

Національний університет цивільного захисту України
Державна служба України з надзвичайних ситуацій

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Тарахно Олена Віталіївна

УДК 614.8

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ ЕЛАСТИЧНИХ
ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

21.06.02 – пожежна безпека

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О.В. Тарахно

Науковий консультант Скородумова Ольга Борисівна, доктор технічних наук,
старший науковий співробітник

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Тарахно О.В. Розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – «Пожежна безпека». Національний університет цивільного захисту України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки – розвитку наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Незважаючи на практичну важливість проблеми зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів і значні досягнення у цій сфері, багато питань, пов'язаних із вогнезахистом тканин, залишаються досі не вирішеними. Так, продовжують використовуватися вогнезахисні засоби, які у своєму складі мають високотоксичні речовини, що додатково підвищують екологічну небезпеку матеріалу. Деякі засоби забезпечують короткий термін вогнезахисту тканин та виробів із них. До того ж вогнезахисні композиції для тканин, крім високої вогнестійкості й абсолютної безпечності для здоров'я людей, не повинні викликати ніяких функціональних змін у характеристиках оброблюваних матеріалів, а саме зменшення еластичності, змінення фактури та кольору матеріалу.

Описана ситуація зумовлює необхідність вирішення науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, що полягає у забезпеченні вогнезахисту текстильних матеріалів без втрати ними функціональних властивостей і цінової доступності для широкого застосування. Враховуючи важливість і складність процесів забезпечення безпеки людей під час пожежі, представляється актуальною проблема створення ефективних еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах шляхом розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

В якості **об'єкта дослідження** було обрано процеси утворення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах на основі комплексних кремнійорганічних золь, з метою захисту текстильних матеріалів від теплового впливу пожежі.

У роботі проведено аналітичні дослідження сучасного стану вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження, оцінено переваги та недоліки існуючих на цей час методів зниження горючості тканин, дано наукове обґрунтування вибору загального складу кремнеземистих вогнезахисних покриттів; визначено прекурсори для отримання золь-гель композицій з метою подальшого удосконалення вогнезахисних покриттів; вивчено вплив механізму гідролізу різних кремнійорганічних сполук за наявності різних каталізаторів та органічних розчинників на процеси поліконденсації в золях, характер гелеутворення і ступінь еластичності гелевих покриттів, що зумовлюють їх вогнезахисну дію; виявлено вплив хімічно активних уповільнювачів горіння у складі захисних кремнійорганічних золь-гель композицій на показники горючості оброблених тканин і на основі результатів цих досліджень обрано раціональне співвідношення компонентів з метою підвищення вогнезахисної дії гелевого покриття; вивчено вплив методу нанесення гелевого покриття та розчинів антипіренів на вогнезахисні властивості бінарних покриттів; проведено комплекс експериментальних досліджень ефективності вогнезахисного оброблення тканин розробленими композиціями, оцінено їх вплив на параметри пожежної небезпеки текстильних матеріалів; на основі законів тепло- і масообміну побудовано математичну модель захисної дії гелевого покриття, що враховує основні процеси, які протікають у системі «волокно – захисне покриття» під впливом зовнішнього теплового потоку; розроблено алгоритми та програмне забезпечення щодо комп'ютерного моделювання захисної дії гелевого покриття в умовах сталого або динамічного теплового впливу; розроблено практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних

комбінованих гелевих покриттів, витрат, умов нанесення і сушіння, необхідних для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню.

У рамках вирішення проблеми у роботі **одержано нові науково обґрунтовані результати.**

Вперше отримано наступні наукові результати:

Розроблено теоретичні основи одержання еластичних покриттів шляхом корегування параметрів дозрівання кремнійорганічного золю в індукційному періоді, що зумовлює ефективність їх застосування для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів. Встановлено, що обов'язковою умовою одержання еластичності покриття є зниження кількості активних центрів та рівномірне розподілення гідрофобних етильних радикалів на поверхні гелевого покриття.

Розроблено наукові положення щодо закріплення гелевого кремнійорганічного покриття по целюлозних волокнах ниток текстильних матеріалів шляхом утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлозного волокна та полікремнієвої кислоти, що зумовлює водостійкість, пролонговану вогнезахисну дію покриттів, а також надійно захищає текстильний матеріал від загоряння, підвищує час початку зуглювання тканини на 20–30 %, а час термічного руйнування тканини (залежно від типу тканини та складу покриття) підвищує в 2–10 разів.

Запропоновано наукові положення щодо закріплення молекул антипірену на поверхні целюлозного волокна та гелевого покриття шляхом утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлози, гелевого покриття та антипірену, що забезпечує підвищення вогнезахисної дії комбінованих покриттів за рахунок зниження ефекту «висолювання» матеріалу, що захищається.

Встановлено, що внаслідок зниження кількості активних центрів на поверхні гелевого покриття, закріпленого на волокнах целюлози, використання антипіренів у кількості 0,01–0,1 мас. % зумовлює

підвищення вогнезахисної дії комплексних покриттів у 12–20 разів залежно від виду текстильного матеріалу і складу антипіренових композицій.

Розроблено математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини, що забезпечує одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи з рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу.

В якості подальшого розвитку отримано наступні наукові результати:

Встановлено, що застосування комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) збільшує ступінь вогнезахисту текстильних матеріалів, що зумовлено інгібуванням процесів, які протікають як у конденсованій фазі (за рахунок сполук фосфору), так і в газовій фазі (за рахунок амонію).

Встановлено, що нанесення комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння сприяє пригніченню процесу димоутворення під час дії відкритого полум'я або теплового впливу пожежі на захищені покриттям текстильні матеріали, що дозволяє застосовувати розроблені композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей.

Удосконалено лабораторні методи дослідження ефективності вогнезахисного оброблення зразків тканин золь-гель композиціями, що дало змогу довести відповідність отриманих експериментальних результатів параметрам пожежної небезпеки текстильних матеріалів, що визначені за стандартизованими методиками.

Одержані у дисертаційній роботі результати у сукупності є науковою основою використання комплексних покриттів системи «золь SiO_2 – антипірени» для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Розроблена математична

модель вогнезахисної дії шару гелевого покриття і відповідне програмне забезпечення можуть застосовуватися в якості інструмента для прогнозування еволюції параметрів вогнезахисту текстильних матеріалів під дією зовнішніх джерел тепла. Це надає можливість підбору захисних покриттів із заданими властивостями для текстильних матеріалів різного функціонального призначення.

Розроблено практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелеутворюючих складів, їх витрати, умов нанесення та сушіння гелевих покриттів для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Запропонований режим нанесення компонентів та сушіння гелевих покриттів оптимального складу дозволив підвищити вогнестійкість оброблених зразків матеріалу в 2,5 рази.

Отримані результати у сукупності забезпечують вирішення важливої науково-прикладної проблеми пожежної безпеки, а саме розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Ключові слова: пожежна небезпека, текстильні матеріали, вогнезахист, кремнійорганічні золь-гель композиції, гідроліз, гелеутворення, гелеве покриття, антипірен, математична модель.

ABSTRACT

Tarakhno O.V. Development of the scientific bases for creation of elastic flame-retardant coating on textile materials

Dissertation for the Doctor's degree of Technical Sciences, specialty 21.06.02 – fire safety. National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The aim of the Dissertation is to solve a pending issue in the applied sciences related to the fire safety – the development of the scientific bases for creation of elastic flame-retardant coating on textile materials.

Despite practical importance with regard to reducing of flammability of textile materials, so far quite a number of issues related to the fire safety of fabrics has not been resolved. Flame-retardant products containing highly toxic agents and thus, additionally increasing the environmental threat of materials, are still in use. Some products provide a short term of the flame retardance of materials and products made of them (up to 1 year). Moreover, flame-retardant compositions for fabrics, apart from the high flame retardance and absolute health safety, should not provoke any characteristic changes in materials to be processed – improper smells, change of colors, fracture or stiffness should not be in place.

The above-described situation confirms the applicability of the current work which solves the problem of flame retardance protection assurance for textile materials without them losing their features and affordability for a wide usage by developing complex organosilicon compound-based hybrid gels.

As a subject of research, processes of composing elastic flame-retardant coatings on complex organosilicon sol-gel-based textile materials have been chosen aiming to protect textile materials from the thermal effect caused by fire.

Analytical investigations of current state of the flame retardance of materials having different origins have been made within this work; pros and cons of existing methods for reduction of fabrics flammability have been evaluated; scientific substantiation of a selected overall composition of silicic flame-retardant coatings has been provided; precursors for getting sol-gel compositions to further develop flame-retardant coatings have been specified; effect of organosilicon compounds hydrolysis mechanism in the presence of various catalyzers and organic solvents on polycondensation processes in sol-gels, nature of gelling and elasticity level of gelcoat resin causing their flame retardance has been examined; effect of chemically active flame retardants

within protective organosilicon sol-gel-based compositions on processed fabrics combustion index has been identified, and based on these investigations the reasonable balance of components aimed to increase the flame redundancy of coatings has been chosen; the influence of the method of applying gel coating and flame retardant solutions on the binary coatings fire-retardant properties has been investigated; a series of experimental works on effectiveness of fabrics flame retardance processing by developed compositions has been done, the effect of these on textile materials flammability has been evaluated; a mathematical model of the gelcoat resin protective effect has been developed based on laws of heat and mass transfer and considering core processes that are in place of the system “fiber – protective coating – environment” under the influence of external heat transfer; algorithms and software for computer modeling of the gelcoat resin protective effect under conditions of thermal effect have been implemented; practical recommendations for flame-retardant combined gel coatings compounding selection, their costs, conditions for application and drying of gel coatings needed for protection of textile materials of various purpose from the thermal effect caused by fire or a naked flame have been created.

In terms of solving the problem, the following main results have been obtained.

The following scientific results have been obtained *for the first time*:

Theoretical bases of obtaining elastic coatings by adjusting the parameters of organosilicon maturation in the induction period have been developed, which determines the effectiveness of their application for the purposes of the flame retardance of textile materials. It has been established that the mandatory condition for obtaining the elasticity of the coating lies in reduction of a number of active centers and uniform distribution of hydrophobic ethyl radicals along surfaces of the gel coating.

It has been established that the mechanism of fixation of the gel organosilicon coating along the cellulose fibers of yarns of textile materials lies

in formation of covalent bonds between functional groups of the cellulose fiber and polysilicic acid, thereby providing water resistance, prolonged flame-retardant action of the coatings, as well as it adequately protects the textile material from ignition, increases the starting time of charring of the fabric by 20-30 % and provides the 2–10 times increase of the time of thermal breakdown of the fabric (depending on a type of the fabric and a composition of the coating).

It has been proposed to provide a mechanism for fixation of antipyrène molecules on the surface of the cellulose fiber and gel coating by formation of the covalent bond between the functional groups of cellulose, gel coating and antipyrène, thereby providing the increase of flame-retardant action of the combined coatings due to reduction of the “desaltation” effect of the material being protected.

It has been established that due to reduction of the number of active centers on the surface of the gel coating that is fixed on the cellulose fibers, use of the antipyrenes in the amount of 0.01–0.1 wt. % causes the 12–20 times increase of the flame-retardant action of the complex coatings

A mathematical model of the flame-retardant action of the organosilicon coating according to the cellulose-containing fiber of the yarns of the fabric has been developed, thereby providing obtaining of predictive estimations of parameters of fire security of the textile materials based on a level of thermal influence onto the surfaces of the protected material.

As a further development, the following scientific results have been obtained:

It has been established that use of the complex compositions based on siliceous gels and chemically active flame retardants (antipyrenes) in order to protect the textile materials increases the efficiency of the flame-retardant action that is caused by inhibition of processes that take place both in a condensed phase (due to phosphorus compounds) and in a gas phase (due to ammonium).

It has been established that inhibition of the smoke-forming process during the action of the naked flame or thermal effect caused by fire onto textile materials protected by the coating allows to use the developed compositions for the flame retardance of textile materials at crowded public areas.

Laboratory methods for studying the efficiency of the flame retarding treatment of the fabric samples with sol-gel compositions *have been advanced* and the correspondence between the obtained experimental results and the parameters of fire hazard of the textile materials has been shown.

The combination of the obtained results provides a solution for the problem of development of scientific bases for creation of elastic flame-retardant coatings on the textile materials.

Practical recommendations for flame-retardant combined gel coatings compounding selection, their costs, conditions for application and drying of gel coatings needed for protection of textile materials of various purpose from the thermal effect caused by fire or a naked flame have been created. The proposed mode for applying the components and drying the gel coatings of the optimal composition has allowed to provide the 2.5 times increase the flame resistance of the treated samples of the material.

Keywords: fire hazard, textile materials, flame retardance, organosilicon sol-gel compositions, hydrolysis, gel-forming, gel coating, antipyrene, mathematical model.

Список публікацій здобувача, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Монографія:

1. Скородумова О.Б. Керамічні, композиційні матеріали й вогнестійкі покриття на основі гібридних гелів / О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно, Д.Ю. Олійник, Я.М. Гончаренко, І.В. Шуба. – Монографія – Х.: НУЦЗУ, 2017. – 102 с.

Статті у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

2. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Крадожон В.А. Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия. // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2016 – №116. – С. 136–143. (Google Scholar).

3. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Гончаренко Я. Н. Кремнеземистые порошки и защитные покрытия на основе гибридных гелей полифункционального назначения. // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2016. – № 22(1194). (ISSN 2079-0821). С. 183–187. (Google Scholar).

4. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С., Разработка состава огнестойких покрытий защитных костюмов пожарных на основе щелочных золь тетраэтоксисилана. // Проблемы пожарной безопасности. – 2017. – Вып. 42. – С. 137–142. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

5. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Вивчення впливу органічних розчинників на фізико-хімічні властивості захисних кремнеземистих покриттів. // Проблемы пожарной безопасности. – 2018. – Вып. 43. – С. 162–167. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

6. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Галайда М.П. Дослідження хімічної активності поверхні гібридних гелів SiO₂ – прекурсорів функціональних матеріалів. // Проблеми надзвичайних ситуацій. – 2018. – № 2 (28). – С. 83–91. (Index Copernicus, Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index, Google Scholar).

7. Скородумова О.Б. Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Вогнезахисні покриття по текстильних матеріалах на основі гібридних силіко-фосфатних гелів. // Проблеми пожежної безпеки – 2018. – Вып. 44. – С. 130–136. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

8. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Силіко-фосфатні покриття на основі бінарних композицій золь тетраетоксисилану – антипірени. // Проблеми пожежної безпеки. – 2019. – Вып. 45. – С. 154–160. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

9. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Тополь М.Є. Технологічні особливості одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO₂ – антипірени. // Проблеми пожежної безпеки. – 2019. – Вып. 46. – С. 179–186. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

10. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Скрипник М.С. Використання кремнійорганічної сировини технічного рівня чистоти для одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO₂ – антипірени. // Проблеми пожежної безпеки. – 2020. – Вып. 47. – С. 112–119. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

Статті у наукових фахових виданнях України:

11. Тарахно Е.В., Рябова И.Б., Тригуб В.В. К вопросу о механизме огнетушащего действия АОС. // Пожежна безпека. Науковий збірник. Ч. 3 – Черкаси, ЧПБ МВС України, 1999. – С. 67–69.

12. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Рябова И.Б. Аэрозольное ингибирование пламенного горения. // Проблемы пожарной безопасности. 2000. – Вып. 7. – С. 201–204.
13. Тарахно О.В., Михайлюк О.П. Про стан пожежної та екологічної безпеки хімічних об'єктів України. // Проблемы пожарной безопасности. – 2001. – Вып. 9. – С. 130–132.
14. Тарахно О.В., Михайлюк О.П., Уваров Ю.В. Підвищення ефективності інгібуючих вогнегасних засобів. // Пожежна безпека-2001: Збірка наукових праць. – Львів: СПОЛОМ, 2001. – С. 157–158.
15. Луценко Ю.В. Олейник В.В. Тарахно Е.В. К вопросу о тушении кремнийорганических соединений. // Проблемы пожарной безопасности. – 2001. – Вып. 10. – С. 103–108.
16. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографические исследования склонности твердых веществ к самонагреванию. // Проблемы пожарной безопасности. – 2003. – Вып. 14. – С.157–158.
17. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографическая оценка тепловых эффектов при самонагревании твердых материалов. // Проблемы пожарной безопасности. 2004. – Вып. 16. – С.228–232.
18. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Рибка Є.О. Попередження самозаймання вугілля методом хімічної модифікації. // Проблемы пожарной безопасности. – 2005. – Вып. 18. – С.160–165.
19. Тарахно О.В., Рибка Є.О. Інгібування процесу окиснення вугілля з метою попередження самозаймання. // Пожежна безпека. – Львів, 2006 (№8). – С. 137–141.
20. Тарахно О.В., Сирих В.М. Дослідження версії виникнення пожежі внаслідок дії іскор різного походження. // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 33. – С. 168–174.
21. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Лозовской А.Ю Исследование процессов термодеструкции органо-неорганических гелей SiO₂. // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вып. 36. – С. 243–258.

22. Скородумова О.Б., Лозовской А.Ю., Тарахно Е.В., Гончаренко Я.Н. Исследование влияния механизма гелеобразования в гибридных золях тетраэтоксисилана на эластичность защитных покрытий. // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 37. – С. 201–206.

23. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Степанов М.В., Крадожон В.А. Исследование свойств огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных. // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 38. – С. 155–159.

24. Скородумова О.Б., Лозовской А.Ю., Тарахно Е.В., Гонтар Т.Б. Исследование механизма гелеобразования в гибридных гелях кремнезема с пониженной склонностью к агрегированию. // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2014. – № 60(1102). – С. 14–19.

25. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Попенко Г.С., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Исследование микроструктуры огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных. // Проблемы пожарной безопасности, – 2016. – Вып. 39. – С. 250–255.

26. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Чиркина М.А., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Исследование влияния способа нанесения на физико-механические свойства огнестойких покрытий. // Проблемы пожарной безопасности. – 2016. – Вып. 40. – С. 179–183.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав з напряму, з якого підготовлено дисертацію:

27. Хасанова Г.Ш., Казьяхметова Д.Т., Тарахно Е.В. Изучение влияния различных ингибиторов горения на пиролиз целлюлозосодержащих материалов. // Вестник Кокшетауского технического института Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Казахстан № 4(12) – К.: КТИ МЧС РК, 2013. – С. 70–75.

28. O. Skorodumova, O. Tarakhno, O. Chebotaryova, Y. Hapon and F.M. Emen. Formation of Fire Retardant Properties in Elastic Silica Coatings for

Textile Materials. // Problems of Emergency Situations: Materials and Technologies. 2020, p. 25 –31. (*Scopus*).

Патенти

29. Пат. 104709 України, МПК А62С 99/00 (2014.01) Стенд для дослідження процесів горіння / Андронов В.А., Тарахно О.В., Калугін В.Д., Кустов М.В., Жернокльов К.В.; патентовласник: Національний університет цивільного захисту України. № 201306647; заявл. 28.05.2013; опубл. 25.02.2014, Бюл. 4.

30. Патент №125166, Україна, МПК А41D 13/00, А41D 31/02 (2006.01), А62В 17/00, В32В 7/00 Бойовий одяг пожежного / Скородумова О.Б., Крадожон В.А., Виноградов С.А., Тарахно О.В.; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. № u201800159; заявл. 03.01.2018; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8/2018.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

31. Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Фізико-хімічні основи використання води у пожежній справі. Навчальний посібник. – Харків, 2004. – 252 с.

32. О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно. Технологія вогнестійких захисних покриттів. Навчальний посібник. – Х.: НУЗЦУ, 2020. – 135 с.

Матеріали науково-технічних конференцій

33. Тарахно Е.В., Рябова И.Б. Роль теплоотдачи в огнетушащем действии АОС. // Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков. Материалы 15 научно-практической конференции. – Ч. 1 – ВНИИПО. М., 1999. – С. 239–240.

34. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Трегубов Д.Г., Вегнер В.В. Предупреждение самовозгорания углей с помощью антипиренов. // VI научно-практическая конференция «Пожарная безопасность – 2003» – Харків, АПБУ, С. 163–164.

35. Тарахно Е.В., Кустов М.В. Определение коэффициента использования воды при тушении горючих жидкостей. // II международная научно-практическая конференция «Обеспечение безопасности жизнедеятельности; проблемы и перспективы», Минск, 2005. – С. 140–141.
36. Тарахно Е.В., Трегубов Д.Г. Щодо питання розрахункового визначення мінімальної енергії запалювання. // Міжнародна науково-практична конференція «ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА – 2007», Черкаси. 2007. – С. 295–296.
37. Олейник Д.Ю., Лозовской А.Ю., Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Чиркина М.А. Исследование кислотно-основных свойств поверхности частиц волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов. // «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» / Сборник трудов научно-технической конференции. Харьков: «Оригинал». – 2015. – С. 54–55.
38. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Степанов М.В., Крадожон В.А. Разработка технологии огнестойких покрытий по костюмам пожарных. // 17 всеукраїнська науково-практична конференція рятувальників в рамках XIV Міжнародного виставкового форуму «Технології захисту / ПожТех–2015». – С. 357-359.
39. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Крадожон В.А. Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия. // «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» / Сборник трудов научно-технической конференции. Харьков: «Оригинал». – 2016. – С. 54–55.
40. О.Б. Скородумова, Е.В. Тарахно, В.А. Крадожон, Е.С. Потоцкий Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия для защитных костюмов. // Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми пожежної безпеки» («Fire Safety Issues») м. Харків. 2016. – С. 315–319.
41. О.Б. Скородумова, Е.В. Тарахно, В.А. Крадожон, Е.С. Потоцкий. Разработка кремнеземистых огнестойких эластичных покрытий для

защитных костюмов на основе гибридных гелей SiO_2 // Збірник матеріалів міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації», Львів, ЛДУ БЖД, 2016. – С. 326–328.

42. О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно, В.А. Крадожон. Розробка екологічно безпечних вогнестійких покриттів // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації», м. Івано-Франківськ, 2017. – С. 104–106.

43. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Тополь М.Е., Плетюк В.Е. Функциональные материалы на основе гелей тетраэтоксисилана. // Міжнародна науково-технічна конференція «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів». Дніпро, 2018. – С. 17–18.

44. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Зміна параметрів запалювання речовин від температури. // Матеріали 20 всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку». ІДУСЦЗ, Київ. – 2018. – С. 438–441.

45. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Гапон Ю.К., Емен Фатіх Мехмет. Формування вогнезахисних властивостей в кремнеземистих покриттях по текстильних матеріалах. // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій». 2020. – С. 303–305.

46. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М. Вивчення технологічних особливостей одержання еластичних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. // XXVIII міжнародна науково-практична конференція MicroCAD-2020, ч. II, С. 276, (ISSN 2222-2944). – С. 276.

47. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Скрипник М.С., Переверзева О.М. Використання золь-гель процесу для підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів. // Матеріали X всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист». Черкаси, 2020. – С. 217.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, скорочень і термінів.....	23
ВСТУП.....	34
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СТАНУ ПИТАННЯ ЗАХИСТУ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІД ДІЇ ВОГНЮ.....	42
1.1 Класифікація та загальна характеристика текстильних матеріалів	46
1.2 Шляхи підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів	47
1.3 Використання антипіренів та вимоги до них	57
1.4 Золь-гель метод нанесення покриття	59
1.5 Захист тканин плівками на основі наночастинок	63
1.6 Пошарова збірка (LbL) захисного покриття по текстильним матеріалам	67
1.7. Вогнестійкі текстильні матеріали для захисних костюмів	68
1.8 Вогнезахист бавовняних тканин.....	73
1.9 Вогнезахист вовняних тканин.....	86
1.10 Вогнезахист поліамідних та акрилових тканин.....	88
1.11 Вплив антипіренів на навколишнє середовище	92
1.12 Вибір напрямку дослідження	95
РОЗДІЛ 2 ОДЕРЖАННЯ ЗОЛІВ SiO₂ ТА ЕЛАСТИЧНИХ ГЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ЇХ ОСНОВІ ТА МЕТОДИКИ ЇХ ДОСЛІДЖЕНЬ	99
2.1 Теоретичні основи золь-гель технології одержання водних золів SiO ₂	100
2.2 Приготування експериментальних золь-гель композицій і захисних покриттів	105
2.3 Дослідження гібридних золів системи метилтриетоксисилан - тетраетоксисилан	108
2.3.1 Структурутворення в експериментальних гібридних гелях під час дозрівання золів та при термообробці	108

2.3.2 Рентгенофазовий аналіз експериментальних гібридних гелів	116
2.3.3 Дослідження процесів термодеструкції експериментальних гібридних гелів	120
2.3.4 Вивчення мікроструктури гібридних гелів системи МТЕОС-ТЕОС	122
2.4 Дослідження процесів гелеутворення в лужних золях тетраетоксисилану.....	125
2.4.1 Дослідження процесів термодеструкції лужних гелів тетраетоксисилану	126
2.4.2 Вплив типу органічного розчинника на ступінь однорідності лужних гелів	132
2.5 Дослідження процесів гелеутворення в золях тетраетоксисилану, отриманих кислотно-основним гідролізом	134
2.5.1 Дослідження технологічних параметрів процесу кислотно-основного гідролізу ТЕОС	135
2.5.2 Дослідження фазового складу волокон, одержаних із експериментальних гелів	144
2.5.3 Дослідження кислотно-основних властивостей поверхні глобул експериментальних гелів	147
2.5.4 Дослідження процесів термодеструкції експериментальних кислотно-основних гелів тетраетоксисилану	152
2.6. Дослідження золів, отриманих кислотно-основним гідролізом технічних етилсилікатів	156
2.7 Висновки за розділом 2	161
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДІВ ВОГНЕСТІЙКИХ ЕЛАСТИЧНИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ	162
3.1 Дослідження вогнезахисної дії покриттів на основі гібридного золю метилтриетоксисилану і тетраетоксисилану	169
3.1.1 Дослідження впливу технологічних параметрів нанесення золю	

МТЕОС-ТЕОС на процес формування мікроструктури покриття	169
3.1.2 Дослідження вогнестійкості органо-неорганічних покриттів	172
3.2 Дослідження вогнезахисної дії покриттів, отриманих із лужних золів тетраетоксисилану	175
3.2.1 Дослідження впливу режиму сушіння гелевих покриттів на вогнестійкість просочених текстильних матеріалів	175
3.2.2 Вивчення впливу органічних розчинників на фізико-хімічні властивості лужних гелів ТЕОС	178
3.3 Розроблення складу комплексних гелів ТЕОС в умовах кислотно-основного гідролізу	183
3.3.1 Дослідження вогнестійкості зразків тканин бавовни, просочених комплексними золями ТЕОС – антипірен	184
3.3.2 Дослідження впливу дигідрофосфату натрію на вогнестійкість gobеленових та вовняних тканин, просочених комплексними золями ТЕОС – антипірен	191
3.3.3 Дослідження впливу концентрації діамонійгідрофосфату та методу нанесення покриттів на вогнестійкість просочених текстильних матеріалів	200
3.3.4 Дослідження впливу методу нанесення покриттів на мікроструктуру, зовнішній вигляд і вогнестійкість просочених текстильних матеріалів	208
3.4 Дослідження використання кремнійорганічних речовин технічного рівня чистоти для одержання вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах	212
3.4.1 Дослідження впливу типу етилсилікату на вогнестійкість просочених зразків тканини	212
3.4.2 Дослідження вогнезахисних властивостей композицій системи етилсилікат- комплексний антипірен	223
3.4.3 Оптимізація концентрації SiO ₂ в етилсилікатному золі та вмісту антипірену	228

3.5 Висновки за розділом 3	247
РОЗДІЛ 4 СТВОРЕННЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ВОГНЕЗАХИСНОЇ ДІЇ ГЕЛЕВОГО ПОКРИТТЯ ПО ЦЕЛЮЛОЗНИМ ВОЛОКНАМ	248
4.1 Фізична модель процесу нагрівання волокна текстильного матеріалу, захищеного гелевим покриттям SiO ₂	248
4.2 Комп'ютерне моделювання процесу нагрівання волокна текстильного матеріалу, захищеного гелевим покриттям SiO ₂	264
4.3 Висновки за розділом 4	280
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ДИМОУТВОРЕННЯ ПІД ЧАС ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ОБРОБЛЕНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕ- РІАЛІВ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ	282
5.1 Дослідження процесів газоутворення під час термодеструкції експериментальних зразків текстильних матеріалів.....	282
5.2 Механізм закріплення захисного покриття на волокнах тканини.....	290
5.3 Висновки за розділом 5.....	300
РОЗДІЛ 6 ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ І РОЗРОБЛЕННЯ РЕКОМЕНДАЦІЙ	301
6.1 Технологічний контроль отримання просочувального кремнійорганічного золю	301
6.2 Визначення стандартних параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, оброблених захисною комплексною композицією	306
6.3 Висновки за розділом 6.....	317
ВИСНОВКИ.....	318
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	323
ДОДАТКИ.....	362
Додаток А. Лістинг комп'ютерної програми «Прогнозування еволюції	362

параметрів захищеного і незахищеного волокна під впливом гарячого середовища»	
Додаток Б. Акти впровадження	372

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів

Антипірен	– вогнезахисна речовина, додаванням якої в матеріал знижують його горючість (ДСТУ 2272)
Вогнезахист -	– зниження показників пожежної небезпечності матеріалу чи підвищення вогнестійкості конструкції (ДСТУ 2272)
Вогнезахисне просочування	– оброблення поверхні горючого матеріалу просочувальною вогнезахисною речовиною задля його вогнезахисту (ДСТУ 2272)
Гелі	– гомогенні та/або гетерогенні системи, зазвичай колоїдні розчини та/або розчини полімерів, які характеризуються деякими властивостями твердих тіл: здатністю зберігати форму, міцністю, пластичністю, пружністю.
ГУС	– гелеутворююча система
ГМФ	– гексаметафосфат натрію $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$
ДАГФ	– діамоній гідрофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Звуглювання	– утворення карбонізованого залишку внаслідок піролізу чи неповного згоряння органічної речовини або матеріалу. (ДСТУ 2272)
ІЧС	- інфрачервоні спектри
КФК-2-УХЛ	– спектрофотометр
ЛКА	– лимоннокислий амоній $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
МТЕОС	– метилтриетоксисилан
ТЕОС	– тетраетоксисилан
$[-\text{OC}_2\text{H}_5]$	- етоксильна група
$c_{\text{NaOH}}^{\text{min}}$	– концентрація каталізатора NaOH , яка за заданої температури відповідає мінімальним втратам маси гелю
c_{si}	– ізобарна питома масова теплоємність силоксанового каркаса захисного покриття, $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;
c_{in}	– ізобарна питома масова теплоємність інертного каркаса

	захисного покриття, Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹ ;
$D_{O_2 in}$	– коефіцієнт дифузії кисню у порожнинах вуглецевого залишку, м ² ·с ⁻¹
D_{O_2}	– коефіцієнт дифузії кисню у вільному об'ємі повітря, м ² ·с ⁻¹
E_{CO_2}	– енергія активації реакції окислення вуглецю з утворенням CO ₂ , Дж·моль ⁻¹
$j_{c-pr}^{conv}(\varphi_i)$	– конвекційна складова щільності потоку і-ї компоненти, зумовлена різницею тисків і-ї компоненти в матеріалі волокна і покриття
$j_{c-pr}^{diff}(\varphi_i)$	– дифузійна складова щільності потоку і-ї компоненти, зумовлена різницею концентрацій і-ї компоненти в матеріалі волокна і покриття
NaOH	– гідроксид натрію (луг)
NH ₄ OH	– гідроксид амонію
r_{cav}^{pr}	– поточна пористість (cavity) матеріалу покриття
$T_{i cr}$	– характерне (критичне) значення температури, суттєва відмінність від якого призводить до прояву експоненційного характеру залежності
β_i^f	– коефіцієнт масопереносу і-ї компоненти, м·с ⁻¹
ΔH_{si-in}	– питома теплота реструктуризації твердої складової покриття, Дж·кг ⁻¹ ;
$\tau_{п.о}$	– час початку звуглювання
$\tau_{п.п}$	– час повного прогорання

ВСТУП

Актуальність теми. Пожежна безпека є ваговою складовою національної безпеки будь-якої держави. Проте в Україні кількість пожеж не зменшується; крім того, спостерігається тенденція до збільшення кількості загиблих і постраждалих людей внаслідок отруєння токсичними продуктами горіння та термічного розкладання. Так, наприклад, за статистичними даними [1] упродовж 2019 року в населених пунктах та на об'єктах суб'єктів господарювання зафіксовано 95915 пожеж, що на 22 % більше порівняно з 2018 роком. Внаслідок пожеж загинуло 1902 людини (у тому числі 58 дітей) та 1519 людей отримали травми (з них 135 дітей). Матеріальні втрати від пожеж становили 10 млрд 622 млн 337 тис. грн. У 2020 році в Україні сталося 102883 пожежі, загинули в пожежах 1612 людей та 1322 постраждали [2]. Отже, сучасний стан пожежної безпеки в Україні не відповідає вимогам сьогодення, що негативно впливає на рівень національної безпеки. Треба відмітити, що Україна не є винятком серед інших країн світу. Так, за даними Центру пожежної статистики Міжнародної асоціації пожежно-рятувальних служб (СТІФ), що використовує дані протипожежних служб різних країн світу, загальне число загиблих і травмованих людей внаслідок виникнення пожеж у світі за період 2013–2018 рр. становить відповідно 100–120 та 300–350 тис. осіб за рік [3]. За оцінками Всесвітньої організації охорони здоров'я за період 2000–2018 рр. у середньому у світі внаслідок дії відкритого вогню, тепла і розжарених продуктів горіння гине 189 тис. осіб у рік [4].

