

Научная статья

УДК 661.174

doi: 10.34987/2712-9233.2024.52.42.005

Светоотражающие огнезащитные композитные слои на оксодиазольной текстильной подложке

¹Ольга Владимировна Рева

²Валентина Владимировна Богданова

¹Денис Викторович Криваль

¹Университет гражданской защиты МЧС Беларуси

²НИИ физико-химических проблем БГУ

Аннотация: В статье представлены результаты исследований по разработке новых композитных материалов для защитной одежды пожарных, обладающих улучшенными тепло- и светоотражающими свойствами. Выявлены оптимальные условия каждой из стадий ступенчатого создания на оксодиазольной ткани огнестойкого светоотражающего композитного слоя для защитной одежды. Экспериментальные данные подтверждают высокую эффективность предложенной двухстадийной обработки, обеспечивающей устойчивость к тепловому потоку и огню, а также улучшение механических характеристик материала.

Ключевые слова: неорганические антипирены, пленкообразователи, металлсодержащие смолы, огнестойкие композитные слои

Для цитирования: Рева О.В., Богданова В.В., Криваль Д.В. Светоотражающие огнезащитные композитные слои на оксодиазольной текстильной подложке // Актуальные проблемы безопасности в техносфере. 2024. № 4 (16). С. 33-39. URL: <https://doi.org/10.34987/2712-9233.2024.52.42.005>

Reflective fireretardant composite layers on oxodiazole textile support

¹Olga V. Reva

²Valentina V. Bogdanova

¹Denis V. Krival

¹University of Civil Protection Ministry of Emergency Situations of Belarus

²Research Institute of Physical and Chemical Problems of Belarusian State University

Annotation: The article presents the results of research on the development of new composite materials for firefighters' protective clothing with improved heat and light reflecting properties. Optimal conditions for each stage of stepwise creation of a fire-resistant reflective composite layer for protective clothing on oxodiazole fabric are identified. Experimental data confirm the high efficiency of the proposed two-stage treatment, which ensures resistance to heat flow and fire, as well as improved mechanical characteristics of the material.

Key words: inorganic flame retardants, film formers, metal-containing resins, fire-resistant composite layers

For citation: Reva O.V., V.V. Bogdanova, Krival D.V. Reflective fireretardant composite layers on oxodiazole textile support // Actual problems of safety in the technosphere. 2024. No. 4 (12). P. 33-39. URL: <https://doi.org/10.34987/2712-9233.2024.52.42.005>

В настоящее время активно совершенствуются материалы для защитной одежды пожарных, которые должны обладать одновременно комплексом полезных свойств, что возможно только при формовке композитного изделия: в частности, это тепло-светоотражающие ткани, на поверхности которых закреплен металлический или металлосодержащий слой [1]. Свето- и теплоотражающие материалы получают приклеиванием металлизированных полимерных пленок, ракельным нанесением взвеси металлической пудры в полимерном связующем (на основе каучуков, поливинилацетата, фторопластов и других пластичных полимеров), с последующим отверждением, вулканизацией, приплавлением; вакуумным напылением, химическим осаждением металлов из растворов. Наиболее экономически и технически обоснованным для массового производства представляется способ механического распыления функционального металлосодержащего слоя на текстильную основу.

Как правило, основой таких композитов являются трудновоспламеняемые ткани типа «арселон», «арамид», «кермель» и др., специально разработанные для защитной одежды и представляющие собой различные варианты оксидиазольных полимеров. Однако при нанесении на их поверхность металлических и металлосодержащих слоев, огнестойкость тканей резко снижается. Ранее нами доказано, что для обеспечения суммарной огнестойкости светоотражающего композита на оксидиазольной основе необходима предварительная обработка ткани замедлителями горения [2]. Для пропитки оксидиазольных тканей, высокоэффективными оказались композиции нетоксичных металлофосфатов аммония [3; 4]. С целью разработки способа устойчивой огнезащиты текстильных материалов с последующим нанесением на них металлосодержащего гибкого светоотражающего покрытия была изучена возможность совмещения эффективных неорганических замедлителей горения с различными пленкообразующими полимерными связующими, введение которых предположительно увеличивает как суммарную механическую прочность материала, так и закрепление антипирена в текстильной матрице. Нерешенной проблемой является обеспечение синергического действия неорганического антипирена и пленкообразователя, всякий раз выявляемое эмпирически.

