

*О.Б. Скородумова, д.т.н., професор., професор каф., НУЦЗУ,
О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ,
В.А. Крадожон, курсант, НУЦЗУ,
М.Є. Тополь, студент, НУЦЗУ,
В.Є. Плетюк, студент, НУЦЗУ*

ВОГНЕЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ ГІБРИДНИХ СИЛІКО-ФОСФАТНИХ ГЕЛІВ

(представлено д.т.н. Поздєєвим С.В.)

Досліджено вплив виду носія фосфору (ортофосфорна кислота, дигідрофосфат натрію) в гелях тетраетоксисилану на формування захисного покриття по текстильних матеріалах. Встановлено, що раціональніше використовувати дигідрофосфат натрію, який забезпечує підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів та знижує площу пошкодження тканини від прямої дії вогню.

Ключові слова: вогнестійкість, захисні покриття, тетраетоксисилан, еластичність, силікофосфатні гібриди.

Постановка проблеми. Підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів є важливою проблемою, тому що вони широко використовуються в якості оббивних матеріалів, різних завіс і створюють серйозну пожежну небезпеку в місцях великого скупчення людей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існує велика кількість джерел технічної літератури, присвячених розробці та випробуванню вогнестійких просочувальних композицій. В основному, в цих роботах розглядаються водорозчинні композиції, що містять антипірени, які не знижують естетичного вигляду тканин та їх еластичності. Однак, вони не можуть бути використані для текстильних матеріалів, які піддаються періодичному пранню. Для таких випадків використовуються гібридні органо-неорганічні композиції на основі поліуретанових або кремнійорганічних полімерів [1-4].

Відома вогнезахисна дія добавок борної кислоти або різних боратів в складах вогнестійких покриттів [1, 5, 6]. Однак, такі композиції розчиняються у воді, а при нагріванні виділяють шкідливі речовини.

Для підвищення вогнезахисної дії широко використовуються фосфоровмісні сполуки і композиції на їх основі. В основному, в якості носіїв фосфору у вигляді фосфоній-іона PH_4^+ або фосфіт/ фосфат-іонів, використовуються складні органічні сполуки, здатні полімеризуватися або схильні до поліконденсації [7], які в поєднанні з оксіпохідними вуглеводнів забезпечують синергетичний ефект вогнезахисту як полімерних [8-10], так і текстильних матеріалів [7, 11]. До основних недоліків таких композицій можна віднести гетерофазний склад гібридних композицій, дефіцитність і дорожня вихідних синтетичних матеріалів, а також виділення в атмосферу канцерогенних і отруйних речовин при різкому нагріванні композицій.

Досить ефективні композиції на основі гелів SiO_2 , отриманих з кремнійорганічних прекурсорів, як чистих, так і модифікованих полікарбонатами [12], а також містять щеплені карбоксильні групи [13]. При використанні модифікованих кремнійорганічних сполук в поєднанні з фосфорорганічними компонентами в присутності оксо- або гідроксисполук вогнезахист тканин найбільш ефективний [10, 12, 14]. Однак, через підвищену складність процесу приготування таких композицій стабільність їх фізико-хімічних властивостей викликає деякі сумніви.

Постановка завдання та його вирішення. Для підвищення стабільності властивостей вогнезахисних композицій за доцільне спростити склади, використовуючи основні прийоми золь-гель технології.

Завданням досліджень була розробка складів гібридних сілікофосфатних гелів і дослідження їх впливу на вогнезахист текстильних матеріалів.

Експериментальні золі отримували гідролізом тетраетоксисилану (ТЕОС) у присутності етанолу в кислій області рН. Як коагулятор використовували 5%-ний розчин гідрофосфату натрію. Експериментальні покриття по текстильних матеріалах (гобеленова та вовняна тканини) готували методом просочення золем тетраетоксисилану. Після просочення і видалення зайвого золю зразки сушили в сушильній шафі при $(60 - 80)^\circ\text{C}$. рН одержаних розчинів визначали за допомогою йономіру універсального ЭВ-74.

