

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

## **ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ**

(представлено д.н. Мізерські А.)

Вивчено вплив виду органічного розчинника (метанолу, етанолу 96%, етанолу 70%) на формування захисного покриття. Встановлено, що вогнестійкість кремнеземистих покриттів залежить від фазового складу гелю, що утворюється в присутності органічного розчинника. Встановлено, що етанол 70%-вий сприяє одержанню достатньо однорідної структури гелю, за рахунок чого вміст остаточних етоксильних груп на поверхні глобул гелю мінімальний, що сприяє підвищенню вогнестійкості та температури займання покриття.

**Ключові слова:** вогнестійкість, захисні покриття, тетраетоксисилан, еластичність, органічний розчинник.

**Постановка проблеми.** Підвищення вогнестійкості захисних костюмів пожежних є однією з важливих проблем, так як використовувані в даний час костюми можуть витримувати тільки короткочасну дію вогню, але при цьому відбувається часткове або повне руйнування тканини.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Аналіз патентної і технічної літератури з даного питання показав, що основна увага приділяється створенню багатошарових костюмів пожежних, що захищають їх від дії високих температур. Автори [1, 2] досліджували волокнисті (на основі араміда, скловолокна, аморфного кремнезему і попередньо окисленого вуглецю) і неткані (повстяні) тканини на стійкість їх як до дії відкритого вогню, так і конвективних теплових потоків високої температури. Підвищення вогнестійкості тканин на основі перерахованих типів волокон зазвичай досягається просоченням розчином полімеру, як правило, силіконового [3]. Звичайні захисні костюми, в основному, просочуються менш дорогими композиціями, найчастіше розчинами солей, що затримують загоряння тканини при короткочасній дії вогню. Однак такі просочувальні склади не вирішують задачу отримання водо- і вогнестійкого покриття. Досить велика кількість досліджень приділяється підвищенню вогнестійкості за рахунок введення до складу композицій вогнетривких компонентів, однак це призводить до повної втрати еластичності тканин [4]. Якщо ж в композицію вводити пластифікуючі компоненти, що підвищують еластичність, це призводить до зниження вогнестійкості покриття [5].

Крім того, не слід забувати, що крім основних, першорядної

важливості властивостей, захисні покриття повинні забезпечувати комфортні умови роботи людини в досліджуваному одязі. Автори [6] використовують метод регресійного аналізу взаємозв'язків між структурними і теплофізичними параметрами комплексу матеріалів теплозахисного багат шарового одягу, таких як теплоізоляція, поверхнева щільність, повітропроникність, товщина покривного матеріалу, прийнятого для даного пакета матеріалів і температури зовнішнього середовища, проте не враховують дію високих температур.

Кремнійорганічні золі в силу своїх особливостей, вдало поєднують в собі вогнестійкість і еластичність, однак досягається це шляхом контролю процесів гідролізу і поліконденсації алкоксисилоксанів [5].

**Постановка завдання та його вирішення.** Авторами цієї статті була вивчена можливість використання лужних гелів тетраетоксисилану для створення вогнестійких покриттів по тканинах [7]. Було встановлено оптимальне співвідношення ТЕОС/вода для гідролізу, вид і кількість лужного катализатора. Однак, залишається нез'ясованим питання про вплив органічного розчинника на фізико-хімічні властивості захисних покриттів.

Мета досліджень – дослідження впливу виду органічного розчинника на фізико-хімічні властивості захисних кремнеземистих покриттів.

Поставлена мета досягається вирішенням наступних завдань:

- дослідження впливу виду органічного розчинника на вогнестійкість кремнеземистих захисних покриттів;
- дослідження впливу органічного розчинника на структуру формованого покриття і температуру його займання при дії відкритого вогню.

Експериментальні золі отримували гідролізом тетраетоксисилану (ТЕОС) у присутності органічного розчинника та без нього в лужній області рН (рис. 1). Як органічні розчинники використовували водний розчин етанолу різної концентрації та метанол.



Рис. 1. Схема одержання експериментальних покриттів по тканинах

Експериментальні покриття по тканинах готували методом просочення золей тетраетоксисилану. Після просочення і видалення зайвого золю зразки сушили в сушильній шафі при (60-80) °С. Нанесення дво-, три- та чотиришарового покриття проводили з перервами в 15-20 хв. для підсушування попереднього шару. рН одержаних розчинів визначали за допомогою йоніміру універсального ЭВ-74. Процеси перетворення експериментальних гелів при термообробці вивчали за допомогою диференційно-термічного методу аналізу (дериватограф ОД-103, швидкість підйому температури в повітряному середовищі 13 °С/хв.).

