

*О. Б. Скородумова, д.т.н., с.н.с. професор каф., НУЦЗУ,
О. В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ,
О. М. Чеботарьова, ад'юнкт ад'юнктури, НУЦЗУ,
М. О. Атаманенко, студент, НУЦЗУ,
О. М. Переверзева, курсант, НУЦЗУ,
А. Д. Волощук, курсант, НУЦЗУ*

ОДЕРЖАННЯ ЕЛАСТИЧНИХ ВОГНЕСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ РОЗЧИНІВ РІДКОГО СКЛА

(представлено д.т.н. Андроновим В. А.)

Розроблений метод отримання стійкого золю кремнекислоти на основі розчину рідкого скла, який може бути використаний для просочення тканин з метою утворення вогнезахисних еластичних покриттів. Під час випробувань остаточного горіння та тління не спостерігалось. Введення антипіренів додатково підвищує вогнестійкість просочених зразків на 12–25%. Найбільш ефективну дію надає діамонійгідрофосфат: його використання не тільки підвищує вогнестійкість, а й значно знижує площу загального і глибокого пошкодження тканини від дії відкритого полум'я. Отримані покриття еластичні, міцно тримаються на тканини, не обсипаються і не змінюють зовнішній вигляд тканин.

Ключові слова: вогнестійкість, текстильні матеріали, рідке скло, еластичні кремнеземисті покриття, антипірени.

Постановка проблеми. Підвищення вогнестійкості захисних костюмів є однією з важливих проблем, вирішення якої дозволить при короткочасній дії вогню не тільки зберегти здоров'я людини, але й захистити тканину костюму від руйнування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розробка складів і технологій в області вогнезахисту текстильних матеріалів, в основному, зводиться до отримання складних органо-неорганічних композицій здатних під дією відкритого полум'я утворювати спучений карбонізований шар, що запобігає розповсюдженню полум'я [1, 2]. Ці розробки дуже актуальні на сьогоднішній день, однак мають деякі недоліки: під дією полум'я горіння текстильних матеріалів може бути досить швидко припинено, але зовнішній вигляд тканин безповоротно псується. Крім того, в технічній літературі широко висвітлюється проблема впливу сучасних антипіренових композицій на екологічну обстановку навколишнього середовища (накопичення пилоподібних частинок антипіренів в повітрі, воді та ґрунті). Судячи з кількості публікацій з цього питання, ситуація з забрудненням природи антипіренами загрозлива в Європі [3, 4], деяких країнах Азії [5], а також на американських континентах. Звичайно, в цих роботах розглядаються, перш за все, пи-

тання вилуговування антипіренів з будівельних і оздоблювальних матеріалів в процесі їх служби, а також при їх утилізації [6]. При цьому не слід забувати, що, в основному, розробки, виконані для підвищення вогнестійкості полімерних і будівельних матеріалів, після деякого доопрацювання використовувалися для захисту текстильних матеріалів від дії відкритого вогню та розповсюдження полум'я під час пожежі.

Основою для таких композицій служать галогенвмісні (Cl, F, Br) органічні сполуки і їх комбінації з фосфорорганічними сполуками [7–10]. Як неорганічна складова використовуються гідроксиди та оксиди металів, здатні до полімеризації, такі як SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 та ін. Найбільш широко використовуються кремнеземвмісні матеріали - алкілалкоксисилоксани [11]. З метою зниження вартості органічно-неорганічних композицій часто використовуються природні матеріали в якості неорганічного компонента (суперпластичні глини з переважним вмістом монтморилоніту, попередньо оброблені фосфорорганічними сполуками) [12].

Активне використання галогенвмісних компонентів, особливо бромінованих з'єднань, призвело до накопичення їх в ґрунті, морській і річковій воді, а також в повітрі (у вигляді найдрібніших частинок, які практично не осідають, а переміщуються з повітряними масами, впливаючи на стан легенів у людей, особливо дітей) [5–8]. Доведено, що сліди антипіренових композицій потрапляють в організм немовлят з молоком матері. У такій ситуації, на наш погляд, дуже важливо при обробці текстильних матеріалів різного призначення (оббивних тканин, вогнезахисних завіс, засобів для порятунку постраждалих з пожежі, захисних костюмів) приділяти увагу безпеці просочувальних композицій.

