

*О.Б. Скородумова, д.т.н., доцент, НУГЗУ,
Е.В. Тарахно, к.т.н., доцент, НУГЗУ,
Г.С. Попенко, к.т.н., ХНЭУ,
В.А. Крадожон, курсант, НУГЗУ,
Е.С. Потоцкий, студент, НУГЗУ*

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ПО КОСТЮМАМ ПОЖАРНЫХ

(представлено д-ром техн. наук Киреевым А.А.)

Представлены результаты исследования влияния состава экспериментальных гибридных золь на микроструктуру защитных покрытий на их основе. Установлена взаимосвязь технологических параметров нанесения покрытия и формирования микроструктуры защитного покрытия по костюмам пожарных. Определены условия сушки покрытий, предотвращающие развитие трещин.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан, метилтриэтоксисилан, огнестойкость, защитные огнестойкие покрытия.

Постановка проблемы. Разработка пропиточного огнестойкого состава для защиты костюмов пожарных является сложной проблемой, которую можно решить, разложив на отдельные, более простые задачи, исследовать и сделать выводы по решению каждой задачи, а затем сформулировать обобщающий вывод.

Огнестойкие защитные покрытия должны ограничивать доступ кислорода к ткани, не давать усадку и трещать при контакте с огнем, не снижать эластичность ткани, не осыпаться (характеризоваться высокой адгезией к волокнам тканей), иметь гидрофобную поверхность, характеризоваться достаточной прочностью, чтобы не разрушаться при эксплуатации костюма, а также легко поддаваться восстановлению целостности путем нанесения дополнительного слоя после длительной эксплуатации костюма.

Анализ последних исследований и публикаций. Предварительно проведенные исследования позволили разработать состав гибридного геля, не дающий заметных объемных изменений при действии температуры в интервале 20-1000 °С [1]. Задача получения эластичного покрытия рассматривалась в работе [2, 3], в результате выполнения которой был установлен механизм поликонденсации в гибридных золях SiO₂, обеспечивающий преимущественно образование линейных полимеров SiO₂. В работе [4] представлены исследования по влиянию технологических параметров перевода гибридного золя в индукционный период конденсации, сопровождающийся нарастанием вязкости золя и его коагуляции.

Обобщение полученных результатов исследований позволило установить оптимальный состав золя и технологические параметры его в области образования гелевого покрытия.

В настоящих исследованиях было необходимо исследовать влияние технологических параметров пропитки ткани костюмов пожарных с целью получения эластичных сплошных покрытий, стойких к действию огня.

Постановка задачи и ее решение. Задача исследований – изучить влияние технологии пропитки ткани костюмов пожарных на структуру и свойства формируемых защитных покрытий. Экспериментальные покрытия по тканям готовили методом пропитки гибридным золем, полученным совместным гидролизом метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана в присутствии органического растворителя в условиях переменного рН.

После пропитки и удаления лишнего золя образцы тканей сушили при комнатной температуре в закрытом объеме и на открытом воздухе в условиях естественного воздухообмена. Нанесение двух- и трехслойного покрытия проводили с перерывами в 5-10 мин для подсушивания предыдущего слоя.

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

Процессы формирования структуры покрытий во времени изучали в проходящем неполяризованном свете, для чего готовили одно- двух- и трехслойные покрытия, нанесенные на предметные стекла. Сушку таких покрытий проводили так же, как и образцы пропитанных тканей.

В момент изменения рН от 4 до 7 введением слабого раствора щелочи (1%-ный NaOH) происходит компенсация зарядов на первичных глобулах золя SiO_2 , что приводит к заметному увеличению его вязкости за счет образования ассоциатов, их пространственной организации и частичного сшивания в результате поликонденсации [5]. На рис.1 представлена микроструктура покрытия, полученного в условиях «мягкой» сушки в закрытом объеме, при которой этанол, использованный в качестве органического растворителя, а также выделившийся в процессе гидролиза кремнийорганических компонентов, постепенно удаляется из полученного покрытия, не создавая напряжений, приводящих к его деформации.