Для пропитки ткани использовали азот-фосфорсодержащие слабокислые синтетические композиции, содержащие магний и кальций, состоящие из $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с примесью аморфной фазы. Эффективность данного антипирена по отношению к синтетическим оксидиазольным и полиэфирным волокнам ранее доказана комплексом исследований [5]; в том числе, обнаружением в объеме синтетического замедлителя горения ОС-Са, Mg многочисленных коллоидных частиц с размерами 20–50 нм Рис.1а, агрегирующих в глобулы размером 100–200 нм Рис.1б, которые хемосорбируются на поверхности волокон через систему организованных связей и служат центрами формирования макроагрегатов антипирена на поверхности волокон с размерами 0,5–3 мкм, не вымывающихся при стирке, Рис.1в.

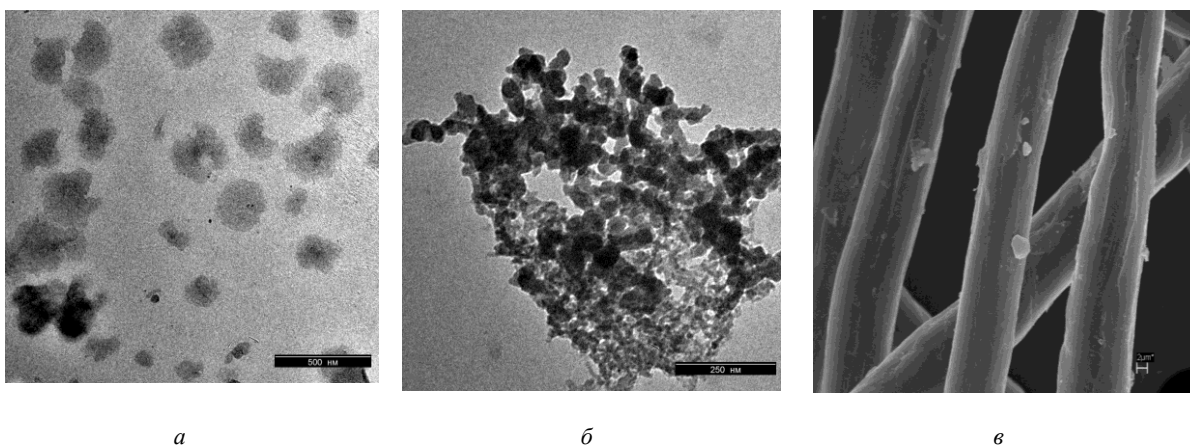


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии коллоидных частиц (а), глобул в объеме огнезащитной композиции ОС-Са, Mg (б), макроагрегатов антипирена на поверхности обработанных волокон (в)

Тот факт, что при пропиточных обработках неорганическими композициями устойчивая огнезащита синтетических волокон обеспечивается только при хемосорбции антипирена, механизм которой до конца не исследован, подробно рассмотрен в наших работах [5; 6] и доказан результатами элементного анализа синтетических тканей, модифицированных различными антипиренами методом

рентгенофлюоресцентной спектроскопии и определения химического состава приповерхностной зоны огнезащищенного арселона методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Разработанные нами синтетические замедлители горения на основе фосфатной связки с Ca и Mg были испытаны на совместимость с полимерными дисперсиями, перспективными для использования в промышленном цикле: стирол-бутадиеновый SBR Latex, полиэфир-полиуретановая дисперсия Impranil DLP-R, полиэфир-полиуретановая дисперсия Alberdink U 400 N, полиэфир-полиуретановая дисперсия Permutex RU 43 019, Osacryl OSA H, фторопласт Ф-42, Silres BS 45, жидкое стекло. Установлено, что из испытанных пленкообразователей с водным раствором азот-фосфорсодержащего замедлителя горения совмещается только SBR Latex. Обработка текстильного материала остальными пленкообразующими агентами возможна только в две стадии – сначала замедлителем горения, затем, после сушки и термофиксации, неводным раствором пленкообразователя.