При рН 6-7 в'язкість золю занадто велика для отримання тонких покриттів по волокнах ниток тканин. Зразки були дуже жорсткими і не придатними для використання їх в якості оббивного матеріалу. У зв'язку з цим отриманий золь розбавляли водою в співвідношенні золь : вода = 1:1 та 1:2. Для зниження в'язкості золю його також розчиняли в етанолі при співвідношенні золь: спирт = 2:1. Подвійне просочення приводило також до отримання жорстких тканин, тому в подальшому використовували одноразове просочення зразків.

Процеси перетворення експериментальних гелів при термообробці вивчали за допомогою диференційно-термічного методу аналізу (дери-ватограф ОД-103, швидкість підйому температури в повітряному середовищі $13^\circ\text{C} / \text{хв}$). Фазоутворення в гелях вивчали за допомогою інфрачервоного Фур'є спектрометра Tensor 27. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа (XS-3320) у відбитому світлі при різному збільшенні.

Визначали площу пошкодження лицьового та виворітного боків зразків просочених тканин при дії на них відкритого вогню протягом 8с – часу загоряння не просочених тканин. Площу тканини, яка змінила забарвлення на виворітній стороні, вважали загальною площею пошкодження після випробувань. У центрі плями зміненого кольору спостерігали темно-коричневу пляму, відповідну глибокому пошкодженню тканини після дії полум'я.

Для отримання однорідного гелю необхідно створити такі умови, щоб між компонентами золю утворилися хімічні зв'язки. Це можливо в разі використання фосфорвмісного компонента у вигляді каталізатора гідролізу або коагулятора золю.

Досліджували вплив ортофосфорної кислоти як каталізатора гідролізу на однорідність гелю ТЕОС. Раніше авторами було встановлено вплив ортофосфорної кислоти на формування переважно лінійних силоксанових ланцюгів при поліконденсації в золях тетраетоксисилану. При цьому відбувається вбудовування фосфат-іонів в макрорешітку гелю, що підтверджується результатами диференційно-термічного методу аналізу: втрати маси в гелях, отриманих при використанні в якості каталізатора H_3PO_4 менше, ніж в присутності HCl (рис. 1).

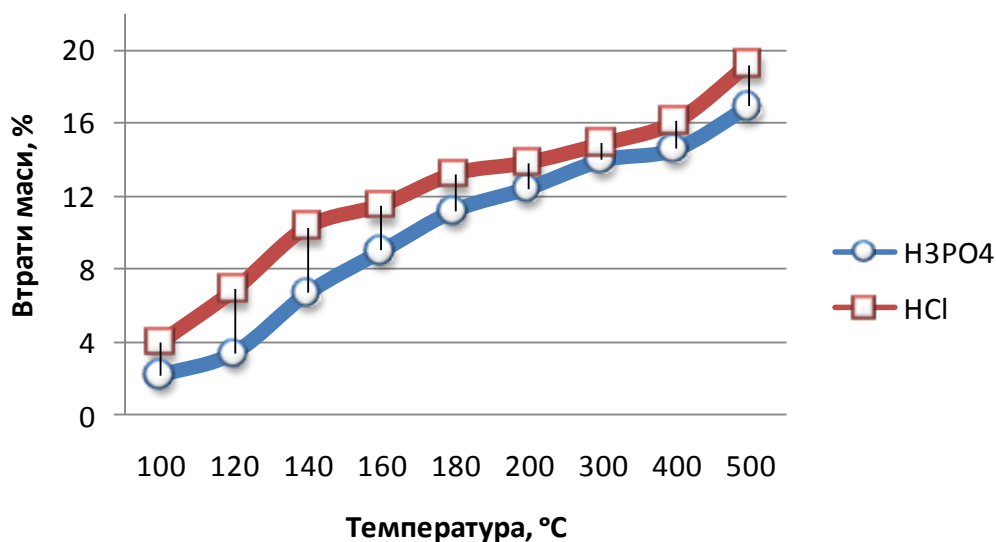


Рис. 1. Втрати маси гелів ТЕОС за участі різних каталізаторів гідролізу

Результати випробувань просочених тканин на вогнестійкість наведені на рис. 2 та 3.