Другою серйозною проблемою, на нашу думку, є необхідність збереження еластичності обробленої тканини. Зазвичай її можна зберегти, тільки лише використовуючи розбавлені водно-спиртові розчини сумішей антипіренів. Більш концентровані розчини підвищують жорсткість тканин, що робить неможливим її використання для пошиття спеціальних захисних костюмів. Для того, щоб водорозчинні компоненти антипіренових композицій не вимивалися з тканини при пранні або при її експлуатації, необхідно додавати компонент біфункціональної будови, який має хорошу адгезію до волокон текстильних матеріалів та легко реагує з функціональними групами компонентів антипіренових композицій. В основному, в якості такого компонента використовують різні кремнійорганічні сполуки, або композиції на їх основі. Однак такі композиції необхідно отримувати при строго визначених кінетичних параметрах, що ускладнює процес захисту текстильних матеріалів. Крім того, всі ці кремнійорганічні сполуки мають високу вартість. Рідке скло (силікат натрію або калію) значно дешевше, при впливі на нього кислотою виділяє кремнієву кислоту, здатну до поліконденсації і утворення гелю, однак цим процесом складно управляти в присутності сильної ки-

слоти і луку, що виділився в якості співпродукту реакції.

Постановка завдання та його вирішення. З огляду на вище сказане, вважаємо за доцільне створити еластичні вогнестійкі покриття по текстильних матеріалах на основі розчинів рідкого скла, що не містить шкідливих компонентів.

Рідке скло широко використовується в галузі будівельних матеріалів, кераміки і вогнетривів. Його з успіхом застосовують для створення сорбентів з заданою пористою структурою, проте немає відомостей про отримання на його основі еластичних тонких покриттів.

Процеси гелеутворення кремнієвої кислоти, отриманої з рідкого скла, детально викладені в [13]. Відомо, що рН середовища істотно впливає на стійкість золів кремнієвої кислоти. У сильно кислому (рН <2) і сильно лужному (рН > 10) середовищах золі не змінюють свою плинність від декількох діб (кисле середовище) до декількох років (лужне середовище) [13]. У цьому інтервалі часу їх плинність практично не змінюється. Дозрівання золю при цьому пов'язане зі збільшенням колоїдних частинок в процесі перекоонденсації дрібних частинок на поверхні великих, що супроводжується зміною оптичної густини колоїдного розчину. Додавши розчин будь-якої солі, можна викликати миттєву коагуляцію за рахунок компенсації поверхневих зарядів колоїдних частинок полікремнієвої кислоти.

Відомо, що кислі золи кращі для отримання жорсткої сітчастої структури гелю, а лужні - для отримання щільних або пустотілих сферичних гелевих порошків. Швидкість поліконденсації в значній мірі залежить від рН середовища і максимальна в присутності сильних мінеральних кислот, тому бажано або знижувати їх зміст до 0,4% [14], або замінити органічними кислотами.

Основною проблемою при отриманні полікремнієвої кислоти з натрієвого рідкого скла $\text{Na}_2\text{O}_n\text{SiO}_2$ є необхідність використовувати сильну мінеральну кислоту, щоб витіснити з силікату кремнієву кислоту. При виділенні кремнієвої кислоти в процесі обмінної реакції силікату натрію і мінеральної кислоти гель утворюється практично миттєво, причому його щільність і жорсткість залежать від типу і кількості використаної кислоти [13].

Ґрунтуючись на наведених відомостях, в роботі була поставлена мета отримати золь кремнієвої кислоти з технологічно виправданим інтервалом стійкості з розчинів рідкого скла, для подальшого їх використання в якості захисних покриттів по текстильним матеріалам.

