

*О.М. Кудін, д.т.н., с.н.с., доц. каф.; В.Г. Борисенко, к.ф.-м.н., доцент, доц. каф.; Л.А. Андрющенко, к.т.н., с.н.с.; М.М. Горонескуль, аспірант, викл. каф.; Е.В. Тімаков, курсант.  
Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна*

## **ВИРОГІДНИЙ МЕХАНІЗМ ПІДСИЛЕННЯ АДГЕЗІЇ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ ПОЖЕЖНИХ НАПІРНИХ РУКАВІВ ГОЛЧАТИМИ НАПОВНІВАЧАМИ**

Пожежні напірні рукава, разом із іншим технічним обладнанням, є одним з основних видів озброєння рятувальників і від їхнього справного стану, багато в чому, залежить боєздатність пожежної частини, а отже, і успішне гасіння пожеж. Основною частиною пожежного напірного рукава є тканий каркас, виготовлений з натуральних ниток або штучних волокон. З внутрішньої сторони на каркас нанесено гідроізоляційне покриття на гумовій основі (також застосовують латекс, поліуретан, тощо). У деяких випадках використовують просочення або нанесення захисного покриття і на зовнішню поверхню рукава. Важливою характеристикою пожежних рукавів є термін експлуатації [1], який залежить від стабільності механічних характеристик у часі. Відомо, що тканий каркас володіє від самого початку високою механічною міцністю. Проте волокнам каркасу притаманний суттєвий недолік – зниження міцності на розрив під впливом вологи, УФ-опромінення і озону [1]. Зовнішнє покриття призначено захищати тканий каркас від негативного впливу атмосферних чинників, захисне покриття, насамперед гідрофобне, перешкоджає контакту підкладки з атмосферним киснем і вологою і, тому, здатне усунути цей недолік [2, 3]. Бажано, щоб зовнішнє покриття підвищувало зносостійкість виробів. Властивості покриття суттєво залежать від типу і концентрації наповнювачів. Останнім часом велику популярність надбали голчаті наповнювачі, тобто з великим відношенням довжини частинки до діаметру, такі як галуазит [4] та волластоніт, див. табл. 1.

**Галуазит** має хімічну формулу  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  – це природний наноматеріал, що відображається у його другій назві – ННТ. Цією аббревіатурою (ННТ – halloysite nanotube) спеціально підкреслюється незвичайна форма частинок наповнювача. Галуазит витримує вельми високі температури, опромінення, колосальний тиск. Він володіє дуже великою механічною міцністю, йому притаманні армуючі властивості, завдяки чому він використовується у різноманітних наукових, технічних і промислових застосуваннях. Основні відомості про цей мінерал приведено в табл. 1.

Таблиця 1. Порівняння основних хімічних властивостей двох наповнювачів

	<b>Галуазит</b>	<b>Мікроволастоніт</b>
Хімічна формула	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	$CaSiO_3$
Морфологія частинок	нанотрубчаста	голчаста
Розчинність	у воді розмокає, утворюючи суспензію і пластичну масу	не розчиняється у воді та органічних розчинниках
Хімічна активність	легко втрачає воду при нагріванні і перетворюється на $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	взаємодіє з соляною кислотою
Колір	білий, сірий, голубуватий	білий

Відомо, що додавання 1-5% мас. ННТ в полімерну матрицю дозволяє: 1) підвищити міцність на розтяг; 2) посилити пружність; 3) збільшити час займання, скоротити швидкість тління; 4) значно продовжити час вивільнення молекул із нанотрубки. Можна констатувати, що додавання ННТ в захисну плівку надає покриттю значні переваги, див. табл. 2.