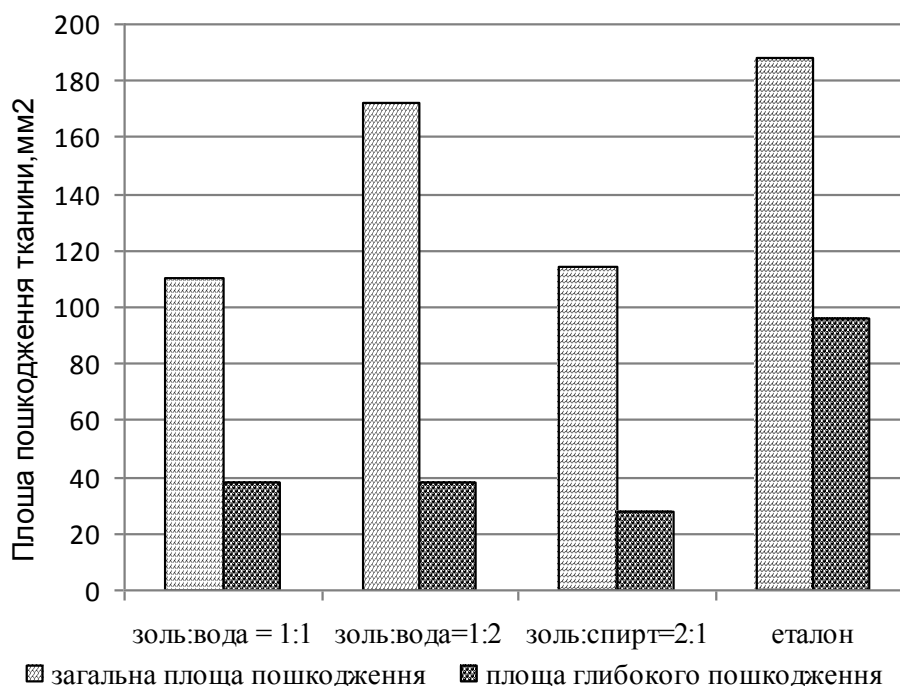


Рис. 2. Вплив ступеню розбавлення золю на площу пошкодження зворотного боку гобеленової тканини

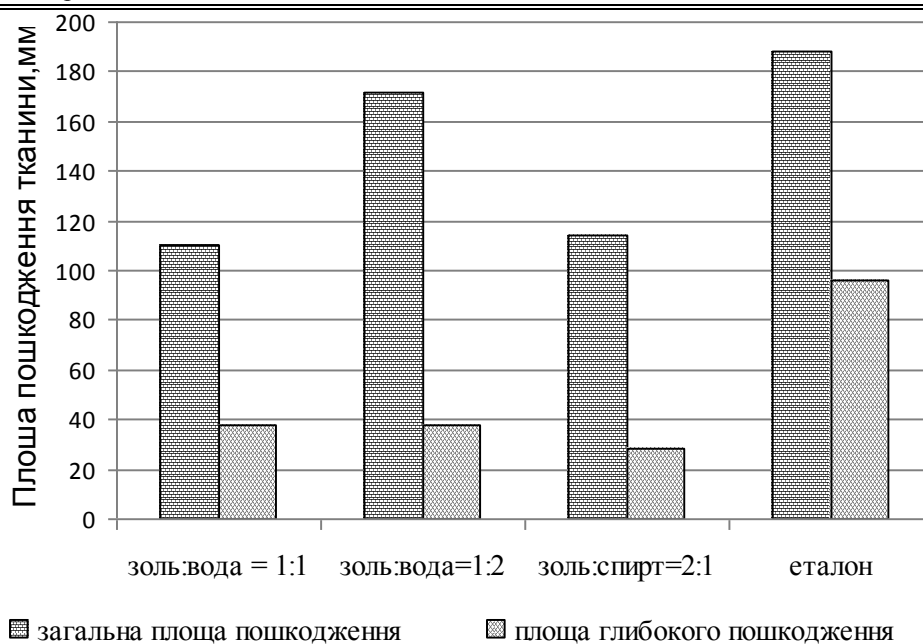


Рис. 3. Вплив ступеню розбавлення золю на площу пошкодження вовняної тканини після дії вогню протягом 8с