Для досліджень використовували розбавлені розчини рідкого скла (4, 8 і 16%-ї концентрації в перерахунку на SiO_2). Як кислотний компонент використовували сірчану, ортофосфорну, оцтову і щавлеву кислоти різної концентрації (1, 5 і 10%). Виділення кремнієвої кислоти проводили при постійному перемішуванні на магнітній мішалці з постійним

вимірюванням рН середовища. Отримані золі змішували з етанолом для зниження поверхневого натягу розчину в співвідношенні золь: спирт = 2: 1 – 4: 1. Зразки тканини просочували отриманим розчином і сушили в сушильній шафі при 60-80 °С.

Висушені зразки випробували на лабораторній установці на вогнестійкість, а також визначали час залишкового горіння і тління.

Використання розведених розчинів сірчаної та ортофосфорної кислот призводило до миттєвого випадання гелю кремнієвої кислоти у вигляді добре сформованого і досить щільного новоутворення. При використанні щавлевої кислоти також отримували гель кремнієвої кислоти, але у вигляді тонкодисперсних гелевих частинок, які перебували в підвішеному стані. Реакція осадження проходила дуже повільно (частки гелю з'являлися на другу добу).

При введенні в розчин рідкого скла оцтової кислоти спостерігалася зміна рН розчину за схемою: рН 14 → рН 5 → рН 14. Розчин виходив прозорим, з високою плинністю, проте в'язкість його швидко збільшувалася, і золь втрачав свою рухливість за кілька хвилин. Ймовірно, гелеутворення прискорювала адсорбція катіонів натрію на поверхні частинок полікремнієвої кислоти.

Змінюючи швидкість подачі оцтової кислоти в розчин при постійному перемішуванні, був отриманий золь з високою прозорістю і плинністю, рН якого не змінювався тривалий час і становив 5–6.

Цей ефект можна пояснити наступним чином. При додаванні розведеної оцтової кислоти в розчині знаходяться прості і сольватовані іони H^+ , CH_3COO^- і CH_3COOH в недисоційованому стані, а також іони натрію і силікат-аніони в простому і сольватованому вигляді. Таким чином, можна зробити висновок, що крім силікату натрію і кремнієвої кислоти в розчині присутній кислий буферний розчин $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$, який забезпечує концентрацію H^+ в інтервалі рН 5,5 – 6. Якщо додавати оцтову кислоту повільно, малими порціями, швидкість утворення буферного розчину значно менше швидкості поліконденсації кремнієвої кислоти, а значить, концентрація іонів водню з кремнієвої кислоти знижується, а кількість великих міцел полікремнієвої кислоти зростає. Молекули кремнієвої кислоти, що виділилися, спочатку дисоційовані на прості іони H^+ і SiO_3^- і сольватовані іони $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ і $\text{SiO}_3^-(\text{H}_2\text{O})$, які в подальшому мають схильність до утворення просторових асоціатів і формування міцел. Таким чином, концентрація іонів H^+ буде знижуватися до нуля.

При повільному додаванні оцтової кислоти малими порціями утворюється буферний розчин, який має занадто малу буферну ємність по відношенню до концентрації іонів натрію і швидкого зниження концентрації іонів H^+ з кремнієвої кислоти.

Різде додавання великої кількості оцтової кислоти в розчин

рідкого скла забезпечує потрібне співвідношення іонів Na^+ і H^+ з CH_3COOH , тому зміна концентрації іонів водню з кремнієвої кислоти, яка піддається поліконденсації, не впливає на загальну концентрацію іонів H^+ , і рН розчину залишається на рівні 5, 5 – 6 тривалий час.

Багаторазове повторення експерименту з отримання золю кремнекислоти в присутності ацетатного буферного розчину дало надійне повторення результатів по плинності і рН. Отриманий склад розчину кремнекислоти був використаний для нанесення кремнеземистого покриття на тканину в один, два і три шари. Як антипірени використовували діаммонійгідрофосфат (ДАГФ) і метилсиліконат амонію (ГКР). Результати випробувань зразків тканини на вогнестійкість наведені в табл. 1 і на рис. 1.