**Волластонітом** називається природний мінерал – силікат кальцію з хімічною формулою  $CaSiO_3$ . Мікроволастоніт має голчасту структуру, при розколюванні мікро кристалів утворюються зерна голчастої форми. Він не розчиняється у воді та органічних розчинниках, але взаємодіє з соляною кислотою. Голчаста форма зерна волластоніту

визначає основний напрямок його використання як армуючого наповнювача. Але в деяких галузях промисловості має значення і хімічний склад волластоніту. Відомо, що у виробництві лакофарбових матеріалів цей наповнювач сприяє збільшенню зносо- та атмосферостійкості покриттів, має виражену структуруючу дію на розподіл інгредієнтів в композиції. Важливо також відзначити, що мікрволластоніт суттєво збільшує адгезію покриття до підкладки, надає покриттю підвищену яскравість за рахунок високого коефіцієнта білизни. Порівняти властивості двох наповнювачів можна аналізуючи дані табл. 2.

Таблиця 2. Вплив наповнювачів на характеристики покриттів

	<b>Галуазит</b>	<b>Мікрволластоніт</b>
1	підвищує міцність покриття і його зносостійкість;	підвищує зносостійкість покриття і його стирання;
2	підвищує адгезію покриття до підкладки	підвищує адгезію покриття до підкладки
3	підвищує вогнезахисні властивості матеріалу;	підвищує вогнезахисні властивості матеріалу;
4	підвищує гідрофобні властивості покриття;	підвищує атмосферостійкість покриття
5	підвищує опір екстремальним хімічним середовищам;	підвищує опір екстремальним хімічним середовищам;
6	підвищує опір цвілі та електрохімічній корозії;	підвищує опір цвілі та електрохімічній корозії;
7	має виражену структуруючу дію	має виражену структуруючу дію
8	виконує роль наноконтейнеру	

Перелічені властивості є безумовними перевагами мікрволластоніту, які дуже схожі з властивостями галуазиту (крім пункту 8). ННТ вводиться у склад покриттів заради досягнення, головним чином, високої зносостійкості та адгезії до підкладки [2, 4]. З аналогічними цілями додається і мікрволластоніт, однак він є більш доступним і має меншу ціну. Виходячи з цієї обставини ми вважаємо, що заміна галуазиту на мікрволластоніт є дуже доцільною, вважаючи також на його відмінну білизну.

Така важлива характеристика пожежних напірних рукавів як термін експлуатації напряму залежить від наявності захисного покриття та збереження ним захисних характеристик у часі. Зазвичай конкретною причиною списання виробу є зменшення розривного тиску до критичної величини. Факторами, що впливають на стабільність характеристик покриття в найбільшій степені, є висока зносостійкість, підвищена адгезія до підкладки, а також гарна гідрофобність та атмосферостійкість захисної плівки. Аналізуючи дані таблиці 2 можна зробити висновок, що введення мінералу мікрволластоніту до кремнійорганічної матриці, наприклад Sylgard-184, яка сама по собі є інертною, міцною, гідрофобною, тощо, дозволяє підсилити перелічені властивості захисного покриття. Факт того, що галуазит і мікрволластоніт (якщо вони вводяться у кількості 1-3 мас.%) значно підсилюють адгезію та зносостійкість покриттів підтверджується результатами багатьох робіт і може вважатися надійно встановленим. Ця обставина дозволяє прогнозувати збереження розривного тиску і збільшення терміну експлуатації пожежних напірних рукавів.

Покращення зносостійкості полімерних покриттів з галуазитом або мікрволластонітом пояснюється тим, що ці наповнювачі слугують мікроармуючими елементами, тобто значно підсилюють механічну міцність полімеру. В той же час підвищення вогнезахисних властивостей матеріалу пояснюється іншим способом. За результатами дослідження [4] було запропоновано, що руйнування галуазиту та вивільнення молекул води є причиною зниження швидкості горіння. Слід відзначити, що в цієї роботі досліджувалися покриття на основі латексної фарби з доданими нанотрубками галуазиту у кількості 5%. Така кількість ННТ не змінює забарвлення виробів, шорсткість поверхні та адгезію до поверхні субстрату,

хоча покращує вогнезахисні властивості латексної фарби. Зразки з латексним покриттям були випробувані згідно стандарту ASTM E84. Виявилося, що латексна фарба, що вміщує 5% галуазиту, представляє собою оптимальне рішення, щодо розповсюдження полум'я і