Через 1 сутки после нанесения покрытия имели однородную структуру, трещины отсутствовали (рис. 1,а). При увеличении $350\times$ хорошо виден результат самоорганизации первичных глобул золя SiO_2 : сферические частицы различного размера собрались в цепочки, кое-где соединенные в пучки с помощью мелких сферических частичек (рис. 1, б).

После сушки в течение 1 сут в закрытом объеме и 1 сут на открытом воздухе структура покрытия несколько меняется (рис 1, в). Под микроскопом хорошо видно изменение среднего размера глобул: количество мелких частиц заметно снизилось, а размер средних и крупных увеличился, что можно объяснить эффектом перекоагуляции – процессом растворения мелких частиц геля на поверхности крупных частиц, сопровождающихся ростом последних.

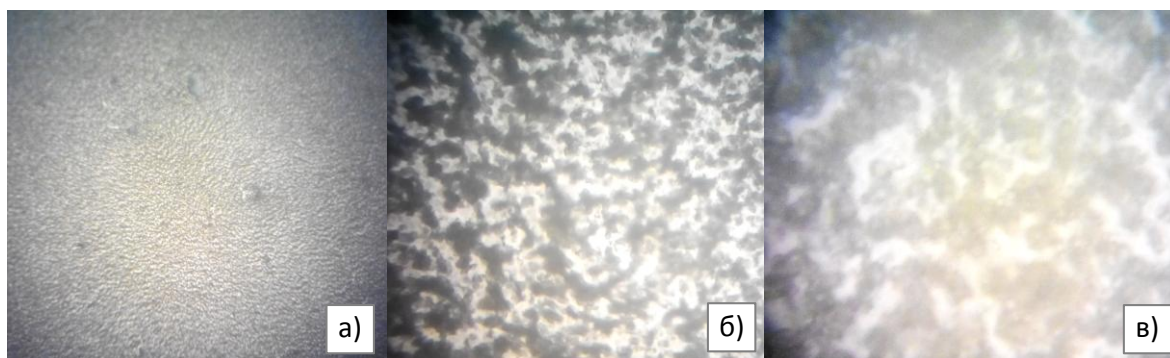


Рис. 1. Микроструктура однослойных покрытий. Сушка: а), б) – 1 сут. в закрытом объеме; в) – 1 сут. в закрытом объеме + 1 сут на открытом воздухе. Увеличение: а) 56^{\times} , б) 350^{\times} , в) 560^{\times} . Свет проходящий

Цепочечная структура (образование линейных полимерных гелевых структур) сохраняется, увеличение количества поперечных сшивок не найдено, а значит, нет предпосылок для охрупчивания, деформации и отслаивания покрытия. Действительно, целостность покрытия сохранилась, трещин не наблюдалось и через 2 недели после приготовления. Сушка покрытий на открытом воздухе сразу после приготовления приводила к образованию волосяных трещин (рис. 2). В результате более активного удаления растворителя из покрытия процесса переконденсации тонких частиц не происходило, поэтому покрытие имело неоднородную структуру и, как следствие, в местах ярко выраженной неоднородности (по границе между цепочками из крупных глобул и цепочками из мелких глобул) развивались трещины.

Сушка двух- и трехслойных покрытий на открытом воздухе также приводила к образованию волосяных трещин, однако отслаивания покрытий не наблюдалось. При увеличении 560^{\times} в покрытиях были слабо видны трещины верхнего слоя и практически перпендикулярные каждой из них трещины нижнего слоя. По-видимому, такое расположение тонких трещин приводит к компенсации суммарных напряжений и деформаций в покрытии, предотвращающем его отслаивание.