После проведения огневых испытаний ступенчато модифицированных тканей обнаружено, что обработка пленкообразователями SBR Latex, Impranil DLP-R, Alberdink U 400 N, Permutex RU 43 019, Osacryl OSA H способствует увеличению горючести образцов оксодиазольной ткани, несмотря на их пропитку замедлителем горения ОС-Ca,Mg, который индивидуально обеспечивает обработанной ткани высокую устойчивость к горению.

Можно предположить, что при обработке огнезащищенного полотна рядом пленкообразователей происходит десорбция и «выталкивание» наноразмерных частиц антипирена из ткани вследствие их электростатического взаимодействия или других пока невыясненных причин; после чего в процессе стирки антипирен частично вымывается из ткани, а полимерная пленка из горючих пленкообразователей не смывается. Таким образом, оставшегося антипирена недостаточно, чтобы компенсировать вклад пленкообразователя в горение текстильного материала.

Выявлено, что не снижают устойчивости ступенчато обработанной оксодиазольной ткани к горению только негорючие по своей химической природе пленкообразователи Фторпласт Ф-42, Silres BS 45 и жидкое стекло, которые были выбраны для дальнейших исследований.

Финишные свето-, теплоотражающие металлсодержащие слои толщиной ~2 мкм наносили на оксодиазольные ткани, последовательно обработанные неорганическим огнезащитным составом ОС-Ca,Mg (1), и растворами пленкообразователей: фторопласта Ф-42 в ацетоне (2), Silres BS 45 (3), раствором жидкого стекла (4). После термофиксации пленкообразователя на огнезащитную ткань механическим распылением наносили слой термостойкой металлсодержащей смолы: силиконовой с алюминиевой пудрой (а), силиконовой с латунной пудрой (б), акриловой с алюминиевой пудрой (в) с последующей сушкой на воздухе. Результаты огневых испытаний мультислойных композитов показали, что несмотря на то, что все изготовленные образцы обладали огнестойкостью после стадии пропитки тканевого материала, после финишного нанесения полимерного металлсодержащего слоя стойкость к горению сохраняется далеко не во всех случаях, в особенности снижается огнестойкость оксодиазольного материала в случае нанесения акриловой композиции.

В сочетании с алюминий и латунь-содержащими силиконовыми термостойкими смолами наилучшей огнестойкостью характеризуются оксодиазольные ткани, обработанные индивидуально составом ОС-Ca,Mg (1), с обработкой во вторую стадию 2 % раствором фторопласта Ф-42 в ацетоне (2), а также раствором жидкого стекла, затем составом ОС-Ca,Mg (4). вариант с обработкой дисперсией Silres BS 45 (3), предварительно представлявшийся наилучшим, в сочетании с металлсодержащими композициями показал снижение огнезащитных свойств.

Для получения информации о закономерностях термодеструкции ступенчато модифицированных оксодиазольных тканей провели исследование композитных образцов с металлсодержащими покрытиями методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH STA 449C. Данные термического анализа исходного материала и образцов с различными мультислойными покрытиями приведены в таблице 1.

Табл. 1. Термические свойства огнезащитных оксидазольных тканей с нанесением металлсодержащего полимерного слоя

№ образца	Обработка	1-й экзотэф-фект, °С	2-й экзотэф-фект, °С	3-й экзотэф-фект, °С	Тепловыделение, кДж	Остаток массы, %
	Исходный материал	529,9	555,2	631,4	13489	5,01
1а	ОС-Са, Mg + Силиконовая с алюминиевой пудрой	531	503,7	779,1	6378	37,58
2а	ОС-Са, Mg + Ф-42 + Силиконовая с алюминиевой пудрой	534,1	501,0	746-781	7793	15,92
2б	ОС-Са, Mg + Ф-42 + Силиконовая с латунной пудрой	540	585	754	6266	25,28
3а	ОС-Са, Mg + Silres BS 45 + Силиконовая с алюминиевой пудрой	532	588	645	8793	24,25
4а	Жидкое стекло + ОС-Са, Mg + Силиконовая с алюминиевой пудрой	532	576	849,5	8924	14,08
4б	Жидкое стекло + ОС-Са, Mg + Силиконовая с латунной пудрой	533	585	726	6383	29,04

Из полученных данных, Табл. 1 следует, что комплексная ступенчатая обработка ткани приводит к следующим изменениям: снижению тепловыделения и увеличению остаточной массы продуктов термоллиза. При этом характерно смещение третьего экзотэффекта (соответствующего пламенному горению), Рис. 2, в сторону более высоких температур, что свидетельствует об увеличении устойчивости исследуемых образцов к горению.