Аналіз стану пожежної безпеки об'єктів в Україні за останні роки [5] показав розподіл кількості пожеж та загиблих під час пожеж за об'єктами (у відсотках від загальної кількості): найбільша кількість пожеж відбувається у спорудах житлового сектору – 72-78 %, при цьому гине 92-96 % осіб; на транспортних засобах: кількість пожеж – 4,5-6,5 %, гине від впливу пожежі близько 1 % постраждалих; у торговельно-складських спорудах: кількість пожеж – 1–2 %, загиблих – 0,5–1 %; у соціально-

культурних та адміністративно-громадських закладах (споруди побутового обслуговування населення, освітні та наукові заклади, дитячі, лікувально-профілактичні, адміністративно-громадські заклади, культурно-видовищні споруди) – пожеж відбувається близько 1 %, загиблих – 0,5–1 %. Потрібно відмітити, що на всіх перелічених об'єктах як пожежне навантаження виступають целюлозовмісні матеріали (близько 80 % від загальної маси навантаження), а саме деревина, папір та текстильні матеріали. Проте загибель людей, насамперед, зумовлена підвищеною пожежною небезпекою текстильних матеріалів через їх легку займистість (навіть від малопотужних джерел займання), велику швидкість поширення горіння і високу токсичність продуктів термічного розкладання і горіння. У зв'язку з цим у більшості країн світу прийнято закони, що забороняють застосування горючих матеріалів у виробництві спеціального захисного одягу для роботи в умовах підвищених температур і бризок розплаву металу, одягу для літніх людей, постільної білизни в будинках для людей похилого віку, дитячих іграшок, в якості оббивних і оздоблювальних матеріалів у транспортних засобах, особливо літаках і пасажирських залізничних вагонах.

У разі виникнення аварійних ситуацій, пов'язаних із горінням у приміщеннях чи на транспортних засобах, текстильні матеріали схильні до швидкого займання. При цьому приміщення і шляхи евакуації, що містять у своєму інтер'єрі килимові вироби, штори, предмети меблів з оббивкою із тканин, практично миттєво наповнюються густим і задушливим димом від горіння синтетичних і натуральних волокон. Утворені при цьому продукти горіння, що потрапляють в органи дихання людини, здатні практично миттєво призвести до летального наслідку. Так, за даними [6] найбільша кількість людей (44,7 % від загальної кількості) гине протягом перших 5–10 хвилин вільного розвитку пожежі, тобто внаслідок горіння і термічного розкладання легкозаймистих матеріалів. Тому питання зниження

горючості текстильних матеріалів є вкрай важливим і його вирішенням займаються науковці усіх розвинених країн.

Принципово підвищити вогнезахисні властивості текстильних матеріалів можливо основними двома шляхами: 1) створювати синтетичні матеріали із термостійких волокон або 2) обробляти текстильні матеріали або вироби із них спеціальними вогнезахисними складами, що зменшують їх пожежну небезпеку.

Великий внесок у створення і розвиток теорії вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження і призначення зробили праці закордонних і вітчизняних дослідників: а саме Асєєвої Р.М., Белікова А.С., Берліна А.А., Бєсшапошнікової В.І., Жартовського В.М., Жартовського С.В., Заїкова Г.Є., Зубкової Н.С., Кодолова В.І., Константинової Н.І., Левітєса Ф.А., Перепьолкіна К.Є., Правєднікова А.М., Яковлевої Р.А., Van Krevelen D.W., Jonson P.R. та ін.

Незважаючи на практичну важливість проблеми зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів і значні досягнення в цій сфері, багато питань, пов'язаних із вогнезахистом тканин, залишаються досі не вирішеними. Так, продовжують використовуватися вогнезахисні засоби, які у своєму складі мають високотоксичні речовини, що додатково підвищують екологічну небезпеку матеріалу. Деякі засоби забезпечують короткий термін вогнезахисту тканин та виробів із них. Для досягнення бажаного ступеню вогнезахисту модифікацію тканин проводять із застосуванням висококонцентрованих розчинів сповільнювачів горіння, що створює певні технологічні труднощі і погіршує умови праці. До того ж вогнезахисні композиції для тканин, крім високої вогнестійкості й абсолютної безпечності для здоров'я людей, не повинні викликати ніяких функціональних змін у характеристиках оброблюваних матеріалів: зменшення еластичності, змінення фактури та кольору матеріалу. Проте, як правило, вогнезахисна обробка призводить до зниження міцності властивостей матеріалів. Отже, в даний час відсутні

універсальні методи модифікації, що забезпечують поліпшення комплексу властивостей текстильних матеріалів.

Описана ситуація зумовлює необхідність вирішення науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, що полягає у забезпеченні вогнезахисту текстильних матеріалів без втрати ними функціональних властивостей і цінової доступності для широкого застосування. Враховуючи важливість і складність процесів забезпечення безпеки людей під час пожежі представляється актуальною проблема створення ефективних еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах за рахунок розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідних робіт «Розробка вогнезахисних складів підвищеної ефективності на основі гелеутворюючих систем (№ держреєстрації 0105U004228, 2009), «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканин для нош рятувальних захисних (НРВ-1)» ((№ держреєстрації НДР 0118 U001002).

Мета і задачі дослідження

Метою роботи є розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах шляхом розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні **задачі:**

– провести аналітичні дослідження сучасного стану вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження, розглянути існуючі методи зниження горючості тканин та оцінити їх переваги й недоліки, дати наукове обґрунтування вибору загального складу кремнеземистих вогнезахисних покриттів;

- визначити прекурсори для отримання золь-гель композицій з метою подальшого отримання вогнезахисних покриттів, а також виявити особливості дозрівання кремнійорганічного золю в індукційному періоді;

- вивчити вплив механізму гідролізу різних кремнійорганічних сполук за наявності кислотного та лужного каталізаторів на процеси поліконденсації в золях, характер гелеутворення і ступінь еластичності гелевих покриттів для вогнезахисту текстильних матеріалів;

- дослідити взаємозв'язок процесів гелеутворення у вихідних золь-гель композиціях за наявності різних органічних розчинників і фізико-хімічних характеристик одержаних гелевих покриттів, що зумовлюють їх вогнезахисну дію;

- виявити вплив хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) у складі захисних кремнійорганічних золь-гель композицій на показники горючості оброблених тканин, визначити механізм взаємодії кремнеземистого гелевого покриття, антипірену та целюлозного волокна і на основі результатів цих досліджень обрати раціональне співвідношення компонентів з метою підвищення вогнезахисної дії покриття;

- розробити склади вогнезахисних комбінованих золь-гель композицій на основі компонентів технічного рівня чистоти;

- вивчити вплив методу нанесення гелевого покриття та розчинів антипіренів на вогнезахисні властивості бінарних покриттів;

- провести комплекс експериментальних досліджень ефективності вогнезахисного оброблення тканин розробленими композиціями, оцінити їх вплив на рівень пожежної небезпеки текстильних матеріалів (вогнестійкість, наявність залишкового горіння, димоутворювальну здатність);

- на основі законів тепло- і масообміну побудувати математичну модель захисної дії гелевого покриття, що враховує основні процеси, які протікають в системі «волокно – захисне покриття», і в рамках єдиного підходу описує викликані нагріванням від зовнішнього теплового потоку

процеси теплопереносу, термічного розкладання, випаровування й винесення маси, а також розробити алгоритми та програмне забезпечення щодо комп'ютерного моделювання захисної дії такого покриття в умовах сталого або динамічного теплового впливу;

- розробити практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелевих покриттів, витрат, умов нанесення і сушіння, необхідних для вогнезахисного покриття текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню.

Об'єкт дослідження – процеси утворення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах на основі комплексних кремнійорганічних золів з метою захисту текстильних матеріалів від теплового впливу пожежі.

Предмет дослідження – вплив умов утворення та характеристик еластичних вогнезахисних покриттів на основі комплексних кремнійорганічних золів на вогнестійкість текстильних матеріалів.

Методи дослідження

Під час виконання дисертаційної роботи для досягнення поставленої мети були використані комплексний аналіз і узагальнення раніше виконаних робіт щодо вогнезахисту текстильних матеріалів; системний підхід до встановлення причинно-наслідкових зв'язків умов гелеутворення в експериментальних золях з рівнем ефективності вогнезахисту текстильних матеріалів; стандартні фізико-хімічні методи досліджень; лабораторні методи визначення порівняльних параметрів вогнестійкості й димоутворювальної здатності текстильних матеріалів під час термообробки та стандартизовані методи визначення показників пожежонебезпечності речовин і матеріалів. Процеси фазо- та структуроутворення в гелях досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії (інфрачервоний Фур'є спектрометр Tensor 27). Процеси перетворення експериментальних гелів під час термообробки вивчали за

допомогою диференційно-термічного методу аналізу (дериватограф ОД-103). Фазовий склад термооброблених гелів визначали за допомогою рентгенофазового методу аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа Digital Microscope S10 1000^x у відбитому світлі за різного збільшення. Водостійкість гелів вивчали при їх змішуванні з водою з подальшим фільтруванням і визначенням оптичної густини фільтрату за допомогою спектрофотометра КФК-2-УХЛ. Наявність та кількість активних центрів на поверхні гелевого покриття визначали за допомогою спектрофотометра Specord-200 PC.

Підготовка і проведення досліджень щодо визначення оптимального складу золь-гель композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів різного призначення здійснювалися на основі планування експерименту. Для оброблення отриманих результатів експериментальних досліджень і отримання регресійних математичних залежностей використовували методи математичної статистики і математичного аналізу.

Для прогнозування захисної дії шару гелевого покриття на поверхні целюлозовмісного волокна тканини від термічного впливу різної потужності використовували метод математичного моделювання процесів тепло- та масообміну, що протікають під час нагрівання в системі «волокно – захисне покриття», шляхом використання методів наближених чисельних ітерацій; а також комп'ютерного моделювання (розроблення алгоритму, написання комп'ютерної програми і чисельне розв'язання систем рівнянь моделей з використанням цієї програми).

Достовірність одержаних результатів підтверджено узгодженням результатів фізико-хімічного аналізу текстильних матеріалів, експериментальних гелів та комплексних покриттів, використанням статистичної обробки проміжних результатів дослідів та стандартизованих методів аналізу експериментальних зразків.

Наукова новизна отриманих результатів

У рамках вирішення проблеми у роботі одержано нові науково обґрунтовані результати.

Вперше отримано наступні наукові результати:

1. Розроблено теоретичні основи одержання еластичних покриттів шляхом корегування параметрів дозрівання кремнійорганічного золю в індукційному періоді, що зумовлює ефективність їх застосування для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів. Встановлено, що обов'язковою умовою одержання еластичності покриття є зниження кількості активних центрів та рівномірне розподілення гідрофобних етильних радикалів на поверхні гелевого покриття.

2. Розроблено наукові положення щодо закріплення гелевого кремнійорганічного покриття по целюлозних волокнах ниток текстильних матеріалів шляхом утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлозного волокна та полікремнієвої кислоти, що зумовлює водостійкість, пролонговану вогнезахисну дію покриттів, а також надійно захищає текстильний матеріал від загоряння, підвищує час початку зуглювання тканини на 20–30 %, а час термічного руйнування тканини (залежно від типу тканини та складу покриття) підвищує в 2–10 разів.

3. Запропоновано наукові положення щодо закріплення молекул антипірену на поверхні целюлозного волокна та гелевого покриття шляхом утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлози, гелевого покриття та антипірену, що забезпечує підвищення вогнезахисної дії комбінованих покриттів за рахунок зниження ефекту «висолювання» матеріалу, що захищається.

4. Встановлено, що внаслідок зниження кількості активних центрів на поверхні гелевого покриття, закріпленого на волокнах целюлози, використання антипіренів у кількості 0,01–0,1 мас. % зумовлює підвищення вогнезахисної дії комплексних покриттів у 12–20 разів

залежно від виду текстильного матеріалу і складу антипіренових композицій.

5. Розроблено математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини, що забезпечує одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів (межі вогнестійкості, температури гарячого середовища), виходячи з рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу.

В якості подальшого розвитку отримано наступні наукові результати:

1. Встановлено, що застосування комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) збільшує ступінь вогнезахисту текстильних матеріалів, що зумовлено інгібуванням процесів, які протікають як у конденсованій фазі (за рахунок сполук фосфору), так і в газовій фазі (за рахунок амонію).

2. Встановлено, що пригнічення процесу димоутворення під час дії відкритого полум'я або теплового впливу пожежі на захищені покриттям текстильні матеріали дозволяє застосовувати розроблені композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей.

Удосконалено лабораторні методи дослідження ефективності вогнезахисного оброблення зразків тканин золь-гель композиціями, що дало змогу довести відповідність отриманих експериментальних результатів параметрам пожежної небезпеки текстильних матеріалів, що визначені за стандартизованими методиками.

Отримані результати у сукупності забезпечують вирішення важливої науково-прикладної проблеми пожежної безпеки, а саме розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Практичне значення отриманих результатів

Одержані у дисертаційній роботі результати є науковою основою використання комплексних покриттів системи «золь SiO_2 – антипірени» для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Розроблена математична модель вогнезахисної дії шару гелевого покриття і відповідне програмне забезпечення можуть застосовуватися в якості інструмента для прогнозування еволюції параметрів вогнезахисту текстильних матеріалів під дією зовнішніх джерел тепла. Це надає можливість підбору захисних покриттів із заданими властивостями для текстильних матеріалів різного функціонального призначення.

Розроблено практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелеутворюючих складів, їх витрати, умов нанесення та сушіння гелевих покриттів для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Запропонований режим нанесення компонентів та сушіння гелевих покриттів оптимального складу дозволив підвищити вогнестійкість оброблених зразків матеріалу в 2,5 рази.