Фазовий склад гелів і порошків визначали за допомогою рентгенофазового метода аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М при  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа (XS-3320) у відбитому світлі при різному збільшенні. Випробування на вогнестійкість проводили на лабораторній установці (рис. 2), витримуючи зразки у верхній частині полум'я газового пальника та визначаючи час загоряння тканини ( $\tau_3$ ) та температуру займання покриття.

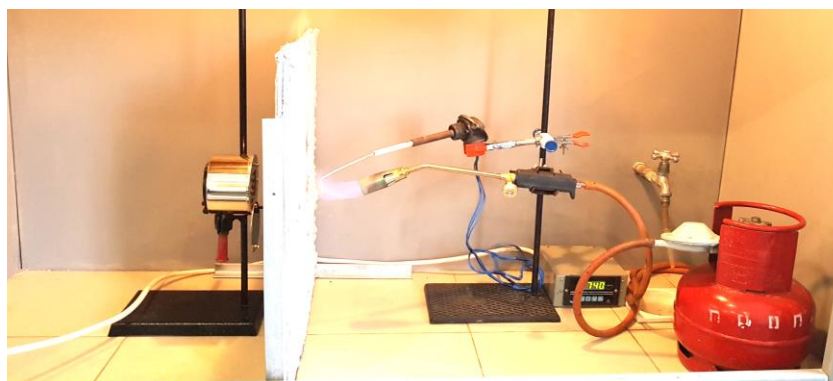


Рис. 2. Зовнішній вигляд розробленої лабораторної установки визначення вогнестійкості просочених тканин

Використовуючи вибране раніше співвідношення ТЕОС/вода = 50/50, а в якості каталізатора – NaOH в кількості 0,75% [7], досліджували вплив типу органічного розчинника на час займання оброблених зразків тканини. Для порівняння готували золі з таким же співвідношенням ТЕОС/вода без органічного розчинника, використовуючи в якості каталізатора концентрований розчин NaOH або  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Результати випробувань наведено в табл. 1 і на рис. 3.

Табл. 1. Визначення часу загоряння просочених зразків тканини

Кільк. просочень	Час займання, $\tau_3$					
	«0»	Етанол 96%	Етанол 70%	метанол	Без розчинника	
					NaOH	$\text{NH}_4\text{OH}$
2	9	9	12	10	13	13
3	-	11	13	11	10	14
4	-	10	12	12	-	-

При збільшенні числа просочень до трьох вогнестійкість декілька зростає. Причому, чим менше в розчиннику горючих компонентів (як, наприклад, в 70%-вому водному розчині етанолу), тим вище

вогнестійкість. Це підтверджують результати випробувань тканин, просочених золями ТЕОС, отриманими без органічних розчинників: вогнестійкість у них вище, але зовнішній вигляд незадовільний, тканини стають помітно жорсткіше.

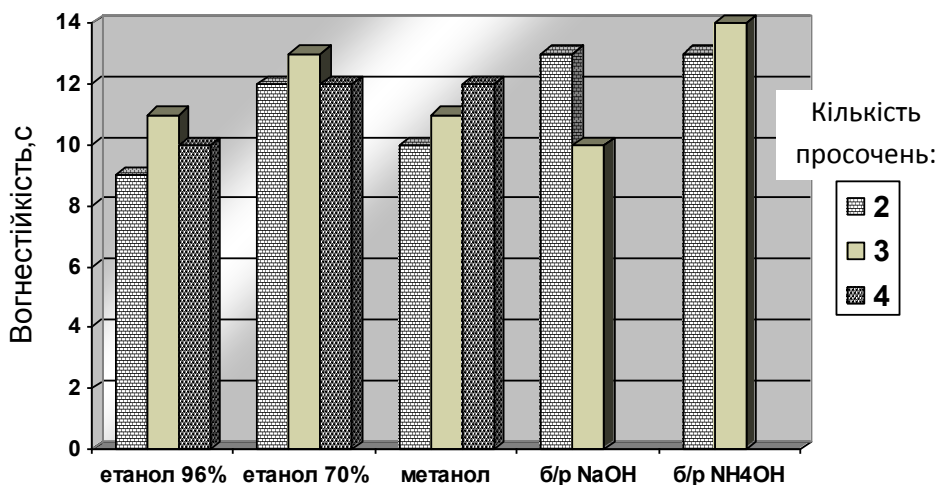


Рис. 3. Вплив типу органічного розчинника на вогнестійкість покриттів

Залежність температури загоряння від виду розчинника, використовуваного при гідролізі ТЕОС представлена на рис. 4.

