

УДК 614.8; 667.6

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

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

¹Національний 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

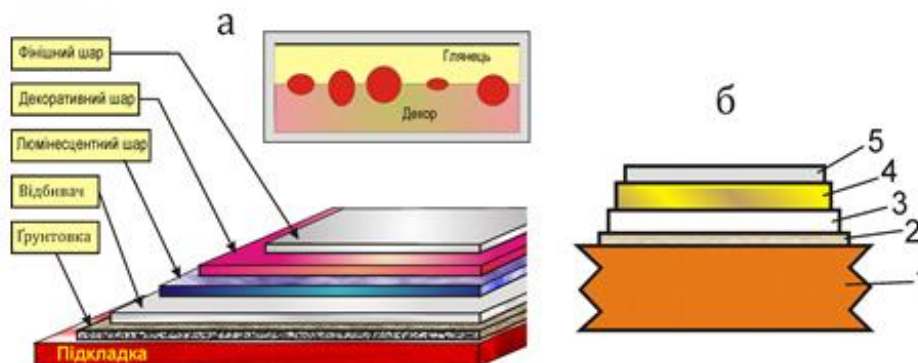


Рисунок 1 – Структура (а) багатошарового покриття [2]. Окремо показана межа між декоративним та фінішним шарами. Люмінесцентне 4-х шарове (б) покриття [3], що складається з підкладки (1), грунту (2), відбиваючого (3) та люмінесцентного (4) шарів, і глянцу (5)

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 грунту за рахунок введення в його склад оксиду алюмінію та галуазиту. Останній мінерал слугував в якості промоутера адгезії. Галуазит (HNT) має хімічну формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 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 підсилювач 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 мікрокристалів 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$. Зазвичай цей люмінофор з порошинками розміром приблизно 40-60 мкм використовують для створення фосфоресцентних покриттів, див. рис.2а. Але в роботі [6] нанопорошок $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ застосовано для розробки флуоресцентного покриття зі світінням у зеленій області спектру. Відомо, що при зменшенні розміру частинок люмінофор втрачає тривале післясвітіння, але володіє флуоресценцією при оптичному збудженні центрів Eu^{2+} . Справа у тому, що для фотолюмінесценції достатньо центрів Eu^{2+} , а для післясвітіння потрібна наявність ще пасток, природа яких пов'язана з Dy^{3+} . Відстань між пастками і центрами світіння може бути порівняною з розміром наночастинок.

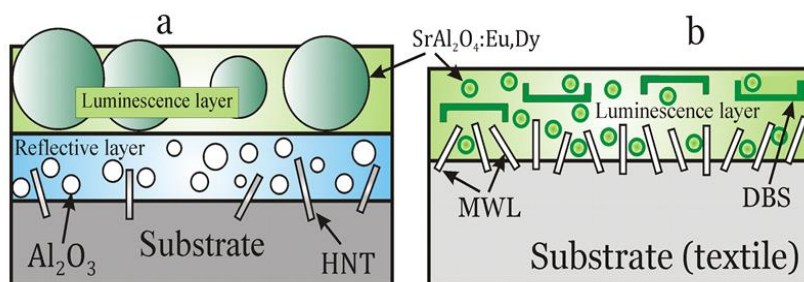


Рисунок 2 – Структура двошарового [2] фосфоресцентного (а) і одношарового флуоресцентного покриття (б). Наповнювачі: оксид алюмінію Al_2O_3 ; алюмінат стронцію $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$; галуазит (HNT – halloysite nanotubes); мікроволластоніт (MWL – microwollastonite); біокремнезем (DBS – 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 ~ 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 $\lambda_{\text{em}} = 530$ нм при збудженні фотонами з $\lambda_{\text{ex}} = 260$ 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 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 отримують

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 фотолюмінесценцією $\lambda_{\text{ем}} = 520$ нм при збудженні в УФ або на краю видимої області. Покриття є тонким, завдяки введенню наночастинок люмінофору товщина захисної плівки складає ~ 130 г/м². 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 наночастинки люмінофору $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$;
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.