При просочуванні гобеленової тканини золом, розведеним водою у співвідношенні 1:1 і спиртом у співвідношенні 2:1 на виворітному боці площа пошкодження тканини значно менше (рис. 2). Зниження в'язкості золю за рахунок його розведення краще захищає тканину від вогню, мабуть, за рахунок більш якісного просочення тканини: проникаючи в нитки тканини, золь рівномірно покриває кожне волокно. Однак при збільшенні ступеня розведення водою спостерігається зворотний ефект: незважаючи на те, що площа глибокого пошкодження досить низька, величина загальної площі пошкодження практично дорівнює площі пошкодження не просоченої тканини.

Вовняна тканина характеризується більш високою щільністю (825 г/пог.м) в порівнянні з гобеленовою тканиною (261 г/пог.м), має волокнисту будову, більшу товщину, тому зразки вовняної тканини прогріваються повільніше. На рис. 3 представлені результати визначення площі пошкодження вовняної тканини на лицьовому та зворотному боці. Як видно з рисунка, незважаючи на значне пошкодження лицьового боку в результаті дії відкритого вогню, на виворітній стороні у не просоченого зразка спостерігається невелика пляма світло-коричневого кольору, а у просочених зразків ніяких змін не знайдено зовсім.

Найбільш ефективно діє золь ТЕОС, розбавлений спиртом. Однак з метою економії розчинника доцільніше використовувати золь, розбавлений водою у співвідношенні 1:1.

Цей висновок підтверджується мікроскопічним методом аналізу. При прямій дії вогню спостерігається деструкція вовняних ниток (рис. 4). Покриття розділяється на окремі шматочки тільки при повному руйнуванні тканини. Це видно на рис. 4, б): на границі дії вогню видно початок розкладання волокон вовни (жовті і чорні волокна). Білі волокна, не пошкоджені вогнем, покриті тонким шаром гелю.

Завдяки волокнистої структури вовняної тканини і більшій товщині, ніж у гобеленових зразків в зоні дії вогню з виворітного боку практично не помітно пошкоджень. На волокнах міцно закріплено покриття. Під дією вогню покриття дає деяку усадку, але не викришується з тканини. У порівнянні з непросоченим вовняним зразком тканина, просочена золом при співвідношенні золь:вода = 1:2 зазнала більше ушкоджень ніж тканина просочена золом, розведеним спиртом. При збільшенні ступеня розведення золю водою кількість обуглених волокон збільшується, зразок як би «спікається» – волокна тканини частково злипаються, тому теплопровідність зразка збільшується, і, як наслідок, площа пошкодження виворітного боку зростає.