Як видно з рисунку 3, товщина покриття, регульована числом просочень тканини, впливає на її вогнестійкість: при збільшенні товщини покриття вогнестійкість підвищується. Однак існує оптимальне значення товщини покриття, характерне для кожного складу просочувальних композицій. Так як змінним фактором в цих композиціях є тільки тип органічного розчинника, то можна зробити висновок про те, що саме структура молекул розчинників і пов'язані з нею хімічні властивості впливають на вогнестійкість покриттів.

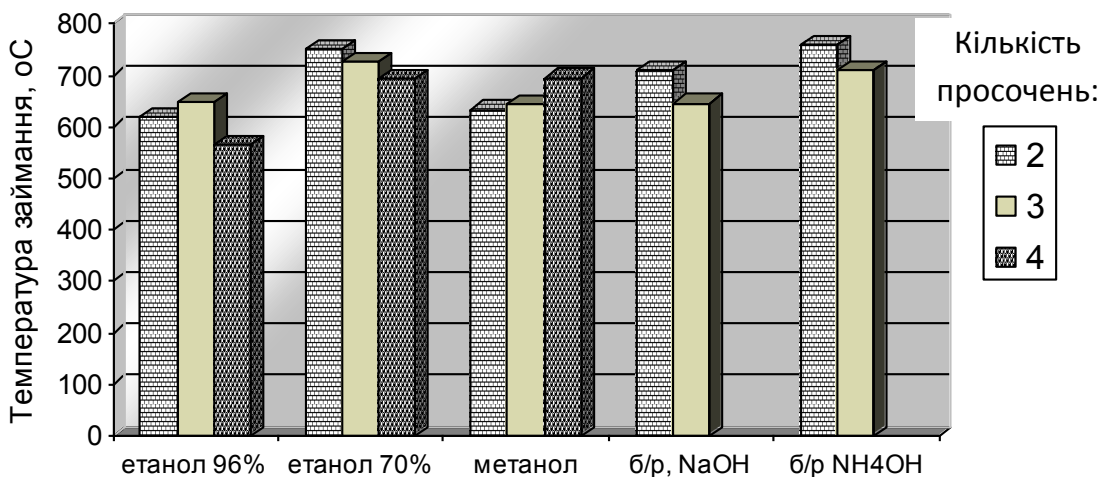


Рис. 4. Вплив типу органічного розчинника на температуру займання покриттів

Дійсно, відомі публікації, в яких наводяться відомості про використання метанолу при гідролізі тетраметоксисилану (ТМОС) і його вплив на отримання заданого фазового і дисперсного складів гелевих порошків

і матеріалів [8, 9].

Широко відомо, що метанол забезпечує досить високу ступінь гомогенності композицій, тому реакція гідролізу ТМОС значно випереджає процес поліконденсації [10]. При цьому старіння колоїдного розчину, що утворюється, відбувається зі швидкістю, що не заважає вільному виділенню в атмосферу розчинника, як привнесеного, так і того, що утворився при гідролізі.

Такий ефект проглядається і в нашому експерименті, тому що в разі неповного видалення метанолу з структури гелевого покриття відбувалося б його активне загоряння при низьких температурах і малому тз. Зроблений висновок підтверджує рисунок 3: температура загоряння такого покриття зі збільшенням числа просочень зростає. Температура запалювання покриттів також зростає зі збільшенням числа просочень, що свідчить про повне видалення метанолу з покриття ще на стадії гелеутворення.

З огляду на токсичність метанолу, звичайно, доцільніше використовувати менш шкідливі розчинники, наприклад, етанол. Однак, так як етанол завжди містить воду, ступінь однорідності золю знижується. При гелеутворенні в неоднорідному золі, отриманому в присутності 96% - вого спирту, частина розчинника залишається у внутрішньоглобульному просторі. При контакті з вогнем різкий нагрів призводить до часткового розкладання неоднорідного гелю і згорянню розчинника, який виділився, тому вогнестійкість покриття і температура його займання знижуються.

При використанні 70%-вого спирту вода з нього бере участь в гідролізі тетраетоксисилану, тому етоксильних груп  $[-OC_2H_5]$  на поверхні кремнеземних глобул гелевого покриття значно менше. Це супроводжується підвищенням вогнестійкості покриттів і збільшенням температури загоряння.