Результати дисертаційної роботи, а саме рецептура комплексного гібридного гелю на основі кремнійорганічних сполук технічної чистоти, алгоритм нанесення комплексного вогнезахисного покриття на текстильні матеріали залежно від призначення виробу використані у діяльності ТОВ «Пожежно-технічне підприємство «Брандмайстер» під час одержання комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей (акт упровадження від 27.05.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи, а саме модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини, що забезпечує одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи із рівня теплового

впливу на поверхню захищеного матеріалу, яка була використана для проведення порівняльного аналізу існуючих зразків пожежно-рятувального одягу, а також закономірності закріплення гелевого кремнійорганічного покриття по целюлозних волокнах ниток текстильних матеріалів, які застосовані під час вибору матеріалу, що передбачається використовувати в якості протипожежних завіс, впроваджені в науково-дослідному лабораторно-експериментальному центрі ТОВ «Бранд Трейд» (акт упровадження від 10.09.2020 р.)

Результати дисертаційної роботи, а саме математична модель процесу нагрівання системи «целюлозовмісне волокно – гелеве покриття» і комп'ютерна програма, що реалізує зазначену модель, використані у ПУ «НПІ експертиз у галузі пожежної безпеки» (м. Харків) під час прогнозування основних параметрів і характеристик захисного покриття, що забезпечать заданий рівень захисту текстильних матеріалів від теплового впливу пожежі (акт упровадження від 30.09.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи (а саме експериментальний дослідний зразок протипожежного полотна ПП-1 розміром 1,5x2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 360 с) впроваджені в ДПРЗ № 22 ГУ ДСНС України в Донецькій області в якості первинного засобу пожежогасіння, що дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням (акт упровадження від 27.08.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи впроваджені в ГУ ДСНС України в Запорізькій області у вигляді експериментального дослідного зразка протипожежного полотна ПП-2 розміром 1,5x2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 600 с в якості первинного засобу пожежогасіння, що дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням (акт упровадження від 08.09.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи (а саме склади комплексних вогнезахисних покриттів) використані та впроваджені на підприємстві ТОВ ПТО «Укрпожстандарт» для підвищення вогнестійкості захисних костюмів, які виготовляються на підприємстві (акт упровадження від 18.09.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи (а саме результати дослідження впливу технологічних факторів одержання гелевих прекурсорів на вогнестійкість комплексних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах) використані у ГУ ДСНС України у Донецькій (акт упровадження від 23.10.2020 р.) та Запорізькій (акт упровадження від 15.10.2020 р.) областях під час проведення занять із службової підготовки, що дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес Національного університету цивільного захисту України під час вивчення дисципліни «Теорія розвитку та припинення горіння» у розділі «Горіння твердих горючих матеріалів» (спеціальність 261 «Пожежна безпека», освітньо-професійна програма – пожежна безпека, перший (бакалаврський) рівень вищої освіти) та дисципліни «Технологія вогнестійких захисних покриттів» (спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньо-професійна програма – радіаційний та хімічний захист, другий (магістерський) рівень вищої освіти). Це дозволило підвищити якість викладання аспектів взаємозв'язку означених дисциплін з майбутньою професією здобувачів (акт упровадження від 24.12.2019 р.).

Результати дисертаційної роботи втілено в розроблення патенту України на корисну модель щодо підходів до підвищення вогнестійкості захисних костюмів пожежних (Патент №125166, Україна, МПК А41D 13/00, А41D 31/02 (2006.01), А62В 17/00, В32В 7/00 Бойовий одяг пожежного. / Скородумова О.Б., Крадожон В.А., Виноградов С.А., Тарахно О.В.; заявник та патентовласник Національний університет

цивільного захисту України. – № у 2018 00159; заявл. 03.01.2018; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8/2018).

Розроблені комплексні композиції можуть бути використані фактично у всіх сферах народного господарства, наприклад, для зниження горючості театральних декорацій, постільної білизни, пошиття захисного одягу пожежних-рятувальників, зварювальників, газорізальників, металургів, а також для зниження горючості військового однострою. Розроблено рекомендації щодо використання комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів різного призначення, якими регламентовано витрату та способи нанесення.

Особистий внесок здобувача.

Основні положення та результати дисертаційної роботи були отримані автором самостійно. Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, мети та завдань дослідження. Автором особисто проведено аналіз технічної та патентної літератури з теми роботи, виконано систематизацію матеріалу щодо сучасних напрямів зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів у країнах світу та Україні, сформульовано напрями досліджень щодо розроблення комплексних вогнезахисних золь-гель композицій, проведено експериментальні дослідження з визначення фізико-хімічних властивостей комплексних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах, розроблено математичну модель процесу вогнезахисту текстильного матеріалу гелевим покриттям, побудовано алгоритм та комп'ютерну програму для чисельного вирішення задачі вогнезахисної дії шару кремнеземистого гелевого покриття, розроблено наукову концепцію закріплення молекул комплексного вогнезахисного покриття на поверхні целюлозовмісних волокон текстильних матеріалів, сформульовано висновки за результатами роботи.

Всі положення, винесені на захист, та результати їх застосування наведено у роботах [1–47]. Особистий внесок здобувача в працях, які

написані у співавторстві, полягає у наступному. В роботі [1] написано розділ щодо досліджень золь-гель композицій у системі «МТЕОС-ТЕОС». У роботах [2], [39] сформульовано ідею та задачі досліджень щодо можливості одержання еластичних кремнеземистих покриттів на основі гібридних гелів системи «МТЕОС-ТЕОС». У роботі [3] запропоновано методики вивчення впливу рН коагуляції і концентрації NaOH на механізм гелеутворення в гібридних золях системи «метилтриетоксисилан – тетраетоксисилан – органічний розчинник». У роботах [4] та [5] сформульовано мету та задачі досліджень щодо вивчення впливу органічного розчинника на формування захисного покриття та запропоновано методику визначення вогнезахисних властивостей просочених текстильних матеріалів. У роботах [6], [21], [37] та [43] сформульовано ідею та методики досліджень органо-неорганічних гелів тетраетоксисилану щодо можливості одержання еластичних покриттів, розглянуто взаємозв'язок технологічних параметрів отримання золю і фізико-хімічних властивостей отриманих на їх основі функціональних матеріалів. У роботі [7] досліджено вплив складу силікофосфатних покриттів на вогнестійкість просоченої бавовняної тканини, та узагальнено результати експериментальних досліджень впливу типу фосфатовмісної добавки на вогнезахист текстильних матеріалів. У роботах [8], [22], [46] і [47] сформульовано ідею, мету та задачі досліджень шляхів підвищення еластичності тканин, просочених бінарним золем ТЕОС–антипірен. У роботах [9], [10], [25] і [26] обґрунтовано вибір раціонального методу нанесення бінарних композицій системи «золь SiO₂ – антипірен» на текстильні матеріали з точки зору формування мікроструктури захисного покриття. У роботах [11], [12], [14], [33], [35] виконано аналіз публікацій щодо припинення гомогенного горіння з використанням інгібуючих вогнегасних засобів, шляхів підвищення ефективності інгібуючих вогнегасних засобів, та сформульовано висновки. У роботі [13] виконано

аналіз пожежної та екологічної безпеки хімічних об'єктів України та сформульовано висновки. У роботах [15] виконано аналіз публікацій щодо пожежної небезпеки кремнійорганічних сполук, сформульовано висновки. У роботах [16], [17] виконано аналіз досліджень і публікацій щодо термографічних досліджень теплових ефектів процесів окиснення твердих матеріалів, проведено розрахунки та сформульовано висновки. У роботах [18], [19], [34] сформульовано ідею, мету та задачі досліджень щодо зниження горючості твердих горючих матеріалів з використанням антипіренів. У роботах [20], [36], [44] сформульовано задачі, розроблено підходи до визначення можливості виникнення горіння текстильних матеріалів під впливом малокалорійних джерел запалювання. У роботах [23], [24], [42] вивчено механізм гелеутворення в гібридних кремнеземистих гелях та запропоновано шляхи досягнення гідрофобізації поверхні покриття, узагальнено результати досліджень щодо впливу складу експериментальних гелів на водо- і кислотостійкість, а також ступінь гідрофобності захисних покриттів на їх основі. У роботах [28], [45] сформульовано ідею та методологію дослідження впливу ступеня однорідності золю SiO_2 на тривалість індукційного періоду і якість вогнестійких покриттів по текстильним матеріалам та показано перспективність застосування ІЧ-спектроскопії як експрес-методу дослідження фазового складу гелевого покриття, ступеня завершеності гідролізу кремнійорганічного компонента і коригування параметрів отримання якісного вогнестійкого бінарного покриття системи «золь SiO_2 – антипірен». У патенті [29] проведено експериментальну перевірку роботи стенда для дослідження процесів горіння текстильних матеріалів. У патенті [30] та роботах [38], [40], [41] запропоновано технологічні підходи для одержання еластичних кремнеземистих покриттів з метою використання їх для просочення верхнього шару захисного костюма. У роботі [31] та роботах [27], [33] викладено основні положення вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів із застосуванням інгібіторів

полуменевого горіння та антипіренів. У роботі [32] автору належать глави стосовно класифікації, характеристики основних методів вогнезахисту текстильних матеріалів, а також прикладу розроблення вогнезахисних покриттів на основі гібридних гелів SiO₂.

Апробація результатів дисертації

Результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних та національних наукових конференціях: 15 науково-практичній конференції «Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков» (м. Москва, Російська Федерація, 1999 р.); VI науково-практичній конференції «Пожарная безопасность – 2003» (м. Харків, 2003 р.), II міжнародній науково-практичній конференції «Обеспечение безопасности жизнедеятельности; проблемы и перспективы» (м. Мінськ, Беларусь, 2005 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА – 2007» (м. Черкаси, 2007 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2015, 2016 рр.); Всеукраїнській науково-практичній конференції рятувальників в рамках XIV Міжнародного виставкового форуму «Технології захисту / ПожТех–2015» (м. Київ, 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми пожежної безпеки» («Fire Safety Issues») (м. Харків, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації» (м. Львів, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «ЕКОГЕОФОРУМ–2017. Актуальні проблеми та інновації» (м. Івано-Франківськ, 2017 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Дніпро, 2018 р.); 20 всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку» (м. Київ, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій» (м. Харків, 2020 р.); XXVIII міжнародній науково-практичній

конференції MicroCAD-2020 (м. Харків, 2020 р.); X всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист» (м. Черкаси, 2020 р.).

Публікації

Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи висвітлено в 1 монографії, 27 наукових статтях, з яких 2 – у закордонних виданнях, 25 – у фахових виданнях України, які входять до переліку ДАК України (1 входить до наукометричної бази Scopus, 2 – в Google Scholar, 1 – Ulrich's Periodicals Directory та Index Copernicus, 6 – в Ulrich's Periodicals Directory та Academic Research Index - ResearchBib), у 2 навчальних посібниках, а також 15 тезах доповідей на науково-технічних конференціях і 2 патентах України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи

Дисертаційна робота складається з анотації, змісту, переліку умовних скорочень, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 336 найменувань і двох додатків. Загальний обсяг дисертації містить 383 сторінки друкованого тексту, 37 таблиць, 105 рисунків.

РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СТАНУ ПИТАННЯ ЗАХИСТУ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІД ДІЇ ВОГНЮ

Практично всі звичайні тканини запалюються і горять. У зв'язку з цим у всіх країнах світу були розроблені загальні правила поведінки з вогнем для усунення необґрунтованих ризиків загорання, пов'язаних із текстильними виробами [56]. Існує також державне законодавство, що регулює використання джерел загорання (наприклад, свічок, запальничок і сигарет зі зниженою здатністю до займання), а також використання антипіренів різного хімічного складу. Основна увага приділяється екологічним/екотоксикологічним наслідкам використання вогнезахисних засобів.

Зі зростанням темпів розвитку науки і технології важливість текстильних виробів з інтелектуальним покриттям стрімко зростає через конкуренцію на текстильному ринку і розширення можливостей ринку [57]. Споживачі тепер шукають текстильні матеріали не тільки з естетичними, але і функціональними властивостями. Нові технології дозволили створити нові види текстильних матеріалів, захищених покриттями, які відповідають сучасним вимогам міцності, довговічності, стабільності розмірів і форми, стійкості до теплового навантаження та ін. Такі покриття отримали назву «розумні покриття», а тканини – «розумні тканини». Необхідність термічного захисту зумовлена низькою здатністю текстилю чинити опір конвективній, променистій тепловій енергії або комбінації двох або більше [58–60]. Рівні термічного опору можна просто визначити відповідно до критеріїв максимальної температури впливу, хоча час дії також є важливим параметром.

Незадовільні вогнезахисні властивості текстильних матеріалів викликають потребу у об'єктивній оцінці відомих методів підвищення вогнестійкості й розробці нових підходів.

Розрізняють три основні підходи щодо поліпшення вогнезахисних властивостей текстильних матеріалів [61]: (а) використання текстильних матеріалів, за своєю природою вогнестійких, що містять так звані волокна з високими експлуатаційними характеристиками; (б) хімічно модифікувати існуючі текстильні вироби; (в) використовувати антипірени у синтетичних волокнах і/або для спеціальної обробки поверхні.

Порівняльний аналіз основних методів підвищення вогнестійкості дозволяє вибрати найбільш ефективний напрям досліджень з даного питання. У технічній літературі розглядаються традиційні та передові процеси модифікації поверхні натуральних і синтетичних волокон і тканин з метою поліпшення їх вогнестійкості [62–64].

Розробка нових методів з використанням золь-гель методу [62, 65, 66], просочення розчинами, пошарової модифікації або збірки багат шарових покриттів дає переваги з точки зору підвищення властивостей вогнестійкості та надання текстильним матеріалам принципово нових властивостей, таких як гідрофобність, здатність до самоочищення і біоактивність.

Широке застосування наноматеріалів і нанотехнологій у текстильній промисловості останнім часом привертає велику увагу. Способи застосування та їх оцінка також зазнали значних змін [67–69]. Кілька нових функцій, наприклад, антибактеріальні, вогнестійкі, ультрафіолетовий захист, електропровідність, регенерація тканин, фільтрація, збільшена гідрофобність, доставка ліків, камуфляж і теплоізоляція, стали можливими завдяки застосуванню нанотехнологій на текстильних волокнах або волокнистих матеріалах. Різний хімічний склад і склад біонаноматеріалів дозволяє створювати безліч спеціалізованих продуктів.

Текстильні покриття на основі нанотехнологій - це комбінований підхід до текстильного машинобудування, який у основному базується на використанні нанорозмірних покриттів і нових методів для створення

інтелектуальної обробки [70]. Для створення інтелектуальних покриттів на текстилі використовується кілька методів, включаючи золь-гель метод, метод пошарового нанесення, зшивання полімерами та осадження тонких плівок. Нанесення наноматеріалів на текстильні основи і процеси, основані на нанотехнологіях [71], мають великий потенціал для створення функціональних, розумних та інтелектуальних тканин (наприклад, таких, що реагують на подразники, електропровідні, що генерують енергію, фотонні, медичний текстиль, автомобільний текстиль, захисний текстиль і текстиль для фільтрації).

Для додання нових властивостей текстильним матеріалам застосовують, у основному, двоетапний процес модифікації. Наприклад, у роботі [72] пропонується попередня іммобілізація сумішей антипіренів (дигідрофосфату амонію й гуанідінкарбонату) за допомогою амінопропілтриетоксисилану з використанням золь-гель процесу з подальшим просоченням тканини гідрофобізуючою композицією на основі фторфункціонального силану. Поетапне надання текстильним матеріалам необхідних властивостей дозволяє отримати багатофункціональні тканини зі значно зниженим спалахуванням, підвищеною термостійкістю і високою гідрофобністю [72].

Однак використання фторовмісних органічних модифікаторів викликало серйозні екологічні проблеми у світі, тому взято за доцільне розробляти захисні композиції, що не містять цих сполук.

Нанотехнології відкрили безліч нових можливостей. Їх можна використовувати для підвищення хімічних, біологічних, фізико-хімічних, термомеханічних, оптичних, електричних та ін. властивостей [73–75]. Наприклад, вже випускаються і активно використовуються антибактеріальні, що самоочищаються й електропровідні текстильні вироби з нанорозмірною структурою [76, 77].