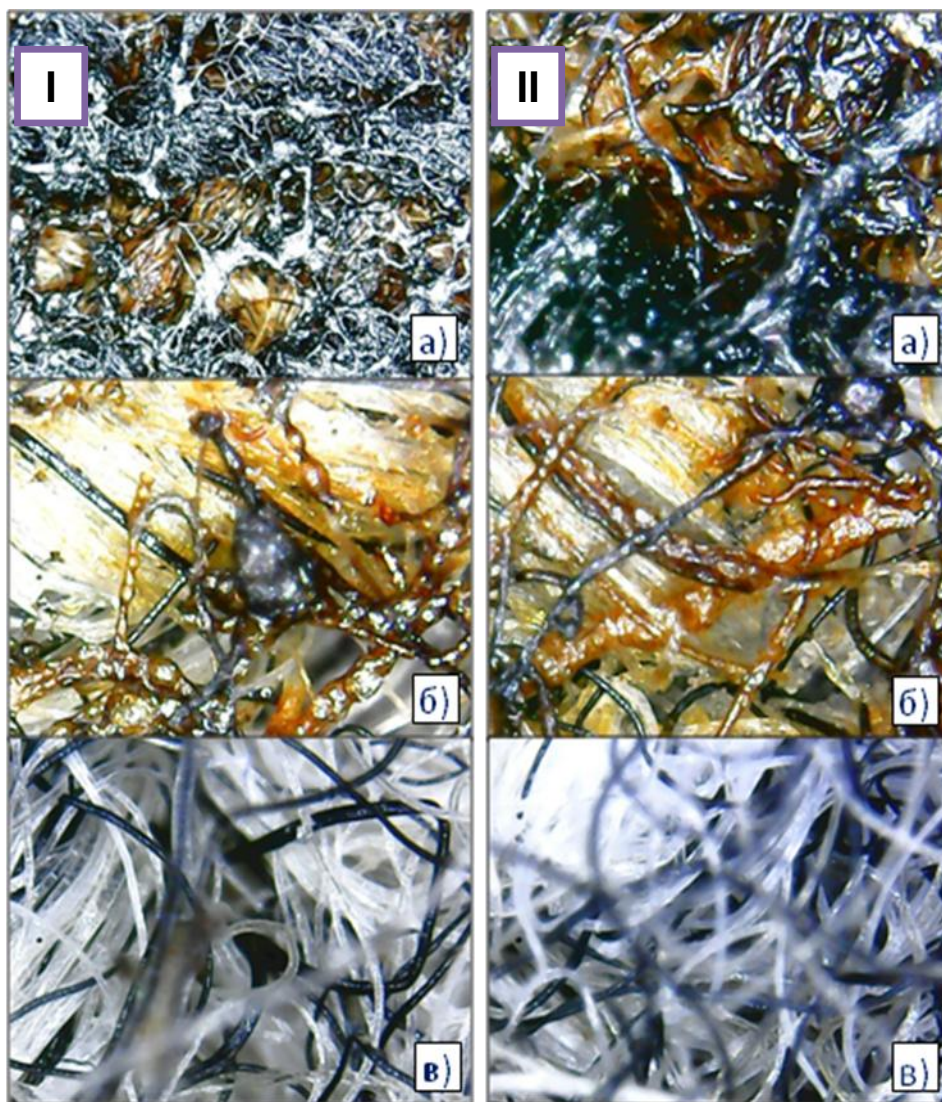


Рис.4. Мікроструктура вовняної тканини, просоченої золом ТЕОС (збільшення 1000х, світло відбите): а) лицьовий бік в зоні дії вогню; б) лицьовий бік на границі дії вогню; в) зворотний бік; I – золь:вода = 1:2; II – золь:спирт = 2:1

На мікрофотографіях зразків гобеленової тканини видно, що покриття покриває кожне волокно ниток тканини. У зоні дії відкритого вогню спостерігається деструкція ниток, але частинки покриття не висипаються з тканини, вони в ній закріплені. Колір тканини після просочення не змінюється. Тканини не втрачають своїх естетичних якостей.

Висновки. Таким чином, в результаті проведених досліджень:

1. Досліджено вплив фосфат-іону, що міститься у комплексному золю ТЕОС, на вогнестійкість і температуру нагрівання оббивних текстильних матеріалів.

2. Встановлено, що вогнестійкість тканин збільшується (від 8 до 12с) при використанні золів з низьким поверхневим натягом (розбавлених водою до 1:1 або спиртом у співвідношенні 2: 1).

3. Показано, що щільність та товщина текстильного матеріалу істотно позначається на його вогнестійкості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ivan Šimkovic. Flame retardance of insolubilized silica inside of wood material / Ivan Šimkovic , Helena Martvoňová, Desana Maníková, Ondrej Grexa // Journal of Applied Polymer Science 2005.- v. 97.- Issue 5.

2. Shu-Mei Liu. Synergistic flame retardant effect of poly(ether sulfones) and polysiloxane on polycarbonate /Shu-Mei Liu , Yan Yang, Zhi-Jie Jiang, Yan-Hui Zhou, Jian Zuo, Jian-Qing Zhao // Journal of Applied Polymer Science, 2011.- v.124.- Issue 6.

3. Sheng Gao. Synthesis of borosiloxane/polybenzoxazine hybrids as highly efficient and environmentally friendly flame retardant materials / Sheng Gao, Ying Liu, Shengyu Feng, Zaijun Lu //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017.- v. 55, Issue 14.