**Висновки.** Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що вогнестійкість кремнеземистих покриттів залежить від фазового складу гелю, що утворюється в присутності органічного розчинника. Встановлено, що етанол 70%-вий сприяє одержанню достатньо однорідної структури гелю, за рахунок чого вміст остаточних етоксильних груп на поверхні глобул гелю мінімальний, що сприяє підвищенню вогнестійкості та температури займання покриття.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Sheng-Yen Hsu, James S. T'ien, Sandra L Olson. Characterization of Fire Blanket Materials for Structure Protection in Wildfire-Urban Interface Fires // VI International Conference on Forest Fire Research D. X. Viegas (Ed.), 2010.

2. F. Takahashi. Thermal response characteristics of fire blanket materials / F. Takahashi, A. Abbott, T.M. Murray, S.L. Olson // Fire and Materials. – 2014. – 38(6).

3. Flame retardant resin composition, process for producing the same, flame –retardant-resin formed article, and process for producing flame – retardant tine particle: Заявка 152 8085 ЕПВ МПК7 С 08 К 13/06 Fuji xerox Co., Ltd, Okoshi, Masayuki Okubo Naoto Okumura Miroshi №4256607/5; Заявл. 27.10.2004; Опубл 04.05.2005.

4. Тарахно Е.В. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования / Е.В. Тарахно, Л.А. Андриющенко, А.М. Кудин, Л.Н. Трефилова // Проблемы пожарной безопасности. Сб. научн. трудов. – 2014. Вып. 36. – С. 243–258.

5. Чуппина С.В., Жабрив В.А. Органосиликатные материалы. – СПб: изд-во «Литео», 2016. – 182 с.

6. Иващенко И.Н. Регрессионные модели и оптимизация теплоизоляции комфортного комплекта специальной одежды / И.Н. Иващенко, С.В. Усатиков, С.П. Шмалько // Экология человека. – 2016. – №4. – С.21–25.

7. Скородумова О. Б. Разработка состава огнестойких покрытий защитных костюмов пожарных на основе щелочных золь тетраэтоксисилана / О.Б. Скородумова, Е.В. Тарахно, В.А. Крадожон, Е.С. Потоцкий // Проблемы пожарной безопасности. – 2017. – Вып. 42. – С. 137–142.

8. Способ получения моносилана высокой чистоты. Патент RU2214362C1. МПК7 C01B 33/04. /Белов Е.П., Ефимов Н.К., Лебедев Е.Н., Рябенко Е.А., Стороженко П.А., заявка № 20022119212/12 от 19.07.2002, опубл. 20.10.2003.

9. Способ получения моносилана и поликристаллического кремния высокой чистоты. Патент Ru2329196C1/ Белов Е.П., Задде В.В., Стребков Д.С. Заявка Ru2006/135353А от 6/19/2006, опубл. 20.04.2008.

10. Чалых А.Е. Реология водных растворов гидрофильных полимеров и аддуктов тетраметоксисилана / Чалых А.Е., Герасимов В.К., Кулагина Г.С. // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – №11. – С. 79–82.

*Отримано редколегією 15.03.2018*

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

#### **Изучение влияния органического растворителя на физико-химические свойства защитных кремнеземистых покрытий**

Изучено влияние вида органического растворителя (метанола, этанола 96%, этанола 70%) на формирование защитного покрытия. Установлено, что огнестойкость кремнеземистых покрытий зависит от фазового состава геля, который образуется в присутствии органического растворителя. Установлено, что этанол 70%-ный способствует получению достаточно однородной структуры геля, за счет чего содержание остаточных этоксильных групп на поверхности глобул геля минимальное, что способствует повышению огнестойкости и температуры воспламенения покрытия.

**Ключевые слова:** огнестойкость, защитные покрытия, тетраэтоксисилан, эластичность, органический растворитель.

O. Skorodumova, E. Tarakhno, V. Kradozhon, M. Topol, V. Pletjuk

#### **The study of the effect of organic solvent on physico-chemical properties of protective silica coatings**

The influence of the type of organic solvent (methanol, ethanol 96%, ethanol 70%) on the formation of protective coating was studied. It has been established that the fire resistance of silica-based coatings depends on the phase composition of the gel, which is formed in the presence of an organic solvent. It has been shown that 70% ethanol contributes to the formation of a rather homogeneous structure of the gel, thereby reducing the content of final ethoxyl groups on the surface of the globulin gel, which contributes to increasing the fire resistance and the temperature of ignition of the coating.

**Keywords:** fire resistance, protective coatings, tetraethoxysilane, elasticity, organic solvent.