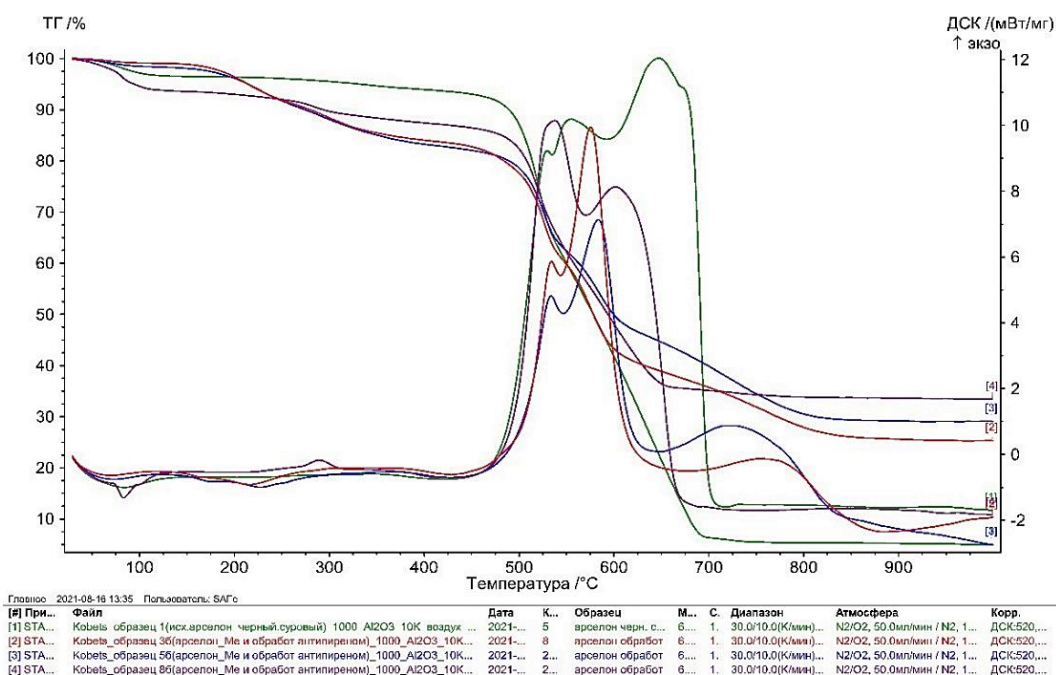


Рис. 2. Дифференциально-калориметрические кривые для оксидазольных тканей с огнезащитными пропитками и финишным слоем силиконовой металлсодержащей смолы

Судя по величине тепловыделения и массе коксового остатка, лучшие показатели проявили покрытия на основе термостойких смол Силиконовая с латунной пудрой и Силиконовая с алюминиевой пудрой, а огнезащитная обработка антипиреном ОС-Са, Mg наиболее эффективна без дополнительного введения пленкообразующих модификаторов. Полученные данные коррелируют с результатами огневых испытаний исследованных мультислойных композитов, нанесенных на оксидиазольную ткань.

На следующей стадии исследований для повышения огнестойкости композитного изделия на оксидиазольной подложке в силиконовые металлсодержащие смолы дополнительно вносили в различных концентрациях замедлители горения: аммонийные фосфаты с добавками меламина и пентаэритрита (АН); полифосфаты Exolit и Resoflam и полифосфинаты AP-760 и HFCp органической природы высокотемпературного действия, рекомендуемые для огнезащиты клеев, герметиков, армированных полиэфиров, высокотемпературных и ароматических полиамидов, табл. 2.