Незважаючи на значний прогрес у виробництві функціональних тканин, залишається не вирішеним завдання спрощення технології як виготовлення тканини, так і її модифікування.

Найбільш актуальними є дослідження, спрямовані на розробку одноетапної обробки текстильних матеріалів, сумісної із сучасними технологіями їх виробництва, що дозволяє надати тканинам багатофункціональності [73].

Однак цього не завжди вдається досягти, особливо у випадку захисту синтетичних, наприклад, поліамідних тканин. Для обробки поліамідних тканин також використовується золь-гель метод, однак структура поліамідних волокон вимагає використання складних композицій, що містять не тільки носії силоксанових структур (тетраетоксисилан, вінілтриалкоксисилан), але і спеціальні органічні добавки-модифікатори, наприклад, 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфенантрен-10-оксид [78]. З одного боку, такі композиції дозволяють значно підвищити термоокислювальну стабільність тканини, знизити швидкість горіння, зменшити загальне виділення тепла, сприяють утворенню напівкоксу, завдяки чому з'являється можливість запобігти утворенню палаючих крапель. З іншого боку, технологія модифікування тканини значно ускладнюється, що знижує перспективність використання у умовах масштабного виробництва текстильних матеріалів.

Вважають, що використання методу пошарового збирання захисного покриття на акрилових тканинах благотворно впливає на підвищення вогнестійкості, термостійкості та зниження займистості [79]. Пошарове нанесення пошарово композицій на основі поліфосфатів амонію й октапропіламонієвого поліедричного олігомерного сілсесквіоксана ефективно захищає матеріал від низькокалорійних джерел спалахування і запобігає утворенню крапельного розплаву за рахунок рівномірного нанесення шарів на кожне волокно і створення тісного взаємозв'язку між сусідніми волокнами.

1.1 Класифікація та загальна характеристика текстильних матеріалів

Залежно від складу волокон текстильні матеріали класифікуються на матеріали з натуральних (бавовняних, вовняних та ін.), штучних (віскозних, ацетатних), синтетичних (поліамідних, поліефірних, поліакрилонітрильних, вуглецевих та ін.) і суміші волокон.

У табл. 1.1 наведені основні види волокон текстильних і нетканих матеріалів, застосування яких у громадських будівлях, побуті, техніці та як захисного одягу може викликати необхідність вогнезахисної обробки з метою досягнення пожежної безпеки [38, 80, 81].

Таблиця 1.1

Основні види волокон текстильних і нетканих матеріалів

Призначення текстильного матеріалу	Галузь застосування	Вид волокон, що використовуються
Білизна	Постільна білизна для залізничного транспорту, готелів і т.п.	Лляні, бавовняні, поєднання волокон
Декоративні: драпірування, оббивка меблів, сидінь транспорту, гардини, фіранки, шпалери, килимові покриття	Суспільні будинки і споруди, зали для глядачів, транспорт (залізничний, авіаційний, автомобільний)	Лляні, бавовняні, вовняні, штучні, синтетичні волокна
Спеціальний захисний одяг	Спеціальний одяг металургів, автогонщиків, рятувальників і т.п.	Лляні, бавовняні, вовняні, термостійкі, штучні, синтетичні поєднання волокон
Технічні тканини та неткані матеріали	Тепло- і звукоізоляція у громадських будівлях, на транспорті, тенти, укриття, фільтри і т.п.	Лляні, бавовняні, вовняні, термостійкі, штучні, синтетичні поєднання волокон

Натуральні волокна утворюються із природних полімерів, які формуються у рослинах або на шкірному покриві тварин. Так, волокна бавовни, льону складаються з полімеру целюлози, волокна вовни – з полімеру білка кератину, нитки натурального шовку – з полімерів білка натурального [82–84].

Шовк містить 16 α -амінокислот, з яких головними сомономерами є гліцин ($R = H$), аланін ($R = CH_3$) і серин ($R = CH_2 OH$). У разі нагрівання шовк починає розкладатися вище $250\text{ }^\circ\text{C}$ і обвуглюється. На цю характеристику обвуглення у значній мірі впливає тенденція до дегідратації та зшивання через гідроксильну групу серину [85]. Ступінь обвуглювання може бути збільшений за рахунок застосування фосфоровмісних речовин [87, 88].

Вовняні волокна і тканини знаходять значно більш широке комерційне застосування у таких продуктах, як захисний одяг і оббивка меблів, тобто там, де потрібен високий рівень вогнестійкості. Вовна, хоча вона також містить велику кількість α -амінокислот, деякі з яких є спільними з шовком, однозначно ідентифікується за наявністю сірковмісних α -заступників, з яких цистин ($R = -CH_2-S-S-CH_2-$) становить близько 10 мас. % від всього волокна і забезпечує поперечні зв'язки між сусідніми поліпептидними ланцюгами. Високий вміст сірки (3–4 мас. %) у поєднанні з високим вмістом азоту (15–16 мас. %), присутнього як у ланцюгових, так і у бічних групах, сприяє низькій горючості вовни. Волокно також містить близько 15 мас. % адсорбованої вологи за нормальних атмосферних умов, а значення LOI знаходяться у діапазоні 25-26 об. %. Коли вовна нагрівається, вона спочатку виділяє адсорбовану вологу за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ і вище. Термічна деградація починається за температури вище $200\text{ }^\circ\text{C}$ і відбувається швидко [89]. Гази, що виділяються, включають H_2S через розрив дисульфідних зв'язків за температури вище $230\text{ }^\circ\text{C}$ разом з утворенням вугілля [90–92]. Схильність наявних α -заступників до поперечного

зшивання і дегідратації сприяє розвитку незаймистих летких речовин у поєднанні з утворенням вугілля. Їх спільна дія полягає у тому, щоб забезпечити відносно високу температуру займання 570–600 °С і низьку температуру полум'я близько 680 °С.

Штучні волокна отримують у заводських умовах після вилучення та хімічної обробки природних полімерів. Наприклад: з целюлози отримують віскозне, ацетатне, триацетатне волокна, з білків – казеїнове і зеїнове волокна.

Для отримання синтетичних волокон здійснюють синтез нових, що не існують у природі у готовому вигляді, високомолекулярних сполук із низькомолекулярних речовин. Штучні й синтетичні волокна відносяться до хімічних волокон.

Лавсан (поліетилентерефталат) – представник поліефірів, його отримують реакцією поліконденсації терефталевої кислоти і етиленгліколю. Лавсанові волокна відрізняються високою міцністю, зносостійкістю, світло- та термостійкістю, мають добрі діелектричні властивості, стійкі до лужних та кислотних розчинів. Застосовується лавсан у виробництві волокон і ниток для виготовлення трикотажу і тканин різних типів (тафта, жоржет, креп, піку, твід, атлас, мереживо, тюль, плащові та зонтичні полотна і т.п.).

Капрон $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$ – представник поліамідів. У промисловості його отримують шляхом полімеризації капролактаму. Хоча поліамідні волокна міцніше натурального шовку, трикотаж і тканини, виготовлені з них, значно поступаються за гігієнічними властивостями через недостатню гігроскопічність полімеру.

Текстильні матеріали мають широку сферу застосування: у якості штор, драпірувань, завіс, матеріалів під час виготовлення м'яких меблів, спального приладдя, спеціального захисного одягу і виробів, декоративної обробки різних за функціональним призначенням приміщень. Текстильні матеріали відрізняються за складом, способом виготовлення, структурою й

будовою волокон і ниток, а також щільністю і товщиною полотен, що впливає на вибір способу і засобів вогнезахисту.

Відомо кілька способів отримання волокон і текстильних матеріалів зі зниженою горючістю:

- використання високотермостійких волокноутворювальних органічних полімерів;
- використання неорганічних волокон;
- модифікація волокноутворювального полімеру на стадії його синтезу;
- модифікація волокна на стадії його формування шляхом використання стабілізаторів і сповільнювачів горіння реакційного та адитивного типу;
- поверхнева або об'ємна обробка волокон, тканин або готових виробів.

За останні роки, завдяки розвитку хімії полімерів та створенню нових технологій, були розроблені нові матеріали та тканини із синтетичних волокон різної хімічної природи: поліамідні (поліарамідні), поліефірні, поліакрилонітрильні та ін. У країнах колишнього СНД випускаються фенілон, терлон, арамід, СВМ, далекого зарубіжжя – номекс, кевлар, конекс тощо [38].

Для поліетилену і його багатьох кополімерних варіантів, а також для поліпропілену основні шляхи термічної деградації слідує вихідному механізму розриву ланцюга. На ці реакції лише у незначній мірі впливають відмінності у структурі, але на них впливає наявність домішок. У разі поліпропілену у піролізі переважають первинні розриви ланцюга, зазвичай по вуглець-вуглецевому зв'язку, сусідньому з лабільним третинним атомом водню у періодичній групі $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ [93]. Леткі продукти розкладання поліетилену включають дієни, алкани і алкени. Крім того, вміст водню у продуктах піролізу, вказує на масштаби проблеми займистості з точки зору їх паливоутворювального потенціалу.

Займистість летких речовин додатково підвищується за рахунок великої кількості ненасичених, менш летких паливних фрагментів, які ведуть себе як вторинні джерела палива і далі розкладаються [94]. Таким чином, найбільш ефективними антипіренами для поліолефінів зазвичай є або бромумісні сполуки, що інгібують полум'я у газовій фазі, або спучуються й утворюють напівкокс речовини.

У випадку термічного розкладання лінійного аліфатичного поліаміду (нейлонів) утворюються газоподібні продукти, NH_3 , CO і CO_2 , а також фрагменти з низькою молекулярною масою та їх сполуки розпаду [95–97]. Із простих газів запалюється тільки CO , але леткі речовини, які утворюються з більш дрібних фрагментів полімерного ланцюга, є основними компонентами палива [98–100]. Дослідження піролізу нейлону показали, що продукти містять циклопентанон, його похідні та різні вуглеводні. Термічне розкладання нейлону включає деполімеризацію до його мономеру капролактаму, швидкість якої зростає з температурою [101].

Загальна займистість простих нейлонів визначається їх відносною схильністю до усадки і плавлення далеко від джерела запалювання, а також природою утворення летких речовин. Авторами [73] встановлено, що деякі солі меламіну є особливо перспективними як антипіренові добавки до нейлону.

Термостійкі волокноутворювальні полімери – це високоароматичні сполуки з жорсткими полімерними ланцюгами, мають температури розкладання не нижче $400\text{ }^\circ\text{C}$. Чим нижче вміст аліфатичної частини полімеру, тим нижче відношення водню до вуглецю і, отже, тим нижче займистість будь-якого полімеру. Полімери з ароматичним ланцюгом зазвичай мають відношення $\text{H/C} < 1$ і тому їх здатність генерувати леткі й легкозаймисті частки розкладання за температур нижче $500\text{ }^\circ\text{C}$ є дуже обмеженою і тому вони характеризуються достатньою для текстильних матеріалів вогнестійкістю [86].

Полімерний вогонь підживлюється горючими продуктами піролізу, що виходять з поверхні полімеру через тепло, проведене від полум'я у контакт з поверхнею полімеру, а також випромінюваного полум'ям [102]. Останнє є важливою причиною поширення полум'я, і цей процес моделюється методом конусного калориметра. Кисень, необхідний для підтримки горіння полум'я, дифундує з повітряного середовища. При цьому в вигляді диму у атмосферу виділяється досить велика кількість токсичних часток як у твердій, так і у газоподібній фазах [78]. Леткі частинки, що утворилися, йдуть у полум'я, у той час як більш важкі частинки залишаються для подальшої реакції й можуть у кінцевому підсумку розкладатися, залишаючи напівкокс [78, 103].

З арамідних волокон виготовляють кілька видів різної продукції. Багато переваг притаманні всій групі матеріалів: дивовижна міцність, яка у значній мірі перевищує характеристики міцності сталі; маленька вага; здатність зберігати захисні якості за дуже високих температур. За температури менше 0 °C захисні властивості посилюються; нездатність горіти і плавитися; величезна стійкість до механічного впливу, абсолютна інертність до дії мікробів; здатність зберігати форму весь період експлуатації.

Але арамідні тканини мають і деякі недоліки. У разі намокання у воді їх міцність втрачається, але відновлюється після висихання матеріалу. Окрім того, арамідні тканини з часом старіють, тому для збільшення терміну експлуатації матеріал додатково просочують. Деякі види арамідних матеріалів є чутливими до дії сонця.

Склотканини мають надзвичайно високу хімічну стійкість, тому їх застосовують у хімічній промисловості як фільтри кислот, лугів і хімічно активних газів. Через добру вогнестійкість склотканини застосовують для пошиття одягу пожежних і електрозварників, театральних завіс, драпіровок, килимів і ін.

Серед основних переваг склотканини слід назвати абсолютну безпеку щодо займання, підвищену стійкість до корозійних процесів і дії хімічних агентів, можливість експлуатації у широкому температурному діапазоні (до 550 °С), підвищену зносостійкість і тривалий експлуатаційний період.

Кремнеземна склотканина відрізняється найвищою стійкістю до температурних впливів. У разі тривалого впливу вона витримує до 1000 °С, а при короткочасному – більш високі температури. Також вона є стійкою до впливу вологи і радіоактивного випромінювання.

Базальтові склотканини відрізняються високою термостійкістю. Вони зберігають свої властивості за умов температурних коливань до 700 °С.

Основними вимогами до текстильних матеріалів є:

- перешкоджання горінню і тлінню захисного матеріалу;
- запобігання поширенню полум'я по виробу;
- зниження димоутворення;
- зменшення токсичності продуктів горіння;
- зниження об'єму тепла, що виділяється;
- довгий строк експлуатації;
- легка механічна обробка.

Якщо термін дії вогнезахисної обробки закінчився, тканина повинна бути оброблена повторно для відновлення вогнестійких властивостей.

1.2 Шляхи підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів

Текстильні матеріали відрізняються за складом (з натуральних, штучних, синтетичних та суміші волокон), способом виготовлення, структурою й будовою волокон і ниток, а також щільністю і товщиною полотен, що впливає на вибір способу і засобів вогнезахисту [104,105].

Відомо кілька способів отримання волокон і текстильних матеріалів зі зниженою горючістю [106, 107]:

- використання високотермостійких волокнуутворювальних органічних полімерів;
- використання неорганічних волокон;
- модифікація волокнуутворювального полімеру на стадії його синтезу;
- модифікація волокна на стадії його формування шляхом використання стабілізаторів і сповільнювачів горіння реакційного й адитивного типу;
- поверхнева або об'ємна обробка волокон, тканин або готових виробів з утворенням на їх поверхні важкорозчинних сполук.

Найбільш поширеним способом вогнезахисту є поверхнева обробка або просочення із застосуванням сповільнювачів горіння реакційного або адитивного типу [108]. Засоби вогнезахисту для поверхневої або об'ємної обробки текстильних матеріалів поділяються на дві групи. До першої групи належать вогнезахисні сполуки, що являють собою різні комбінації бури і борної кислоти, діамоній гідрофосфат та інші неорганічні сполуки [109, 110]. Цей клас сполук знаходить застосування для обробки текстильних матеріалів (переважно целюлозних), які не потребують прання. До другої групи належать вогнезахисні речовини, що утворюють на поверхні текстильного матеріалу нерозчинні сполуки, що забезпечують стійкість вогнезахисного ефекту до багаторазового прання. До найбільш часто вживаних у даному випадку сполук відносяться фосфор, фосфоразот- і фосфоргалогенумісні сполуки [111, 112].

Завдяки нанесенню таких покриттів знижується імовірність загоряння текстильних матеріалів від низькокалорійних джерел запалювання, наприклад, палаючих сірників або сигарет [113, 114]. У разі виникнення великих пожеж ці покриття обмежують поширення вогню по поверхні, знижують димоутворення.

