

УДК 614.8; 667.6

## ОДНОШАРОВЕ ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ПОКРИТТЯ І СПОСІБ ЙОГО НАНЕСЕННЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЗОВНІШНЬОЇ ПОВЕРХНІ ПОЖЕЖНИХ НАПІРНИХ РУКАВІВ

Кудін О.М.<sup>1</sup>, д.т.н., с.н.с.; Борисенко В.Г.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., доц.;  
Андрющенко Л.А.<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с.; Горонескуль М.М.<sup>1</sup>; Тімаков Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

**Вступ.** Люмінесцентні покриття широко використовуються в різних галузях техніки, зокрема для створення евакуаційних знакових систем або сигнальних елементів екіпірування рятувальників, у тому числі їх обладнання – пожежних напірних рукавів. Фосфоресцентна або флуоресцентна плівка на тканинній підкладці, крім сигнальної функції, покликана виконувати додаткові призначення, такі як: захист від негативного впливу УФ світла та атмосферного кисню (озону), функція термо- та вогнезахисту, ізоляції від атмосферної вологи, декоративного шару, тощо). Багатофункціональність покриття зазвичай досягається за рахунок збільшення кількості його шарів. Забезпечення термічної та вогнестійкості знакових систем у жорстких умовах експлуатації є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства. Зрозуміло, що вогнестійкість захисного покриття повинна бути не меншою за стійкість полімерної підкладки, бажано без збільшення товщини і маси покриття. Реалізація такого завдання передбачає використання наповнювачів, здатних виконувати кілька функцій [1].

**Мета роботи** полягала у розробці люмінесцентної композиції для нанесення тонкого покриття на зовнішню поверхню пожежного рукава, яке спроможне виконувати ще декілька додаткових функціональних призначень, таких як функція захисту, декору, гідрофобного шару, тощо.

**Аналіз можливості зменшення товщини** покриття. Типова структура покриття згідно [2] схематично представлена на рис.1. Зазвичай покриття має багатошарову структуру і кількість шарів може досягати п'яти і більш [3]. Передбачається, що кожен шар виконує своє функціональне призначення.

Розглянемо докладно фізичний сенс кожного шару з урахуванням його функціонального призначення, а також для обґрунтування можливості зменшення його товщини і ваги за рахунок скорочення числа шарів.

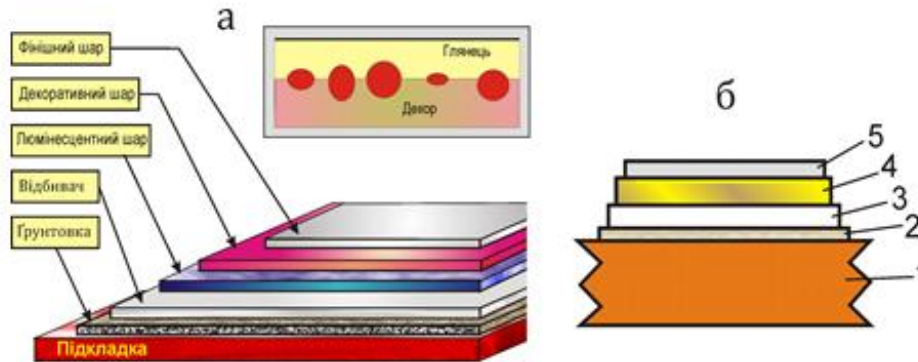
– Перший шар являє собою ґрунтовку, його наявність або відсутність визначається адгезією полімерної основи покриття до матеріалу підкладки. Нанесення першого шару особливо актуально в разі використання металевих або пластмасових підкладок. Якщо адгезія полімерної основи до тканинного каркасу досить велика, немає необхідності у використанні ґрунтовки.

– Другий шар призначений для посилення яскравості люмінесценції і містить білий наповнювач з великим коефіцієнтом відбиття в області, де знаходиться максимум спектра свічення і максимум спектра збудження.

– Люмінесцентний шар є головним елементом даної структури, він містить молекули або частинки люмінофора. Саме тут енергія збудження перетворюється в видиме світло.

– Декоративний шар інколи використовується для надання покриттю естетичних особливостей, наприклад, необхідного забарвлення. Це особливо актуально в будівництві, промисловому і художньому дизайні, рекламі.