Табл. 2. Устойчивость к горению образцов оксидиазольной ткани с поверхностным слоем силиконовой металлсодержащей композиции, модифицированной замедлителями горения

ЗГ	Концентрация ЗГ, масс. %	Поджигание 4 с; время остаточного горения, с		3-е Поджигание 15 с; время остаточного горения, с	Пробежка пламени по образцу
		1 поджигание	2 поджигание		
AP-760	10	0	0	0	-/-
AP-760	10	0	0	0	-/-
HFCp	10	0	0	0	-/-
HFCp	10	0	0	0	-/-
АН	5	8	0	0	-/+
АН	10	0	0	3	-+
АН	15	0	0	1	-+
меламин	5	9	2	4	-/+
меламин	10	0	0	2	-/+
меламин	15	0	0	0	-/-

Огневые испытания показали, что фосфинатные и аммонийно-полифосфатные огнезащитные композиции при введении в алюмосодержащие силиконовые смолы позволяют композитному изделию на текстильной основе достичь требуемой по ГОСТ стойкости к горению при содержании не более 10 масс. %. Триазинный замедлитель горения меламин требует введения большей концентрации, либо должен использоваться в комплексе с другими антипиренами.

Помимо устойчивости материала к воздействию открытого пламени, очень важной характеристикой является способность композитного изделия к отражению световых и тепловых потоков, что достижимо только в отсутствие пор, даже если сам материал негорючий. Нанесение полимерных силиконовых связующих с добавлением алюминиевой пудры и замедлителей горения на оксидиазольные ткани приводит к слипанию волокон и образованию однородного слоя, нивелирующего изначальный развитый рельеф подложки, Рис. 3, с отсутствием сквозных пор.

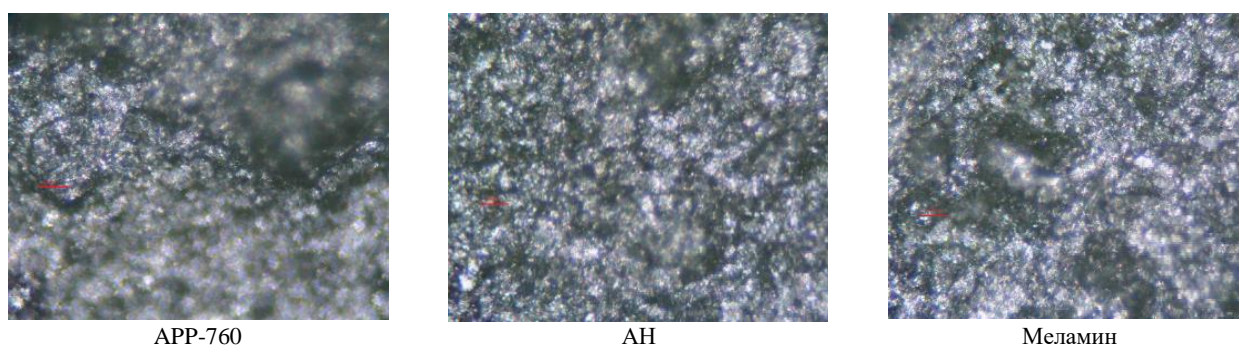


Рис. 3. Фотографии слоев на основе силиконовой композиции, допированной замедлителями горения и алюминиевой пудрой, на поверхности оксидиазольной ткани

Применяемые композиции, как видно из снимков, обладают хорошими грунтовочными свойствами и полностью закрывают поры текстильной подложки, что, как было обнаружено при испытаниях, обеспечивает устойчивость композитных изделий к различным излучениям и тепловому потоку и, соответственно, эффективное свето- и теплоотражение.

По устойчивости к воздействию теплового потока все исследованные образцы соответствуют предъявляемым требованиям ГОСТ (температура на обратной стороне исследуемого пакета после 7 минут испытаний не должна превышать 50 °С). Испытанные материалы на обратной стороне исследуемого пакета имеют температуру 46–47 °С. Кислородный индекс композитных материалов на оксодиазольной подложке составляет 30–35, что характеризует их как практически негорючие. Причем ступенчатая огнезащитная обработка полностью исключает тление, характерное для оксодиазольных тканей после огневого воздействия.