Основними вимогами, що висуваються до вогнестійких покриттів по тканинах, є еластичність, висока адгезія до волокон тканини, стійкість до стирання, вогнестійкість, гідрофобність.

Залежно від складу і поверхні волокон тканини підбираються спеціальні просочувальні композиції для забезпечення максимально можливої адгезії покриття по волокнах тканини. Зменшення пожежної небезпеки тканин здійснюється за допомогою поверхневої або об'ємної обробки тканини антипіренами – вогнезахисними засобами на основі інгібіторів.

Різні види інгібіторів у разі нагрівання гальмують хімічні реакції, дозволяючи знизити або повністю виключити можливість загоряння тканини [115]. Інгібітори бувають як гомогенними (на основі йоду, фтору), так і гетерогенними (солі лужних металів). Також є популярним тригідрат оксиду алюмінію, який є продуктом новітніх розробок. Вогнезахисні просочення «Нортекс» позиціонуються як біопірен для різних видів тканин: вовняних (Нортекс-Ш), синтетичних (Нортекс-С), бавовняних (Нортекс-Х) і килимових покриттів (Нортекс-КП). «Негорін-Тканина» і «Негорін-Тканина-С» призначені відповідно для натуральних і синтетичних тканин [38].

Для підвищення вогнезахисної дії широко використовуються фосфоровмісні сполуки і композиції на їх основі. у основному, як носії фосфору у вигляді фосфоній-іона PH_4^+ або фосфіт/фосфат-іонів використовуються складні органічні сполуки, здатні полімеризуватися або схильні до поліконденсації, які у поєднанні з оксипхідними вуглеводнів забезпечують синергетичний ефект вогнезахисту як полімерних, так і текстильних матеріалів [43, 44, 52]. До основних недоліків таких композицій можна віднести гетерофазний склад гібридних композицій, дефіцитність і високу вартість вихідних синтетичних матеріалів, а також виділення у атмосферу канцерогенних і отруйних речовин у разі різкого нагрівання композицій.

Досить ефективними є композиції на основі гелів SiO_2 , отриманих з кремнійорганічних прекурсорів, як чистих, так і модифікованих полікарбонатами, а також містять приєднані карбоксильні групи [116, 117]. У разі використання модифікованих кремнійорганічних сполук у поєднанні з фосфорорганічними компонентами за наявності оксо- або гідроксисполук, вогнезахист тканин є найбільш ефективним [118–120]. Однак, через підвищену складність процесу приготування таких композицій, стабільність їх фізико-хімічних властивостей викликає деякі сумніви.

Створення вогнезахисних просочувальних композицій для захисних костюмів пожежних є актуальним напрямом досліджень. Такі покриття повинні мати високу адгезію до зовнішнього шару захисного костюма, володіти еластичністю, вогнестійкістю і високими фізико-механічними властивостями [53, 54]. Відомо, що просочення зовнішнього шару захисних костюмів розчинами полімерів на основі фторорганічних або силіконових з'єднань підвищує їх водо- і мастилотійкість, проте ці сполуки містять у своєму складі шкідливі речовини, що виділяються при температурі спалаху [121–123]. Кремнеземисті покриття витримують високі температури, не запалюючись і не виділяючи шкідливих речовин, проте не володіють еластичністю, а міцність їх зчеплення з матеріалом основи залежить від величини усадки за умов тривалого нагрівання. Гібридні кремнійорганічні покриття характеризуються високою адгезією до різних поверхонь (металевих, керамічних, скляних і т.д.), однак величина їх усадки під час термообробки залежить від складу покриття.

Вогнестійкі силіконові покриття по костюмах пожежних тонким шаром покривають кожне волокно ниток тканин і тому є еластичними. Рівне суцільне покриття забезпечує захист тканини від дії вогню.

Одним із найбільш актуальних напрямів досліджень є створення еластичних вогне- та абразивостійких покриттів по тканинах, застосовуваних для виготовлення захисних костюмів пожежних [124–126].

Захисний костюм повинен не тільки захищати людину від відкритого вогню, а й забезпечувати її термозахист, тому його виготовляють багатошаровим, причому кожен шар має окремі функції: зовнішній шар – тепловідбивний і вогнестійкий, проміжний – тепло- та гідроізоляційний, внутрішній шар – водонепроникний. у основному технологічні рішення з даного питання стосуються структури захисного костюма, складу і функціональної спрямованості його основних шарів. Такі костюми відрізняються складністю конструкції, тому їх складно і дорого виготовляти. Зовнішній шар (з поліарамідного матеріалу) просочують розчином полімеру на основі фторорганічних або силіконових сполук, наприклад, полімерною композицією «Тефлон» (SIBO A.G., Швейцарія) для надання вогнестійких властивостей. Просочення зовнішнього шару захисного костюма розчином полімеру на основі фторорганічних або силіконових з'єднань забезпечує його захист від загоряння через наявність нафтових і/або мастильних продуктів на поверхні шару [36, 127].

Однак такого роду захист тканини від короткочасного впливу вогню не використовується. Як правило, для костюмів пожежних використовують чисті бавовняні тканини або змішані тканини, що містять до 80 % бавовняного і 20 % поліестерового волокон [128]. Залежно від застосування тканини випускають різної щільності (300–350 г/м²) і використовують або вогнезахисне просочення, або додають до складу ниток тканини вуглецеві волокна, як це робиться на ТОВ ПТО «Талан» (м. Сєверодонецьк).

Звичайні захисні костюми пожежних мають два шари: захисний гідрофобний і знімну теплоізоляційну підкладку [129, 130]. Як правило, верхній шар захисного костюма просочений різними полімерними композиціями, що утворюють термостійкі гідрофобні еластичні плівки, які при контакті з вогнем обвуглюються, але не поширюють горіння. При цьому верхній шар костюма частково виходить з ладу. Це призводить до необхідності розробити просочувальні композиції на основі сполук, які не

горять при контакті з вогнем та при цьому можуть зберігати цілісність покриття. Цим вимогам відповідають кремнеземисті покриття, отримані з гелів полікремнієвої кислоти [46, 47]. Розробка покриттів із золь-гель передісторією передбачає попереднє вивчення основних процесів, які відбуваються під час одержання золів із кремнійорганічних сполук, а також у випадку їх старіння та перетворення на гель.

1.3 Використання антипіренів та вимоги до них

За відомостями [131] антипірени можуть працювати у трьох режимах. Механізм (а) забезпечує ефект теплового бар'єра за рахунок утворення вугілля або інших залишків і / або ефект тепловідведення, у результаті чого тепло або видаляється, або запобігається його повернення до полімеру.

Приклади вогнестійких добавок включають речовини з високою теплою плавлення і / або розкладання і / або дегідратації (наприклад, неорганічні та органічні фосфорумісні агенти, гідроксид алюмінію), а також речовини здатні спучуватися. Прості борати діють шляхом утворення склоподібних поверхневих плівок, які діють як тепловий бар'єр для нижчих шарів [132, 133].

Прикладом механізму (б) є більшість фосфор і азотовмісних антипіренів у целюлозі (наприклад, бавовні) й вовні, а також у комплексах важких металів у вовні. Утворення напівкоксу важче домогтися у звичайних термопластичних волокнах, які не утворюють поперечних зв'язків під час термічного розкладання. Винятком є поліакрилові волокна, у яких є очевидним утворення обвуглювання, яке посилюється за наявності фосфор- і азотовмісних антипіренів, таких як поліфосфати амонію, хоча і з низькою міцністю [131]. Механізм (с) виникає, коли на займання впливають або частки, які порушують хід ланцюгової реакції полум'я, або фізично розбавляють наявні частинки реакції [40, 131]. Перший виникає, коли наявні галогенвмісні антипірени, зазвичай у поєднанні з оксидами

сурми у якості синергістів, і вони особливо корисні у текстильних і ґрунтувальних покриттях [134], а також у акрилових волокнах, які включають вініл або вініліденові сомомери у структурі кополімеру акрилонітрилу; у наш час оксид сурми III також часто використовується у якості синергіста. Фізичне розбавлення полум'я відбувається, коли наявні сповільнювачі горіння, такі як гідратовані, виділяють воду й деякі сповільнювачі сприяють обвуглюванню, а також галогенвмісні сповільнювачі, що розривають ланцюг, такі як $Cl\cdot$ і $Br\cdot$ радикали.

З наведеного вище опису видно, що деякі загальні антипірени діють більш ніж у одному режимі, й це вірно для найбільш ефективних прикладів. Деякі вогнезахисні композиції, крім того, утворюють рідкофазні проміжні сполуки, які змочують поверхні волокна, тим самим діючи як термічний бар'єр і бар'єр для кисню, – добре зарекомендували себе суміші борат/борна кислота, які діють таким же чином, а також сприяють утворенню напівкоксу [135].

Синергетичний ефект фосфору й азоту у вогнестійких добавках для целюлози, особливо бавовни, розглянуто у роботах [136, 137]. Наприклад, добре зарекомендували себе фосфорорганічні і азотовмісні міцні покриття для бавовни на основі тетракіс (гідроксиметил) фосфонію конденсати солі і сечовини (наприклад, Proban®), або похідні N-метиллолдиметилфосфонаміду (Pyrovatex®), вимагають відповідних молярних співвідношень N/P приблизно 2-2,5 і 1,5-2 для оптимальної ефективності дії.

Високий рівень синергізму є важливим, якщо галогенвмісні компоненти вогнезахисних композицій повинні використовуватися повною мірою, коли додавання оксиду сурми III, яка сама по собі практично не сприяє уповільненню горіння, значно підсилює ефект першого [138]. Механізми синергізму у азот- і фосфорумісних антипіренів дуже складні та специфічні для конкретної композиції, наявної на текстильній підкладці. Для текстильних нижніх покриттів використовують

оксид сурми III і бромвмісні органічні молекули, такі як декабромдифенілоксид або гексабромциклододекан [139]. Тим часом промисловість вогнестійких добавок докладає великих зусиль для зниження або хоча б мінімізації будь-яких токсичних або екологічних ризиків шляхом розробки вогнезахисних систем з підвищеною ефективністю, таким чином знижуючи концентрації, необхідні у волокнистому продукті. У разі нагрівання бромвмісний антипірен виділяє радикали HBr і $\text{Br}\cdot$, які впливають на хімію полум'я, видаляючи радикали $\text{R}\cdot$, $\text{CH}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$ і $\text{OH}\cdot$, необхідні для розвитку окисної реакції полум'я, яка споживає паливо ($\text{R}\cdot\text{CH}_3$) і кисень [140, 141].

Роль сурми у ефективності уповільнення займання бромом і хлором вивчалася рядом авторів [141–143], і вважається, що вона пов'язана з утворенням полум'я активних речовин, таких як тригалогеніди сурми (SbBr_3) і оксигалогеніди (SbOCl). Авторами підтверджується важливість SbBr_3 як ефективного сповільнювача у нижніх покриттях на тканині [144]. Ґрунтуючись на цих дослідженнях, більшість композицій текстильних нижніх покриттів оснований на молярному співвідношенні сурми / бромом, рівному 3.

1.4 Золь-гель метод нанесення покриття

В останні роки став активно розвиватися науковий напрям з розробки вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах з використанням золь-гель методу [145]. Сам метод відомий давно, але набув розвитку тільки у 50-х роках минулого століття. Спочатку його використовували для отримання самотвердіючих зв'язуючих компонентів для керамічних виробів, формувальних земель для лиття металів, гідрофобізуючих речовин. Пізніше золь-гель технологія розвивалася у напрямку створення особливо чистих керамічних матеріалів заданого складу, оптичного і кварцового скла, виробів для волоконної оптики, захисних покриттів для автомобільного й віконного скла та інших

застосувань. Ця технологія дозволяє створювати нові матеріали з високим ступенем однорідності на молекулярному рівні та з винятковими фізичними і хімічними властивостями, які у значній мірі відрізняються від властивостей матеріалів, отриманих традиційними шляхами [146, 147].

Золь-гель метод оснований на проведенні реакцій гідролізу і конденсації алкоксидів металів, таких як тетраетоксисилан, тетраметоксисилан, тетраізопропоксид титану та ін., що призводить до утворення цілком неорганічних, органічних сполук або органо-неорганічних гібридів, які знаходять широкі сфери для застосування у якості ультрадисперсних порошків, сорбентів, наповнювачів у композиційних матеріалах з полімерною матрицею, а також вогнестійких композицій [148]. Ці покриття здатні захищати поверхню полімеру, створюючи фізичний бар'єр, який діє як ізолятор, покращуючи вогнестійкі властивості й характеристики горіння оброблених підкладок.

Використання золь-гель процесів для отримання наночастинок діоксиду кремнію для змішування з об'ємними полімерними матрицями добре висвітлено у технічній літературі [149, 150]. У декількох роботах недавно досліджувалася можливість зниження займистості різних полімерів, таких як епоксидні смоли [151–153]; фенольні смоли [154, 155], поліметилметакрилати [156, 157] і поліефіри [158], використовуючи фази кремнезему, отримані у результаті золь-гель процесів. Що стосується текстильних матеріалів, золь-гель підхід зазвичай використовується для створення нових функціональних властивостей, таких як антимікробний захист або захист від УФ-випромінювання [159–161], стійкість барвників [162], супергідрофобність [163] та іммобілізація біомолекул [164].

Незважаючи на те, що цей метод використовується давно, його застосування для уповільнення загоряння текстильних виробів було розпочато зовсім недавно [165]. Цікаві результати наведені у роботах [166–169]. Було показано, що золь-гель процеси можуть призводити до утворення наночастинок діоксиду кремнію, що генеруються *in situ*, або

покриттів з діоксиду кремнію безпосередньо на поліефірних, бавовняних тканинах та їх сумішах у разі використання різних прекурсорів SiO_2 . у роботі [75] досліджено вплив різних співвідношень TEOS / H_2O (1:1, 2:1 і 3:1) на вогнезахист бавовняних тканин. Результати досліджень [170] дозволили підвищити термостійкість і вогнестійкість поліестеру, бавовни та їх сумішей. Було виявлено, що після такої обробки газовиділення у процесі піролізу значно змінюється [171]. Поліпшення теплової стабільності пояснювалося наявністю діоксиду кремнію, який відіграє захисну роль при піролізі тканин [172]. Однак у деяких працях опубліковані суперечливі дані про вплив золь-гель процесу на підвищення вогнестійкості тканин різної природи. Наприклад, у роботі [173] було виявлено, що золь-гель обробка діє вибірково на різні волокна у тканинах: вогнестійкість поліефіру не покращується, а у сумішевих тканинах, що містять 35 мас.% бавовни, встановлено помітне збільшення часу до спалаху (з 14 до 27 с).

Авторами праці [171] вивчено вплив параметрів золь-гель процесу, молярне співвідношення тетраметоксисилан (TMOS) : вода і умови сушіння (температура і час) на вогнестійкість оброблених тканин. Було показано, що конденсація проходить не повністю незалежно від молярного відношення тетраметоксисилан : вода або прийнятих умов сушіння [171]. Випробування конічної калориметрії показали, що кращі характеристики бавовняних тканин досягаються, коли золь-гель процес здійснюється у печі при 80 °C протягом 15 год, використовуючи молярне співвідношення $\text{TMOS} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ і без HCl (каталізатор конденсації). Було виявлено, що час до загоряння збільшується з 18 до 28 с. Автори вважають, що поліпшення, які спостерігаються після золь-гель обробки тканин, пов'язані з утворенням покриття з діоксиду кремнію на бавовняних волокнах, яке діє як захисний бар'єр для тепла і дифузії кисню, перешкоджає горінню бавовни та сприяє карбонізації целюлози. Відзначено, що покриття є стійким до відмивання (1 год при 60 °C у дистильованій воді).