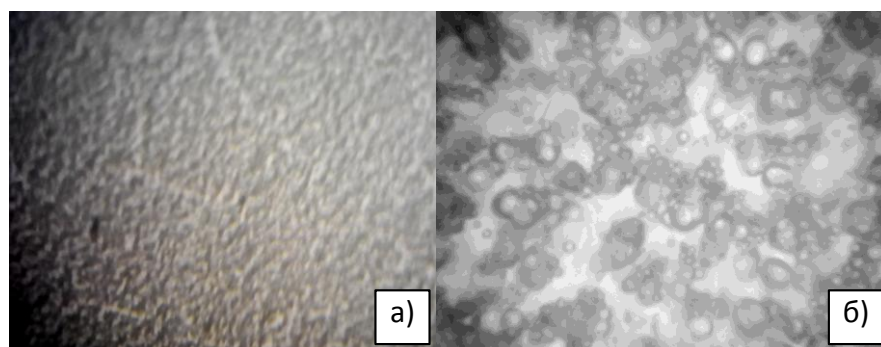


Рис. 2. Микроструктура однослойных покрытий. Увеличение: а) 56^{\times} , б) 560^{\times} . Свет проходящий. Сушка на открытом воздухе – 2сут.

Таким образом, можно сделать вывод, что условия изменения рН от 4 до 7 и мягкая сушка позволяют реализовать не только самоорганизацию частиц золя в цепочки, но и регулировать их размер за счет процесса переконденсации, сохраняя целостность и эластичность покрытия.

Для сравнения были получены покрытия в условиях более резкого изменения рН (от 3 до 9) и сушки на открытом воздухе. Развитие крупных трещин после сушки в течение 1 сут приводило к практически полному разрушению и отслаиванию покрытия.

Полученные результаты были использованы при нанесении покрытий по тканям. Для исследований использовали ткань из 100%-ного хлопка, применяемую для наружного слоя защитного костюма пожарного. Ткани пропитывали гибридным золем 1-3 раза, после каждой пропитки выдерживали ткань в закрытом объеме для создания мягкого режима созревания покрытия, затем снова пропитывали ткань золем.

Исследование пропитанных тканей под микроскопом показало, что при пропитке золь равномерно покрывал каждое отдельное волокно хлопчатобумажной и синтетической нитей. Адгезию покрытия по волокнам оценивали косвенно, по степени осыпания покрытия при многократном изгибе ткани и при протирании ее поверхности.

Огнестойкость полученных покрытий исследовали после выдерживания в пламени газовой горелки в течение 5с. Определяли площадь обугленного пятна на лицевой стороне ткани. Учитывая, что величина обугливания зависит не только от степени повреждения ткани, но и от состава газа, определяли площадь повреждения ткани по изменению ее цвета на изнаночной стороне (рис. 3).

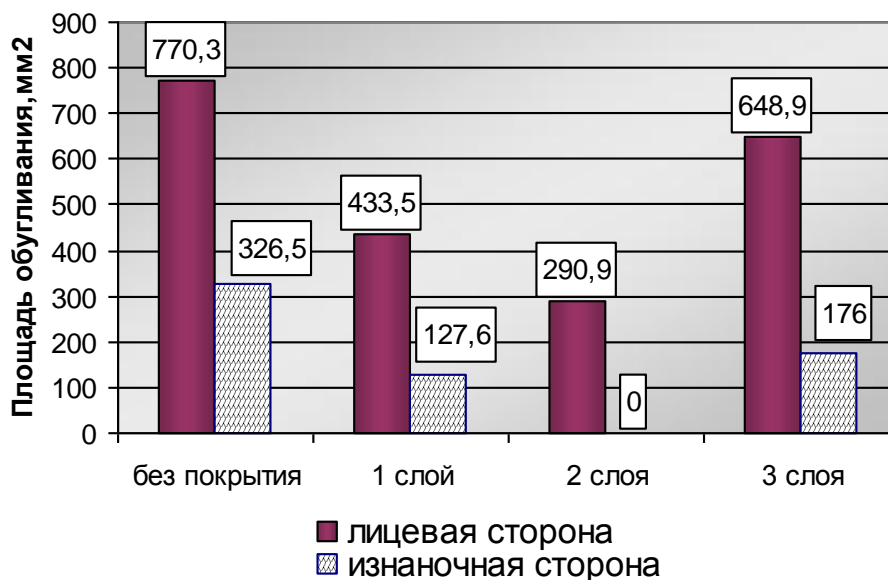


Рис. 3. Зависимость площади обугливания ткани

Как видно из рисунка, использование пропитки заметно снижает площадь повреждения ткани. При нанесении одно- и двухслойного по-