– Верхній лаковий шар призначений для вирівнювання шорсткості поверхні і надання їй блиску, його часто називають «глянцем». Для ілюстрації ефекту глянцю на вкладці рис. 1 показана межа з частинками наповнювачу між декоративним та фінішним шарами. Фінішний шар використовують також для надання покриттю гідрофобних або зносостійких властивостей



**Рисунок 1 – Структура (а) багат шарового покриття [2]. Окремо показана межа між декоративним та фінішним шарами. Люмінесцентне 4-х шарове (б) покриття [3], що складається з підкладки (1), ґрунту (2), відбиваючого (3) та люмінесцентного (4) шарів, і глянцю (5)**

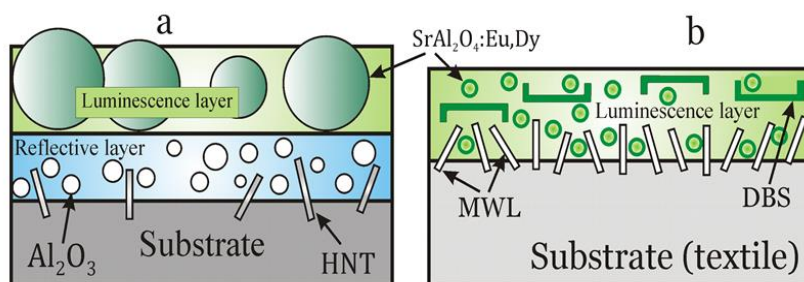
З аналізу даних рис.1 видно, що зменшення кількості шарів можливе за рахунок суміщення кількох функцій одним шаром. Так, раніше було запропоновано двошарове люмінесцентне покриття для знакових евакуаційних систем [2]. В цьому технічному рішенні верхній фосфоресцентний шар виконував також захисну і водовідштовхувальну функцію, а нижній шар суміщав призначення відбивача та ґрунту за рахунок введення в його склад оксиду алюмінію та галуазиту. Останній мінерал слугував в якості промоутера адгезії. Галуазит (HNT) має хімічну формулу  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  – це природний наноматеріал, аббревіатура (HNT – halloysite nanotube) спеціально підкреслює незвичайну форму частинок наповнювача. HNT витримує вельми високі температури, опромінення, колосальний тиск. Він володіє дуже великою механічною міцністю, йому притаманні армуючі властивості [4], завдяки чому він використовується у різноманітних наукових і промислових застосуваннях. Схематично сенс цього рішення (двошарового покриття) зображений на рис.2,а.

Що стосується пожежних рукавів, то сучасні моделі зазвичай мають білий колір. В цьому разі необхідність застосовувати відбиваючий шар зникає, а підсилувач адгезії можна вводити безпосередньо у люмінесцентний шар. Введення HNT також стає недоречним з огляду на його колір (зазвичай сірий), а також доступність, відомо, що галуазит у формі HNT є досить коштовним матеріалом. Тому ми пропонуємо замість HNT використовувати мікроволластонит (MWL).

**Волластонитом** називається природний мінерал – силікат кальцію з хімічною формулою  $CaSiO_3$ . MWL 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 MWL визначає основний напрямок його використання як армуючого наповнювача. Але в деяких галузях промисловості має значення і хімічний склад волластониту. Відомо, що у виробництві лакофарбових матеріалів цей наповнювач сприяє

збільшенню зносо- та атмосферо- стійкості покриттів, має виражену структуруючу дію на розподіл інгредієнтів в композиції. Важливо також відзначити, що мікроволластоніт суттєво збільшує адгезію покриття до підкладки, надає покриттю підвищену яскравість за рахунок високого коефіцієнта білизни.

**Рецептура композиції** для люмінесцентного покриття. На основі розглянутих міркувань запропоновано склад композиції для покриття на зовнішню поверхню пожежних рукавів. Полімерною основою композиції за результатами попередніх досліджень [2, 5] обрано силіконовий еластомер Sylgard-184, а люмінесцентною добавкою – люмінофор  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ . Зазвичай цей люмінофор з порошинками розміром приблизно 40-60 мкм використовують для створення фосфоресцентних покриттів, див. рис.2а. Але в роботі [6] нанопорошок  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$  застосовано для розробки флуоресцентного покриття зі свіченням у зеленій області спектру. Відомо, що при зменшенні розміру частинок люмінофор втрачає тривале післясвічення, але володіє флуоресценцією при оптичному збудженні центрів  $\text{Eu}^{2+}$ . Справа у тому, що для фотолюмінесценції достатньо центрів  $\text{Eu}^{2+}$ , а для післясвічення потрібна наявність ще пасток, природа яких пов'язана з  $\text{Dy}^{3+}$ . Відстань між пастками і центрами свічення може бути порівняною з розміром наночастинок.