Табл. 1. Результати випробувань просочених зразків тканини в відкритому полум'ї

№ зразка	Кількість шарів покриття	Антипірен	Вогнестійкість	Площа ушкодження тканини, %	
				загальна	глибокого ушкодження
1	1	-	8	64	32
2	1	ДАГФ	9	36	25
3	1	ГКР	7	50	23
4	2	-	7	92	36
5	2	ДАГФ	9	55	28
6	2	ГКР	8	53	27
7	3	-	8	50	25
8	3	ДАГФ	10	39	20
9	3	ГКР	9	67	43
10	-	-	8	92	36

Як видно з рис. 1, вогнестійкість просочених зразків практично не змінюється незалежно від кількості нанесених шарів. Це пояснюється малою концентрацією SiO_2 в вихідному золі, що підтверджується при візуальному огляді зразків і їх аналізі під мікроскопом: покриття не видно під мікроскопом і практично не визначається на дотик. Введення надто великої кількості спирту (золь: спирт = 2:1) призводить до неповного його видалення при сушінні зразків, тому після випробувань на вогнестійкість спостерігалось залишкове тління зразків протягом 0,5–1,5 хв. При зниженні вмісту спирту вдвічі залишкового тління не спостерігалось.

Введення антипірену підвищує вогнестійкість просочених зразків на 12–25% (з 8 до 10 с). Найбільш ефективну дію надає ДАГФ: його використання не тільки підвищує вогнестійкість, а й значно знижує площу загального і глибокого пошкодження тканини від дії відкритого полум'я.

Найбільш доцільним є використання в якості антипірену ДАГФ, так як спостерігається синергетичний ефект від збільшення кількості шарів покриття та нанесення цього антипірену.