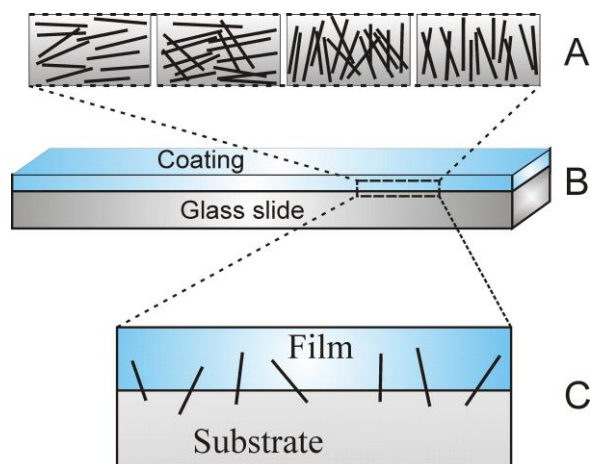


Рис.1 – Можлива орієнтація голчатих наночастинок у покритті (А), що нанесено на підкладку (В), і на границі розділу (С)

утворення диму [4]. Стосовно підсилення адгезії відомо, що істотне значення має орієнтація нанотрубок або гілок [5]. На рис.1 показано можливе розташування частинок у захисній плівці. Автори [5] вважають, що вертикальна орієнтація голок є оптимальною для покращення адгезії. Орієнтацію проводили в потоці стисненого повітря. Відомо також, що зміна форми полімерної матриці у рідкому стані (коли існує течія рідини) призводить до частковій орієнтації голок в об'ємі. Тому до частин А та В рис. 1, що частково відображають схему з роботи [5], ми додали частину С, яка пояснює саме підсилення адгезії. Ми вважаємо, що саме голки, які стирчать із плівки і проникають у підкладку, є відповідальними за ефект підсилення адгезії.

Таким чином, у роботі запропоновано механізм підсилення адгезії силіконового покриття до підкладки за рахунок введення наповнювачів голчатої форми. Обґрунтовано застосування мікроволастониту в якості мікроармуючого елемента та промотора адгезії.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Довідник пожежного-рятувальника. Харків. 2017. Рукава пожежні. Пожежний експерт. <http://www.fire-expert.ck.ua>
2. Андрущенко Л.А., Борисенко В.Г., Горонескуль М.М., Кудін О.М. Евакуаційні знаки з люмінесцентними покриттями на основі еластомеру Sylgard-184 // Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація. 2021. т. 5, № 2, С. 5-18.
3. Kudin, A.M.; Andryushchenko, L.A.; Gres', V.Yu.; Didenko, A.V.; Charkina, T.A. How the surface-processing conditions affect the intrinsic luminescence of crystal // J. Opt. Technology. 2010. Vol. 77(5). P. 300-302. doi:10.1364/JOT.77.000300.
4. Lvov, Yu.; Wang, W.; Zhang, L. (2016), Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compound // Adv. Mater., 28: 1227-1250. doi.org/10.1002/adma.201502341
5. Khalid, Askar; Kenan, Song. Epoxy-Based Multifunctional Nanocomposites // in: Polymer Based Multifunctional Nanocomposites, Elsevier, 2019, P. 111-135.

*A.M. Kudin, Dr.Sci., senior researcher, docent; V.G. Borisenko, PhD, associate professor, docent; L.A. Andryushchenko, PhD, senior researcher; M.M. Goroneskul, aspirant, teacher; E.V. Timakov, cadet; National University for Civil Defence of Ukraine*

#### PROBABLE MECHANISM FOR STRENGTHENING THE ADHESION OF PROTECTIVE COATING OF FIRE HOSES WITH NEEDLE FILLER

It has been considered the influence of halloysite filler in the form of nanotubes as well as needle-shaped microwollastonite on the characteristics of protective coatings for the outer surface of fire hoses. It has been proposed a probable mechanism for strengthening the adhesion of the silicone coating to the substrate due to the introduction of needle-shaped fillers. The use of microwollastonite as a microreinforcing element and adhesion promoter is substantiated.