**Рисунок 2 – Структура двошарового [2] фосфоресцентного (а) і одношарового флуоресцентного покриття (б). Наповнювачі: оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; алюмінат стронцію  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ ; галуазит (HNT – halloysite nanotubes); мікроволластоніт (MWL – microwollastonite); біокремнезем (DBS – diatomaceous biosilica)**

В якості термостабілізатору композиція вміщує біокремнезем (DBS – bio-silica diatomaceous). DBS має біологічне походження, це скелети водоростей, що були культивовані у лабораторних умовах. Панцир очищених водоростей схожий на чашку Петрі діаметром  $\sim 4$  мкм. DBS має високу прозорість у видимій області спектру і показник заломлення близький до полімеру, тому він не поглинає і майже не розсіює світло. Наповнювач має малу щільність і не збільшує питому вагу покриття. Окрім того наповнювачеві притаманна інтенсивна зелена флуоресценція з максимумом емісії  $\lambda_{em} = 530$  нм при збудженні фотонами з  $\lambda_{ex} = 260$  нм.

В якості підсилювача адгезії композиція вміщує мікроволластоніт голчатої форми, властивості якого розглянуто вище. Схематично структура одношарового покриття зображена на рис.2б.

**Спосіб нанесення люмінесцентного покриття.** Композицію для люмінесцентного шару готують наступним чином. У скляний стакан зважують 100,0 г полімерної основи Sylgard-184 (компонент А), додають 15 г нанопорошку  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$  і перемішують склад на магнітній мішалці протягом 5 хвилин. Додають 3,0 г DBS і перемішують суміш ще 10 хв на магнітній мішалці та 40 хв за допомогою ультразвуку. Додають 10,0 г MWL і далі перемішують склад протягом ще 40 хвилин. В отриману суміш додають 10,0 г компонента В еластомеру Sylgard-184. Після ретельного перемішування складу протягом 5 хвилин отриму-

ють композицію з життєздатністю 2,2 години. Люмінесцентний шар наносять на тканий каркас пензликом і вирівнюють шпателем. Отвердження шару проводять за температури 120°C протягом 20 хв.

**Характеристики покриття.** Запропоноване покриття має інтенсивну фотолюмінесценцію  $\lambda_{em} = 520$  нм при збудженні в УФ або на краю видимої області. Покриття є тонким, завдяки введенню наночастинок люмінофору товщина захисної плівки складає  $\sim 130$  г/м<sup>2</sup>. Проведені кліматичні випробування показали, що покриття надійно захищає тканий каркас від негативного впливу атмосферних чинників, аналогічно результатам [4]. Завдяки введенню DBS підвищується вогнестійкість тканини, так при іспитах на прогорання, зразок арамідної тканини зберігає суцільність і еластичність під дією відкритого полум'я протягом 360 с. Ми припускаємо, що завдяки MWL покриття підвищує зносостійкість виробів.

**Висновки.** Проаналізовано можливість зменшення товщини і ваги захисного покриття, запропоновано склад люмінесцентного покриття, показано, що:

1. за певних умов число шарів захисного покриття можна скоротити до одного за рахунок суміщення декількох функцій;
2. ефективною флуоресцентною добавкою зеленого кольору для еластомеру Sylgard-184 є наночастинок люмінофору  $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ ;
3. введення MWL голчатої форми до складу люмінесцентного шару істотно збільшує його адгезію і запобігає відшаруванню покриття від підкладки;
4. введення DBS пластинчастої форми підвищує термо- та вогнестійкість покриття;
5. захисні властивості полімерної основи Sylgard-184 дозволяють підвищити стійкість тканинної підкладки до негативного впливу атмосферної вологи, кисню та УФ-світла, тим самим покриття запобігає деградацію характеристик тканого каркасу в процесі експлуатації;
6. запропонований спосіб нанесення люмінесцентного покриття в один прийом є більш простим у порівнянні з аналогами, його товщина завдяки введенню наночастинок люмінофору помітно менша, тому покриття зберігає еластичність.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Khalid, Askar; Kenan, Song. Epoxy-Based Multifunctional Nanocomposites. *Polymer Based Multifunctional Nanocomposites*, Elsevier, 2019. P. 111-135.
2. Андрющенко 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. Patent EP 0 489 561 A1, Articles exhibiting durable fluorescence / Lee, A.; Pavelka, D.R.; Burns, R.P.; Johnston, E.S. Priority date 06.12.1990; Publ. date 06.03.1996.
4. Lvov, Yu., Wang, W., Zhang, L. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compound. *Advanced Materials*, 2016. Vol. 28. P. 1227-1250.
5. 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.
6. Salhah D. Al-Qahtani, Kholood Alkhamis, Alia Abdulaziz Alfi, Mona Alhasani, Mohamed H.E. El-Morsy, Anas Abdulhamid Sedayo, Nashwa M. El-Metwaly. Simple Preparation of Multifunctional Luminescent Textile for Smart Packaging. *ACS Omega*. 2022. 7 (23). P. 19454-19464.