крытия площадь обугливания снижается в 1,5 – 2 раза по сравнению с тканью без пропитки. При использовании трехкратной пропитки толщина покрытия увеличивается. При этом, по-видимому, часть растворителя остается в покрытии, вследствие чего площадь обугливания растет.

На изнаночной стороне ткани без пропитки в центре пятна термически измененного цвета находилось темно-коричневое пятно глубокого разрушения ткани. Однослойная пропитка ткани обеспечивала снижение площади пятна в 2 раза, использование двукратной пропитки наиболее надежно защищает ткань, так как на изнаночной стороне изменений цвета не наблюдается. После испытаний покрытия не теряют эластичности и не выкрашиваются.

В связи с вышеизложенным было экспериментально установлено оптимальное количество золя для нанесения двухслойного покрытия, а также отработаны параметры нанесения и сушки покрытия.

Выводы. В результате проведенных исследований установлено влияние состава экспериментальных гибридных зольей на микроструктуру защитных покрытий на их основе. Выявлена взаимосвязь технологических параметров нанесения покрытия и формирования микроструктуры защитного покрытия по костюмам пожарных. Определены условия сушки покрытий, предотвращающие развитие трещин. Показано, что разработанные покрытия характеризуются высокой эластичностью и не разрушаются при многократном изгибании пропитанных образцов тканей как до, так и после испытаний в пламени горелки. Использование двукратной пропитки позволяет значительно повысить огнестойкость ткани.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скородумова О.Б. Исследование процессов термодеструкции органо-неорганических гелей SiO_2 / О.Б. Скородумова, Е.В.Тарахно, А.Ю.Лозовской // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 36. – С. 231-234.

2. 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.

3. Тарахно Е.В. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования / Е.В. Тарахно, Л.А. Андрющенко, А.М. Кудин, Л.Н. Трефилова // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 36. – С. 243-258.

4. Скородумова О. Б. Исследование свойств огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных /О.Б. Скородумова,

Е.В. Тарахно, М.Л. Степанов, В.А. Крадожон // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 38. – С. 231-236.

5. Шабанова Н. А. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидролизе кремнезема / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, Ю.Г. Фролов // Коллоидный журнал. – 1984. – №5. – С. 986-992.

О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно, Г.С. Попенко, В.А. Крадожон, Э.С. Потоцкий
Дослідження мікроструктури вогнезахисних кремнеземистих покриттів по костюмах пожежних

Представлені результати дослідження впливу складу експериментальних гібридних золів на мікроструктуру захисних покриттів на їх основі. Встановлено взаємозв'язок технологічних параметрів нанесення покриття і формування мікроструктури захисного покриття по костюмах пожежних. Визначено умови сушки покриттів, що запобігають розвитку тріщин.

Ключові слова: тетраетоксисилан, метилтриетоксисилан, вогнестійкість, захисні вогнестійкі покриття.

O.B. Skorodumova, E.V. Tarahno, G.S. Popenko, V.A. Kradozhon, T.S. Pototskiy
Investigation of microstructure fire-resistant silica coatings on firefighter protective clothing

The effect of the composition of the experimental hybrid sols on the microstructure of protective coatings based on them has been studied. The interrelation of technological parameters and coating microstructure formation of the protective coating firefighter clothing is found. The conditions for drying coatings to prevent the development of cracks are determined.

Keywords: tetraethoxysilane, methyltriethoxysilane, fire resistance, fire-resistant protective coating.