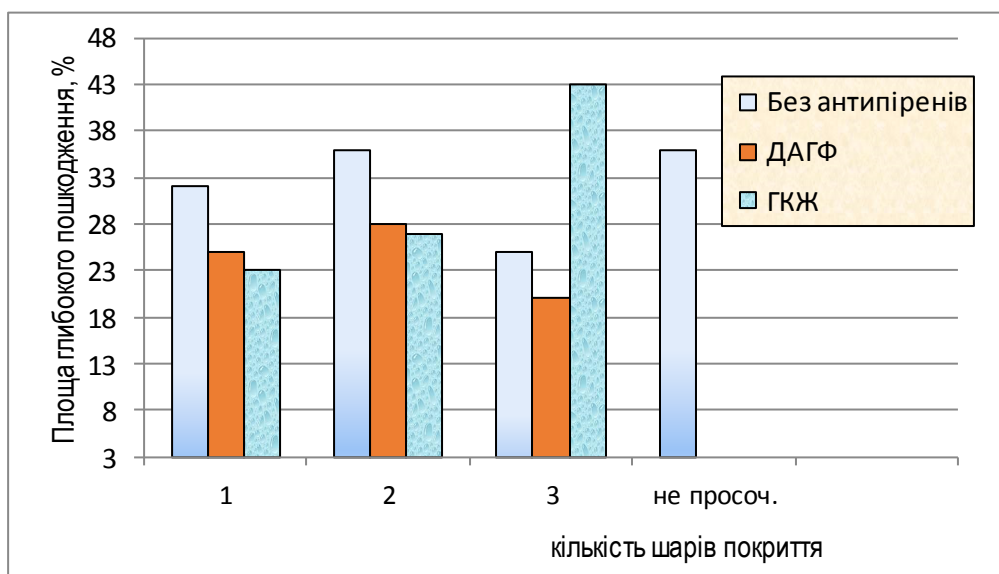
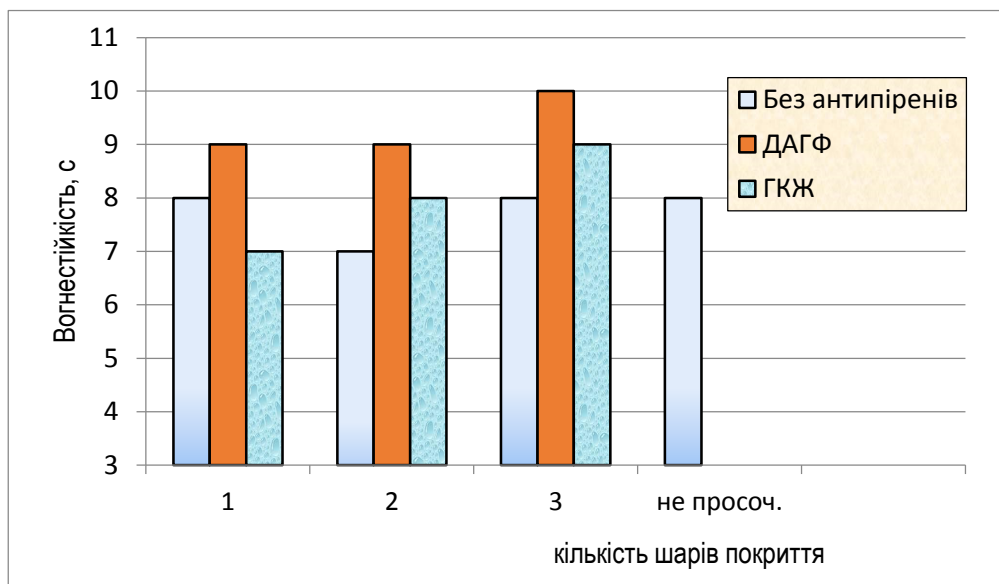
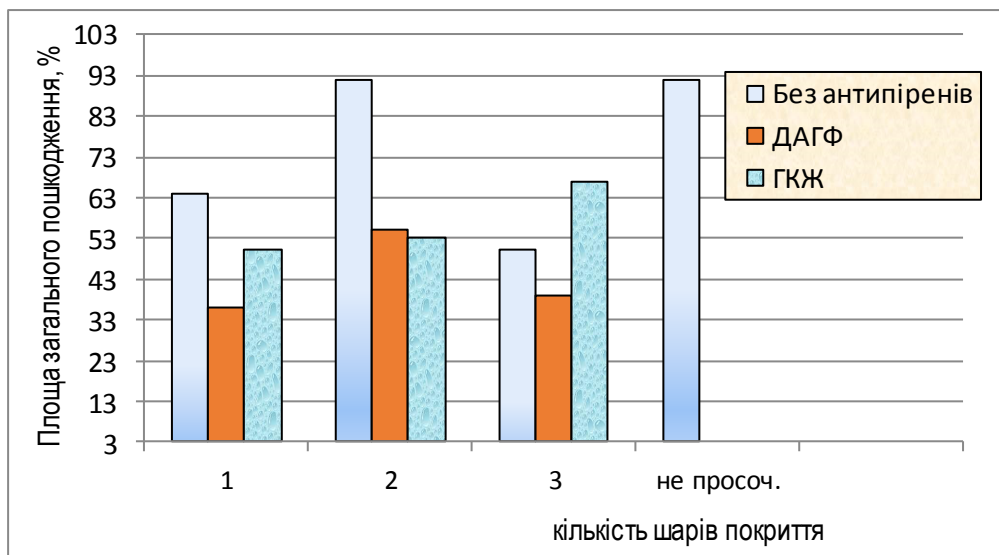


Рис. 1. Залежність вогнестійкості та площі пошкодження тканини від типу антипіренової добавки та кількості шарів покриття

Висновки. В результаті проведених досліджень розроблений метод отримання стійкого золю кремнекислоти на основі розчину рідкого скла, який може бути використаний для вогнезахисту тканин. Отримані покриття еластичні, міцно тримаються на тканини, не обсипаються і не змінюють зовнішній вигляд тканин.

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. W. D'Hollander, L. Roosens, A. Covaci, C. Cornelis, H. Reynders, K. Van Campenhout, P. de Voogt, L. Bervoets. Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium // *Chemosphere*. v. 81. 4. 2010. P. 478–487.