4. Chuan-Mei Jiao. Influence of fumed silica on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/aluminum hydroxide composites / Chuan-Mei Jiao , Xi-Lei Chen // Journal of Applied Polymer Science, 2010.- v. 120.- Issue 3.

5. Yong Ning. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC / Yong Ning, Shaoyun Guo // Journal of Applied Polymer Science, 2000.- v. 77.- Issue 14.

6. Isao Tsuyumoto. Flame-retardant rigid polyurethane foams prepared with amorphous sodium polyborate /Isao Tsuyumoto, Yasutoshi Onoda, Fumiya Hashizume, Eisuke Kinpara //Journal of Applied Polymer Science, 2011.- v. 122, Issue 3.

7. Paul Joseph. Reactive modificztions of some chain- and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: effects on flame retardance / Paul Joseph, Svetlana Tretsiakova-Monally// Polymers for Advanced Technologies, 2011.- v.22, Issue 4.

8. Adam S. Zerda. Organophosphorous additive for fortification, processibility, and flame retardance of epoxy resins /Adam S. Zerda, Alan J. Lesser // Journal of Applied Polymer Science, 2002.- v. 84, Issue 2.

9. Qiang Li. Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene /Qiang Li, Pingkai Jiang , Zhanpai Su, Ping Wei, Genglin Wang, Xiaozhen Tang //Journal of Applied Polymer Science, 2005.- v. 96, Issue 3.

10. Lin Zhou. Influence of ammonium polyphosphate modified

with 3-(methylacryloxy) propyltrimethoxy silane on mechanical and thermal properties of wood flour–polypropylene composites / Lin Zhou, Chuigen Guo, Liping Li //Journal of Applied Polymer Science, 2011.- v.122, Issue 2.

11. Qiang-Lin Li. A novel organophosphorus flame retardant: Synthesis and durable finishing of poly(ethylene terephthalate)/cotton blends /Qiang-Lin Li, Xiu-Li Wang , De-Yi Wang, Wei-Cheng Xiong, Guang-Hong Zhong, Yu-Zhong Wang //Journal of Applied Polymer Science, 2010.- v. 117, Issue 5.

12. Akio Nodera. Flame retardancy of polycarbonate–polydimethylsiloxane block copolymer/silica nanocomposites /Akio Nodera , Toshitaka Kanai //Journal of Applied Polymer Science, 2006.- v. 101.- Issue 6.

13. Rongjun Song. Flame retardancy and thermal properties of carboxyl-containing polysiloxane derivatives in polycarbonate /Rongjun Song, Liyan Chang, Bin Li // Journal of Applied Polymer Science, 2013.- v. 131.- Issue 5.

14. Pei Ni. Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate / Pei Ni, Youyou Fang, Lijun Qian, Yong Qiu //Journal of Applied Polymer Science, 2017.- v. 135.- Issue 6.

Отримано редколлегією 11.10.2018

О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно, В.А. Крадожон, М.Є. Тополь, В.Є Плетюк

Огнезащитные покрытия по текстильным материалам на основе гибридных силикофосфатных гелей

Исследовано влияние вида носителя фосфора (ортофосфорная кислота, дигидрофосфат натрия) в гелях тетраэтоксисилана на формирование защитного покрытия по текстильным материалам. Установлено, что рациональнее использовать дигидрофосфат натрия, который обеспечивает повышение огнестойкости текстильных материалов и снижает площадь повреждения ткани от прямого действия огня.

Ключевые слова: огнестойкость, защитные покрытия, тетраэтоксисилан, эластичность, силикофосфатные гибриды.

O. Skorodumova, O. Tarahno, V. Kradozhon, M. Topol, V. Pletyuk

Fire protective coatings on textile materials based on hybrid silicophosphate gels

The effect of the type of phosphorus carrier (orthophosphoric acid, sodium dihydrogen phosphate) in tetraethoxysilane gels on the formation of a protective coating on textile materials was studied. It has been established that it is more rational to use sodium dihydrogen phosphate, which provides an increase in the temperature of ignition of textile materials and reduces the area of tissue damage from direct action of fire.

Keywords: flame retardance, protective coatings, tetraethoxysilane, flexibility, silica-phosphate hybrids.