Роль декількох прекурсорів діоксиду кремнію з різними структурними особливостями (наприклад, числом і типом груп, що гідролізуються, наявністю ароматичних кілець) було вивчено з метою підвищення термостійкості й вогнестійкості бавовняних тканин. Було виявлено, що рівень розподілу і дисперсії діоксиду кремнію на тканинах і всередині них залежить від типу використовуваного прекурсорів. Найбільша термічна стабільність була досягнута за наявності прекурсорів, що містять ароматичні кільця; при цьому стійкість до займання і горіння оброблених тканин значно покращилися [174]. у якості альтернативи покриттям на основі діоксиду кремнію (отриманого з тетраетилортосилікату), було показано, що різні оксидні фази, синтезовані з інших прекурсорів, алкоксиди (тетраетилортотитанат, цирконат і ізопропілат алюмінію) також можна наносити на бавовняні тканини з метою підвищення вогнестійкості. Оксиди титану, цирконію й алюмінію помітно збільшують вогнестійкість оброблених тканин, проте їх ефективність була нижче, ніж у кремнезему [175].

Також вивчалася можливість поєднання золь-гель процесів із дією фосфоровмісних антипіренів. Вплив одночасної наявності фосфору і діоксиду кремнію на вогнестійкість і характеристики горіння бавовни було оцінено за допомогою тестів на займистість і кінчної калориметрії, відповідно [172]. З цією метою були використані три різних сполуки фосфору (фосфінат алюмінію, суміш фосфінату алюмінію, поліфосфатів меламіну) і оксидів цинку та бору, а також α -цирконій дигідрофосфат. Встановлено, що високий вміст сполук фосфору (30 і 50 мас. %) збільшує виділення диму. І навпаки, за малого вмісту сполук фосфору (5 і 15 мас. % по відношенню до тетраметоксисилану) виявилось достатньо для значного поліпшення вогнестійкості бавовни за рахунок синергетичного ефекту. В аналогічному дослідженні [167] бавовняні тканини обробляли розчинами на основі кремнію, легованого фосфором, за допомогою золь-гель процесу, з метою одержання вогнестійких властивостей. Було відмічено, що

вогнестійкість таких зразків після 10-кратного промивання не була повністю втрачена. Автори [166] вивчали вплив чистого золь-гель прекурсорю кремнезему, γ -амінопропілтриетоксисилану (APTES) і гібридних золів, що складаються з APTES і діетилфосфіту. Щоб поліпшити ступінь зшивання і забезпечити синергетичний ефект фосфору / азоту на вогнестійкість тонкої плівки з діоксиду кремнію, легованого фтором, була додана смола на основі меламіну. Результати показали істотне поліпшення обвуглювання і вогнестійкості тканин.

Ряд УФ-оброблених органо-неорганічних гібридних матеріалів для покриття, що містять до 20 мас. % кремнезему, був приготований золь-гель методом з тетраетоксисилану, який використовується у якості первинного неорганічного прекурсорю, і мономера діалілфенілфосфіноксиду (DAPPO). Аліфатична уретандіакрилатна смола (Ebecryl 210) використовується у якості джерела органічних компонентів [71]. Крім того, метакрилоксипропіл триметоксисилан (MARTMS) використовувався як у якості вторинного неорганічного джерела, так і у якості силанового сполучного агента для поліпшення сумісності органічної та неорганічної фаз. Дослідження показали, що всі властивості гібридних покриттів ефективно поліпшуються у разі додавання золь-гель прекурсорю і вмісту мономера DAPPO у гібридних системах. Показано, що перетворення подвійного зв'язку у гібридних покриттях відбувається швидше, ніж у матеріалах покриття без діоксиду кремнію. Додавання золь-гелевого прекурсорю і DAPPO у органічну сітку також покращує термоокислювальну стабільність гібридних матеріалів покриття.

1.5 Захист тканин плівками на основі наночастинок

Використання нанотехнологій і наночастинок різних сполук з високою поверхневою енергією вимагає докладного вивчення властивостей нанооксидних частинок у галузі вибухобезпеки і вогнестійкості [176,177]. В роботі було розраховано швидкість осідання

нанометрових часток 15 оксидів, а також їх вплив на молекулярні енергії реакційної системи і був розроблений механізм контакту між радикалами та оксидами. Встановлено, що оксиди, такі як ZrO_2 , можуть з'єднуватися з радикалами і, таким чином, запобігати реакції горіння. Аерозоль з наночастинками ZrO_2 перевершує інші аналоги у якості вибухозахищеного і вогнестійкого агента і, отже, буде відігравати все більш важливу роль у управлінні безпекою.

Відомі праці авторів [178] з дослідження способу отримання наночастинок для нанесення їх у вигляді водних суспензій на волокна тканин, у якості яких були використані поліестер, бавовна і суміші поліефір–бавовна. Аналогічно до золь-гель процесів, що застосовуються для створення екрана з діоксиду кремнію на поверхні волокон, наночастинок можуть бути нанесені на тканину, відіграючи захисну роль для полімеру [179]. Для захисту поліефірного волокна було досліджено вплив гідроталькіту, діоксидів титану, кремнезему і бентоніту [180]. Було також досліджено вплив часу занурення, рН дисперсії наночастинок і попередньої обробки поверхні тканини (холодною кисневою плазмою). Гідроталькіт виявився найбільш перспективним з досліджуваних сполук. Результати, отримані за допомогою конічної калориметрії, показали, що дуже важливо оптимізувати час занурення тканини у суспензію. Вогнестійкість може бути додатково покращена шляхом комбінування різних наночастинок, таких як гідроталькіт і SiO_2 [180].

Авторами [178] встановлено, що попередня плазмова обробка може посилити ефект адсорбованих наночастинок під час горіння, збільшуючи поверхневу щільність глини і посилюючи взаємодію між неорганічними наночастинками і поверхнею поліефірної тканини. Попередня обробка поверхні холодною кисневою плазмою також була поєднана із процесом занурення, щоб збільшити поглинання наночастинок текстильними волокнами. Рівномірний розподіл наночастинок на текстилі було оцінено за допомогою скануючої електронної мікроскопії у поєднанні з

елементним аналізом зразків з попередньою обробкою і без неї. Ці результати узгоджуються з результатами, опублікованими у [180], які продемонстрували, що утворення неорганічного покриття викликає зміни у поведінці бавовни за умов потужного теплового потоку, якщо бавовна попередньо оброблена плазмою і потім функціоналізована глиною або полісілоксаном. При цьому утворюється неорганічне покриття, яке надає знижену займистість обробленим тканинам [181–183]. Було виявлено [184], що наночастинки відіграють захисну роль у термоокисленні бавовни, змінюючи профіль її деградації. Вони також поліпшили термічну стабільність бавовни на повітрі, сприяючи карбонізації та, таким чином, збільшуючи кінцевий залишок за високих температур, сповільнюючи загальну кінетику термоокислення. Дані кінчної калориметрії показали, що кінетика процесу горіння бавовни була змінена обробкою наночастками у порівнянні з кінетикою процесу горіння бавовни. Отримані результати узгоджуються з висновками, зробленими у [185].

Автори роботи [186] оцінювали вплив умов реакції осадження наночастинок SiO_2 на поверхню целюлозних волокон і на адсорбцію вологи гібридним органо-неорганічним покриттям, що утворилося. Осадження наночастинок SiO_2 проводили, використовуючи золь-гель процес, тестуючи чотири пори реакції (2, 12, 18 і 24 години) і три вмісти прекурсорів тетраетилортосилікату (1,9, 4,2 і 8,4 г / г целюлози). Час модифікування і вміст тетраетилортосилікату безпосередньо впливають на кількість кремнезему, нанесеного на поверхню волокна, розподіл наночастинок по діаметру, термічну стабільність і стійкість до адсорбції вологи. Наночастки SiO_2 були прикріплені до поверхні целюлозних волокон і здатні поліпшити термічну стабільність матеріалу, збільшуючи температуру початку розкладу. Вологопоглинальну здатність модифікованого целюлозного волокна було знижено до 50%.

Авторами [187] розроблено нове і ефективне покриття на основі наночасток кремнезему із середнім розміром частинок 150 нм, отриманих з

рисового лушпиння. Наночастки срібла із середнім розміром 14 нм були іммобілізовані на поверхні наночастинок кремнезему, дисперговані у зв'язуючому і нанесені на поверхню текстильного матеріалу. Масове співвідношення наночастинок кремнезему варіювали і досліджували. Фактор захисту від ультрафіолету обробленого текстилю був значно поліпшений, досягаючи більш ніж 6 і 7-кратного збільшення, в порівнянні з текстильним матеріалом, обробленим зв'язуючим компонентом, і необробленим текстилем відповідно. Антибактеріальні властивості оброблених тканин були досліджені й поліпшені, у порівнянні з необробленими. Крім того, були встановлено, що оброблена поверхня тканини набуває досить високої гідрофобності.

Синергетичний ефект колоїдного діоксиду кремнію (SiO_2) у сумішах етиленвінілацетат (EVA) / гідроксид алюмінію (ATH) було вивчено у роботі [188] за допомогою вимірювання кисневого індексу, методом кінчного калориметра і термогравіметричного аналізу. Встановлено, що додавання певної кількості виділеного SiO_2 у зазначеній композиції значно знижувало швидкість тепловиділення під час випробування обробленої тканини.

Синергетичний ефект також встановлено у роботі [189], у якій вивчалася термічна деградація полікарбонат-полідиметилсилоксанового блок-кополімеру / кремнезему. Показано, що блок-кополімер полікарбонат-полідиметилсилоксану з блоком диметилсилоксан збільшує диспергованість нанорозмірного аморфного кремнезему. Додавання невеликої кількості нанорозмірного діоксиду кремнію викликало збільшення вогнестійкості блок-кополімерами полікарбонат-полідиметилсилоксану. Монодисперсний нанорозмірний кремнезем має ефект, який підсилює антипіреновий механізм полікарбонатних тканин.

1.6 Пошарова збірка (LbL) захисного покриття по текстильних матеріалах

Хоча перші відомості про пошарову збірку покриття з'явилися у роботах Р. Айлера [190] і відносяться до 1966 р., «друге народження» цей метод отримав кілька років тому [191–193]. Цей метод був використаний для отримання багатофункціональних плівок і покриттів на їх основі та вивчався з точки зору зміни електропровідності, антибактеріальних властивостей, створення кисневого бар'єру та ін. За даними [194, 195] електростатичне пошарове нанесення покриття (LbL) – це універсальний, екологічно чистий, недорогий і швидкий метод, який забезпечує отримання ультратонких наноструктурованих функціональних покриттів на багатьох типах підкладок будь-яких форм і розмірів, з метою отримання антиабразивних і антимікробних властивостей, вогнезахисного ефекту за рахунок створення захисного бар'єра [196, 197].

Наноструктуровані покриття – це покриття товщиною менше 100 нм. Їх можна використовувати для поліпшення властивостей продукту, таких як абразивна, хімічна і корозійна стійкість, прихований / ПЧ-екрануючий ефект у оборонних програмах, противідблискуючі властивості, зносостійкість і вогнестійкість. Авторами праці [198] проаналізовані питання термодинаміки наноструктури і морфології, капілярної та поверхневої нестабільності. Принципи самозборки можуть бути використані для пояснення спостережень під час нанесення нанопокриттів.

Багатофункціональні тонкі плівки наносяться шляхом почергового занурення [199] або розпилення [200] на підкладку розчинів протилежно заряджених поліелектролітів, які створюють позитивно і негативно заряджені шари на поверхні підкладки. у роботі [201] наведено результати досліджень покриття, отриманого методом пошарового нанесення діоксиду кремнію, покритого колоїдним оксидом алюмінію (позитивний поверхневий заряд) і діоксид у кремнію (негативний поверхневий заряд) на поліестерову тканину з метою зниження її займистості.

Скануюча електронна мікроскопія дозволила встановити зміну морфології поверхні оброблених тканин зі збільшенням товщини покриття у залежності від створених подвійних шарів [120]. Було виявлено, що на займистість і горючі властивості тканин у значній мірі впливає морфологія покриття і його фізична стабільність під час випробувань. Покриття покращують вогнестійкість тканини і виключають капання розплаву, що є однією з найбільш серйозних проблем з ПЕТ. Однак технологія видається занадто складною і трудомісткою: необхідно наносити для надійного захисту 5–10 бішарів, що викликає деякі сумніви із приводу технологічності цього процесу.

1.7. Вогнестійкі текстильні матеріали для захисних костюмів

Захист людини від різних негативних факторів є першочерговим завданням, і у цій сфері технічний текстиль займає особливе місце [37, 38, 201].

Для виготовлення спеціального одягу повинні використовуватися матеріали і тканини, які мають цілий комплекс захисних властивостей від впливу наступних вражаючих факторів [202, 203]:

- лазер-іонізуючого опромінення (зварювання) і бризок розплавленого металу [42];
- підвищеної температури протягом тривалого часу [48];
- високих температур робочих середовищ і поверхонь, навколишнього повітря, несподіваного займання [39, 41, 204].

В Україні для створення захисного одягу в основному використовуються натуральні волокна, захисні ефекти яких визначаються вагою і спеціальним просоченням, та спеціальні синтетичні волокна і нитки з підвищеними факторами захисту, які переробляються або у чистому вигляді, або у суміші з іншими, у тому числі натуральними волокнами і нитками [205, 206].

Останнім часом за кордоном для захисного одягу найчастіше використовуються вогнестійкі волокна торгових марок Номекс (Nomex), Кевлар (Kevlar), Кермель (Kermel). Одяг з них має постійний вогнезахист у процесі експлуатації, добру стійкість до різних хімічних реагентів, помірне виділення токсичних газів у полум'я. Такий одяг є легким і комфортним і має великий термін служби [36, 207].

Відома міжнародна фірма «Klopman International» застосовує у нових розробках спеціального вогнезахисного одягу бавовняні тканини FlameSafe з добавкою негорючого волокна Kermel у кількості 30 % у поєднанні з вогнезахисним просоченням Proban (Пробан).

Тканини торгової марки Multi Pro володіють вогнезахисними властивостями у поєднанні з антистатичними, оливо-, водо-відштовхувальними, кислото-лугозахисними властивостями і захистом від електричної дуги [208–210].

Відома європейська компанія «Carrington Career & Workwear Ltd» (Англія) створює вогнезахисні групи тканин також за технологією Proban. Одна з розробок фірми – це тканина, до складу якої входять бавовняне і новітні волокна Protex (Kanecaron, Японія), що володіють вогнестійкістю. Ці волокна під впливом вогню обвуглюються, а не плавляться, і не утворюють крапельок, що відбувається зі звичайним синтетичним волокном [211].

Новітньою розробкою компанії Carrington Career & Workwear Ltd в галузі вогне- та термостійких матеріалів є тканини марки Thermoshield для захисту від великих потоків теплового випромінювання, від іскор металів.

Thermoshield виготовлена зі змішаної пряжі (70 % Panox, 30 % Kevlar), має поверхневу щільність 260–300 г/м², застосовується для спеціальних накладок. При цьому основа костюма складається з 100 % бавовни із просоченням Proban [212]. Костюм з такої тканини призначений для високого рівня захисту від теплових потоків, а також від іскор розплавленого металу і є заміною суконного костюма з накладками з

азбесту. Алюмінізоване під вакуумом покриття екранує теплове випромінювання [213–215]. Під час виготовлення костюмів застосовуються світловідбивні вогнестійкі матеріали Retrolux.

Тканина Flameshield виготовлена з 100 %-ї бавовни сатиновим переплетенням з вогнезахисними властивостями за технологією Proban. Вогнезахисна обробка зберігається на первинному рівні навіть після 50 прань і хімічних чищень, а також у разі тривалого зберігання протягом 10 років. Тканина використовується для пошиття костюма зварника [216]. Посилений костюм зварника, виготовлений з вогнезахисної тканини Flameshield з накладками з термостійкої тканини Thermoshield-P, має, за даними фірми, кисневий індекс $KI = 55\%$ і відповідає вимогам спеціального одягу для зварника-різьбяра металу, для робітників кольорової та чорної металургії.

Фірма «Ten Cate Protect» (Нідерланди) виготовляє вогнезахисні тканини на основі арамідного волокна Nomex. Асортимент вогнезахисних тканин розроблений з трьома ступенями захисту (I, II, III), який досягається завдяки застосуванню арамідних волокон зі зниженою матеріаломісткістю ($180\text{--}205\text{ г/м}^2$), для забезпечення комфортності під час експлуатації у сировинний склад вводять антистатичні компоненти [38].

