firefighters based on tetraethoxysilane sols

The results of research on the development of the composition of flame retardant coatings based on the alkali tetraethoxysilane sols are presented. It was shown that the TEOS sols obtained in the alkaline region of pH have a low viscosity, evenly cover fibers of yarns of fabrics of protective suits of firefighters, are sufficiently stable in the temperature range of 20-500°C, therefore the treated fabric can be dried at 60°C without the risk of loss of integrity of the coating. The fire resistance of the obtained coatings was studied. It was shown that repeated impregnation of the tissue with subsequent drying at 60°C provides for an increase in the fire resistance of the fabric from 10 to 18 seconds.

Keywords: tetraethoxysilane, basic gels, alkaline catalyst for hydrolysis, fire resistance, elasticity, protective flame retardant coatings.