Таким образом, проведенные исследования показали, что совмещение огнезащитной обработки оксодиазольной ткани неорганическим аммонийно-фосфатным составом ОС-Са,Мg с нанесением пленкообразователей фторопласт Ф-42, Silres BS 45 и жидкого стекла возможно только при двухстадийной обработке текстильного материала, что обеспечивает не только устойчивость образцов ткани к горению, но и удовлетворительный внешний вид и эластичность материала. Данные термического анализа и электронной микроскопии подтвердили эффект закрепления замедлителя горения на оксодиазольной матрице после обработки текстильного материала ОС-Са,Мg.

При последующем нанесении на огнезащищенный оксодиазольный материал свето-теплоотражающих слоев лучшие показатели по результатам огневых испытаний обеспечили металлсодержащие смолы Силиконовая с алюминиевой пудрой и Силиконовая с латунной пудрой. Стойкость композитных материалов на оксодиазольной основе не только к воздействию открытого пламени, но и теплового потока и различных излучений возрастает при дополнительном ведении в силиконовую металлсодержащую смолу фосфинатных и аммонийно-фосфатных замедлителей горения.

В результате проведенных исследований разработаны нетоксичные огнезащитные композиции и полимерные связующие, модифицированные замедлителем горения для обработки текстильных материалов. Выявлены оптимальные типы полимерных связующих и природа вносимых в их объем замедлителей горения для синтеза металлсодержащего тепло и светоотражающего полимерного слоя, наносимого на поверхность оксодиазольных текстильных матриц пневматическим распылением. Определено, что требуемую по ГОСТ суммарную огнестойкость композитного изделия обеспечивают силиконовые смолы в сочетании с аммонийно-полифосфатными и фосфинатными антипиренами при содержании от 5 до 10 масс. %.

Список использованных источников:

1. Артемов А.П. Металлизация текстильных изделий // В мире оборудования.– 2002, № 10.– С. 27-30.
2. Рева О.В., Коваль В.В. Криваль Д.В. Синтез свето-теплоотражающих металлсодержащих огнестойких слоев на текстильных подложках // Мат. 31 международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2022». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2022.– 573 с.– С. 192-197.
3. Рева О.В., Богданова В.В., Шукело З.В., Назарович А.Н., Кобец О.И. Синтез и исследование огнезащитных свойств новых металлофосфатных замедлителей горения для текстильных материалов, используемых в защитной одежде / Вестник УГЗ 2021.– Т.5, № 4.– С.402-417.
4. Богданова В.В., Кобец О.И. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония // Обзор.– Журн. прикл. химии, 2014.– Т. 87, Вып.10.– С. 1385-1399.
5. Рева О.В., Богданова В.В., Шукело З.В., Назарович А.Н., Кобец О.И. Синтез и исследование огнезащитных свойств новых металлофосфатных замедлителей горения для текстильных материалов, используемых в защитной одежде / Вестник УГЗ 2021.– Т.5, № 4.– С.402-417.
6. Рева О.В., Богданова В.В., Назарович А.Н. Хемопривязка неорганических огнезащитных композиций к оксодиазольным материалам типа «арселон» // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: материалы VIII Международной научно-практической конференции посвященной 20-летию органов и подразделений по чрезвычайным ситуациям «Чрезвычайные ситуации:

предупреждение и ликвидация» / редкол.: Ю.С. Иванов [и др.]. Мн.: НИИ ПБ ЧС–2019.–392 с.– С. 189-198.

Информация об авторах

О.В. Рева – кандидат химических наук, доцент
В.В. Богданова – доктор химических наук, профессор

Information about the author

O.V. Reva – candidate of Chemical Sciences, Docent
V.V. Bogdanova – Holder of an Advanced Doctorate (Doctor of Science) in Chemical Sciences, Full Professor

Статья поступила в редакцию 17.10.2024; одобрена после рецензирования 12.11.2024; принята к публикации 26.12.2024.

The article was submitted 17.10.2024, approved after reviewing 12.11.2024, accepted for publication 26.12.2024.