4. W. Tao, Zh. Zhou, Li Shen Bin Zhao. Determination of dechlorane flame retardants in soil and fish at Guiyu, an electronic waste recycling site in south China // *Environmental Pollution*. v. 206, 2015. P. 361–368.

5. J.-W. Kim, T. Isobe, M. Muto, N. Minh Tue, Kana Katsura, G. Malarvannan, A. Sudaryanto, Kwang-Hyeon Chang, M. Prudente, Pham Hung Viet, Sh. Takahashi, Sh. Tanabe. Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries // *Chemosphere*. v. 116. 2014. P. 91–97.

6. Ki-In Choi, Suk-Hui Lee, Masahiro Osako. Leaching of brominated flame retardants from TV housing plastics in the presence of dissolved humic matter // *Chemosphere*. v. 74. 3. 2009. P. 460–466.

7. A. Covaci, S. Voorspoels, J. Boer. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples - a review // *Environment International*. v. 29, 6. 2003. P. 735-756.

8. I. A. Malak, R. Cariou, A. Vénisseau, G. Dervilly-Pinel, F. Jaber, M. Babut, B. Le Bizec. Occurrence of Dechlorane Plus and related compounds in catfish (*Silurus spp.*) from rivers in France // *Chemosphere*. v. 207. 2018. P. 413–420.

9. M. Remberger, J. Sternbeck, A. Palm, L. Kaj, K. Strömberg, E. Brorström-Lundén. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden // *Chemosphere*. v. 54. 1. 2004. P. 9–21.

10. 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. v. 55(14). P. 2390–2396.

11. M. Przybylaka, H. Maciejewska, A. Dutkiewicz, D. Wesolek, M. Wladyka-Przybylak. Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds // *Polymer Degradation and Stability*. v. 128. 2016. P. 55–64.

12. Akshay Kakar, Elammaran Jayamani, Muhammad Khusairy, Bin Bakri Md., Rezaur Rahman. Silica and Clay Dispersed Polymer Nanocomposites Preparation, Properties and Applications // *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*. 2018. P. 137–157

13. Слиякова И. Б., Денисова Т. И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.

14. 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.

О. Б. Скородумова, А. В. Тарахно, А. Н. Чеботарева, М. А. Атаманенко, Е. М. Переверзева, А. Д. Волощук.

Получение эластичных огнестойких покрытий по текстильным материалам на основе растворов жидкого стекла

Разработан метод получения устойчивого золя кремнекислоты на основе раствора жидкого стекла, который может быть использован для пропитки тканей с целью создания огнезащитных эластичных покрытий. Во время испытаний остаточного горения и тления не наблюдалось. Введение антипиренов дополнительно повышает огнестойкость пропитанных образцов на 12–25%. Наиболее эффективное действие оказывает диамонийгидрофосфат: его использование не только повышает огнестойкость, но и значительно снижает площадь общего и глубокого повреждения ткани от действия открытого пламени. Полученные покрытия эластичные, прочно держатся на ткани, не осыпаются и не изменяют внешний вид тканей.

Ключевые слова: огнестойкость, текстильные материалы, жидкое стекло, эластичные кремнеземистые покрытия, антипирены.

O. Skorodumova, A. Tarakhno, A. Chebotareva, M. Atamanenko, E. Pereverzeva, A. Voloschuk

Obtaining elastic fire-resistant coatings for textile materials based on liquid glass solutions

A method has been developed for obtaining a stable silica sol based on liquid glass solution, which can be used to impregnate fabrics in order to create fire-retardant elastic coatings. No residual combustion or smoldering was observed during the tests. The introduction of fire retardants additionally increases the fire resistance of impregnated samples by 12–25%. The most effective effect is provided by diamonium hydrogen phosphate: its use not only increases fire resistance, but also significantly reduces the area of general and deep tissue damage from the action of an open flame. The resulting coatings are elastic, adhere firmly to the fabric, do not crumble and do not change the appearance of fabrics.

Keywords: fire resistance, textile materials, liquid glass, elastic silica coatings, fire retardants.