Однією з найважливіших проблем виробництва хімічних волокон є створення волокон і ниток, які застосовуються для виготовлення матеріалів, використовуваних у екстремальних умовах і, перш за все, за високих механічних навантажень і підвищеної температури. Такі матеріали визначають розвиток багатьох напрямів сучасної техніки (вироби авіаційної, космічної та електропромисловості, захисний протибалістичний і негорючий спецодяг та ін.).

У процесі формування хімічних волокон (при витягуванні) відбувається формування їх структури. При цьому за рахунок упорядкованого розташування окремих ділянок макромолекул виникають елементи кристалічної високовпорядкованої структури (кристалітів),

відбувається їх орієнтація паралельно осі волокна, а також орієнтація проміжних ділянок макромолекул, що утворюють аморфну (менш упорядковану) фазу. Міцність хімічних волокон і ниток визначається, перш за все, ступенем досконалості їх структури (співвідношенням кристалічної й аморфної фази, ступенем орієнтації макромолекул та їх агрегатів уздовж осі волокна і т.п.). Ці показники, у свою чергу, залежать не тільки від умов отримання волокна (формування, витягування), але і від особливостей хімічної будови полімеру. Домогтися високої кристалічності і ступеня орієнтації, що забезпечують підвищення міцності й, відповідно, можливості використання волокна у виробі, до міцності яких висуваються особливо жорсткі вимоги, можна, застосовуючи для отримання волокна жорстко ланцюгових полімерів.

Жорсткість (гнучкість) полімерного ланцюга – характеристика здатності до зміни форми (конформації) ланцюга під впливом тепла і зовнішніх зусиль у результаті внутрішнього обертання окремих частин макромолекули одна відносно одної. До цієї групи належать, зокрема, полімери, що містять у основному ланцюгу ароматичні угруповання. За міцністю високоміцні синтетичні волокна перевершують більшість волокон чисто текстильного призначення у кілька (а іноді і у десятки) разів [38].

У роботах [212, 217] подано новітню літературу з текстилю для індивідуального теплового захисту. Основна увага приділяється споживачам у окремих галузях промисловості, включаючи енергетику (нафта і газ), електричну та інші галузі, а також лісове пожежогасіння. Розглянуто важливі питання захисту робітників у кожному секторі, а також можливі компроміси між тепловим захистом і тепловим комфортом. Огляд включає розробки у області захисних текстильних матеріалів та питання експлуатаційної придатності, включаючи довговічність і технічне обслуговування. Представлені питання майбутнього розвитку технічного текстилю для індивідуального теплового захисту.

У роботі [83] вивчалася вогнестійкість аерогелю з целюлозних нанофібрил (CNF). Показано, що він легко запалюється, його механічна міцність є дуже низькою, що несприятливо через проблеми безпеки, і є нецелюлозним при використанні у якості теплоізоляційного матеріалу. У роботі використовували N-метилдидиметилфосфонопропіонамід (MDPA) і 1,2,3,4-бутантетракарбовову кислоту (BTCA) у якості добавок для отримання легких вогнестійких аерогелів, подібних до губки, за допомогою екологічно чистої ліофілізації і методів зшивання. Вказується, що аерогель CNF / BTCA / MDPА мав кращу вогнестійкість, чудову само згасаючу поведінку і значно збільшений залишок вугілля (на 268 %) у порівнянні з чистим аерогелем CNF. При цьому пружність зразка аерогелю значно покращилася, оскільки гнучкість дещо знизилася. Крім того, зразки аерогелю все ще володіли чудовими теплоізоляційними властивостями за умов теплопровідності всього лише 0,03 Вт/(мК). Поєднання цих характеристик робить аерогель на основі CNF перспективною речовиною для цілей теплоізоляції (наприклад, вогнезахисний одяг або вдосконалені елементи скафандра) у майбутньому [217].

У роботі [212] пропонується класифікувати тканини, що застосовуються з метою створення одягу для цілей виживання, на дві групи, перша з яких призначена для короткострокового захисту від екстремальних зовнішніх умов, наприклад, що виникають під час нещасних випадків, або від прямих тілесних ушкоджень, у тому числі від балістичних або ножових уражень. У другій групі захист повинен бути забезпечений на більш тривалий період, тому у якості прикладів можна привести промисловий і медичний захисний одяг, а також костюми пожежних-рятувальників. Показано, що поряд зі складом тканин, використовуваних для захисних костюмів, важливу роль відіграють основні принципи конструкції тканини та дизайну одягу, які оптимізують рівень захисту, з одного боку, в поєднанні з потребою у максимальному комфорті й мінімізацією часто пов'язаного з цим стресу користувача.

Теплозахисний одяг зазвичай виготовляється у три етапи [218]: (1) формування волокон, (2) формування тканини і (3) формування одягу. Авторами було розглянуто процес виробництва і властивості хімічно модифікованих, вогнестійких (натуральних і синтетичних) і за своєю природою вогнестійких (наприклад, арамідних, поліамідних) волокон. За допомогою цих волокон узагальнюється розробка різних тканин із високими експлуатаційними характеристиками для теплового захисного одягу. Стосовно зазначених тканин також виділяється технологія виготовлення термозахисного одягу.

Розплавлений метал, будь то великі бризки у ливарному виробництві або дрібні гарячі частинки під час проведення зварюваних робіт, становить небезпеку для робітників. У разі виникнення великих бризок розплавленого металу робочі зазнають значних травмувань. Для більшості видів зварюваних робіт вплив невеликих бризок металу є звичайним явищем. Вимоги та методи випробувань для захисного одягу опубліковані у роботі [219] для кожного типу впливу. Вважають, що необхідні індивідуальні текстильні рішення для захисту від різних видів впливу розплавленого металу. Визначальними факторами є температура, щільність металу, розмір крапель бризок і реакційна здатність поверхні краплі. У наш час існує тенденція до розроблення тканин із сумішею волокон, що містять вогнестійкі натуральні волокна і вогнестійкі синтетичні волокна, з використанням кращих властивостей різних волокон.

1.8 Вогнезахист бавовняних тканин

У технічній літературі широко висвітлено питання підвищення вогнестійкості й оливоустійкості різних текстильних матеріалів [220, 221]. Переважна частина публікацій присвячена синтезу комплексних композицій, що дозволяють прищепити на волокна ниток тканин складні структури [222, 223], що забезпечують досягнення необхідних

властивостей. Для цього необхідно оцінити ефективність дії не тільки типу антипіренів, але і ступінь їх негативного впливу на навколишнє середовище.

У роботі [224] наведено історію розвитку вогнезахисних композицій для бавовни і вогнестійкої обробки бавовняних тканин, але особливу увагу приділено поточному стану вогнестійкості бавовни: обговорюються хімічний склад, застосування та характеристики всього спектра антипіренів для бавовни, включаючи недовговічні й напівстійкі антипірени, традиційні та новітні міцні антипірени на основі фосфору і вогнестійкі покриття [225–227]. Також обговорюється вогнестійка обробка бавовняного флісу. Проведений огляд дозволив дослідникам сформулювати основні завдання, що стоять перед галуззю:

- 1) подальше поліпшення характеристик і зниження негативного впливу на навколишнє середовище існуючих антипіренів;
- 2) пошук більш екологічних альтернативних антипіренів у конденсованій фазі;
- 3) пошук замінників галогенованих антипіренів для захисного покриття;
- 4) розробка технології антипірену для бавовняних сумішей.

Необхідність поліпшити не тільки вогнезахисні властивості тканини, а й її гідрофобність веде до поділу процесу модифікування на кілька стадій [228, 229]. Отримана плівка полімеризованого мономера фосфору, утворена на поверхні бавовни, забезпечила більш високий вихід напівкоксу і нижчу температуру розкладання, ніж необроблена бавовняна тканина. Під час випробувань на займистість оброблені бавовняні тканини не запалали і пройшли випробування із залишковим напівкоksom довжиною 1 см. Міцність обробленої бавовняної тканини досліджували шляхом багаторазового прання у домашніх умовах.

Модифікація бавовняної тканини [230] здійснювалася за допомогою хімічно індукованої прищепленої кополімеризації бінарної суміші

акрилонітрилу (AN) і 4-вінілпіридину (4-VP) з використанням нітрату церію-амонію (CAN) у якості ініціатора.

Було показано, що модифікована тканина демонструє чудові антибактеріальні й вогнезахисні властивості з поліпшеними фізико-хімічними властивостями, за винятком механічних властивостей [231,232].

Використання чистої акрилової смоли для просочення тканини призводить до погіршення її вогнестійкості [233]. Комбінація акрилової сполучної смоли і поліфосфатів амонію дещо підвищувала вогнезахисні властивості просоченої тканини за рахунок спучування при дії відкритого полум'я.

Отримані результати довели перспективність використання хімічної модифікації для створення мережевих структур на поверхні волокон тканин. Так, наприклад, у роботі [234] наведено результати модифікування бавовняних тканин композиціями на основі пентаерітролфосфатно-сечовинної солі (PEPAS), 2-(4-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-іламіно) фенілсульфоніл) етилсульфат натрію (CUPA) і нано-SiO₂. Розроблено сповільнювач бавовняних тканин за допомогою технологій хімічної модифікації й нанорозкладання. Непросочену бавовняну тканину витримували у розчині за умов певного температурного режиму. Оброблену тканину переносили у реактор високого тиску, що містив водний розчин силікату натрію, і виконували гідротермальне осадження. PEPAS, CUPA і нано-SiO₂ можуть реагувати один з одним і надовго утримувати протипожежні компоненти у бавовняній тканині. Було доведено, що композиція на основі PEPAS, CUPA і нано-SiO₂ утворює складну внутрішню сітчасту структуру, здатну утворювати суцільний вуглецевий шар у процесі випробувань у відкритому вогні. У випробуваннях на вертикальну займистість зразки були важкозаймистими, володіли чудовою самозгасаючою здатністю і не демонстрували залишкового горіння і залишкового тління після видалення джерела вогню, в той час як немодифіковані зразки тканини згоріли повністю.

Значне підвищення вогнестійкості тканин, без сумніву, відкриває широкі перспективи для подальшого застосування цього методу у виробництві бавовняних тканин, проте серйозним недоліком є досить складна технологія модифікації, відхилення від технологічного процесу на кожній стадії якої будуть помітно знижувати очікувані властивості модифікованих тканин.

Для підвищення вогнестійкості тканин часто використовуються композиції, що містять епоксидні структури. Наприклад, у роботі [235] наведені дослідження тканин, просочених композицією на основі тригліциділового ефіру ізоціанурової кислоти, модифікованого епоксидами і сіланом (SM-IATE). Нові епоксидні нанокompозити, що містять кремній, азот і фосфор, були успішно виготовлені золь-гель методом для підвищення термостійкості й вогнестійкості. Епоксидну смолу модифікували сполучним агентом для уможливлення більшої сумісності органічної та неорганічної фаз і формування мережевої структури. Отримані структури гібридів є аморфними, мають добру термічну стабільність, властивість до самозатухання, виділяють менше токсичних газів, ніж чиста епоксидна смола. Крім того, гібриди є прозорими і можуть використовуватися у захисних покриттях.

Автори роботи [236] запропонували прищеплювати на бавовняну тканину методом радикальної полімеризації новий фосфор, азот і сірковмісний мономер (диетил(акрилоїлокси)етилтіофосфорамідат), який був синтезований у двостадійній реакції.

Для проведення процесу полімеризації й щеплення на бавовняну тканину використовували бензил-N, N-диетилтіокарбамат як ініціатор. Мономер, його прекурсор, ініціатор і полімер були попередньо вивчені спектроскопічними методами. Вогнестійкі властивості модифікованої бавовняної тканини були вивчені за допомогою ручного тестера займистості Shirley, у результаті чого було виявлено, що вбудовування

фосфору й азоту у структуру сірковмісного мономера надає синергетичний ефект у доданні тканині вогнестійкості.

Наноцелюлоза – це стійкий, поновлюваний і екологічно чистий наноматеріал із необхідними властивостями, такими як висока міцність, низька щільність, висока питома поверхня тощо [237]. Поверхня наноцелюлози складається з великої кількості гідроксильних груп, що сприяє широкому спектру хімічного складу поверхні й може бути адаптована для конкретного використання. Ці властивості наноцелюлози припускають величезний потенціал для різного інженерного використання. В наші дні інноваційні аерогелі з наноцелюлози привернули до себе пильну увагу наукового співтовариства через їх відновлюваність, добрі механічні властивості, низьку щільність, високу пористість, природне біорозкладання й екологічність. Ці привабливі властивості полегшують використання аерогелів наноцелюлози у різних екологічних та інженерних сферах використання. У статті [237] розглядаються недавні спроби застосування аерогелів наноцелюлози в якості ефективних матеріалів для очищення води, фільтрації повітря, вогнестійкості, поглинання оливи і т.д.

Автори праць [238–241] представили огляд робіт із синтезу полієфірів – перспективних сполук для створення захисних покриттів по волокнах целюлози. Відзначено, що поверхня волокна і способи синтезу полієфірів є найбільш важливими моментами у процесі створення захисного покриття по целюлозі на їх основі. При цьому необхідно приділити увагу правильному вибору методу хіміко-ферментативної полімеризації, з точки зору відтворюваності результатів.

Вогнестійкість натурального волокна, що не містить галогенів, є постійною проблемою через добре відому погану розчинність фосфазену у воді. Авторами роботи [242] отримано нове похідне циклотрифосфазену (MCP) – етерифіковані гексаметилломеламін (HMMM) і гексахлорциклотрифосфазен (HCCP) по одній реакції. Він був охарактеризований за допомогою ядерного магнітного резонансу і скануючої електронної

мікроскопії, кисневого індексу (LOI) і випробування у вертикальному полум'ї. МСР має добру розчинність у воді, а термореактивний МСР має компакту структуру, яка може розширюватися у кілька разів після спалювання. Ватяну марлю замочували у шести різних концентраціях водних розчинів МСР (0 мас. %, 5 мас. %, 10 мас. %, 15 мас. %, 20 мас. % і 25 мас. % відповідно) для отримання вогнетривкої тканини. Тканина, просочена 20 мас. % розчином МСР, мала більш високий вихід вугілля і LOI. Оброблена тканина після випробувань не демонструвала залишкового горіння і тління, а час, необхідний для повного прогорання, значно зростав [242].

Дослідники у роботі [243] здійснили пошуки оптимальних фосфорорганічних сполук для захисту бавовняних тканин. Новий, фосфорорганічний антипірен (ФР) з гідрокси-функціональністю, 2,2-дигідроксиметипропан-1,3-діолілібіс(фенілфосфонат водню) (DHDBP) був синтезований і охарактеризований за допомогою інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR), ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, ³¹P-ЯМР і елементного аналізу. Суміші поліетилентерефталат (PET) / бавовна (70/30) обробляли за допомогою DHDBP, лимонної кислоти і каталізатора, після чого досліджували вогнестійкість, довговічність і характеристики термічного розкладання (кисневий індекс, тест на вертикальне горіння).

Як добавки, що підвищують вогнезахисні властивості покриттів, часто використовують оксиди металів нанодисперсного рівня. у роботі [244] як співкаталізатор у складі вогнестійкої композиції N-метилолдиметилфосфонопропіонаміду (Pyrovatex CP New, FR), смоли меламіну були використані діоксид титану (TiO₂) або нанотитану (nano-TiO₂), зшиваючий агент і фосфорна кислота для підвищення ефективності вогнезахисту бавовняних тканин і мінімізації побічних ефектів обробки. Під час випробувань оброблених бавовняних тканин полум'я гасне відразу після видалення джерела займання без поширення полум'я. Встановлено помітний вплив фосфорної кислоти на займистість тканин, оброблених

композицією на основі Pyrovatex і зшиваючого агента. Додавання наночасток TiO_2 забезпечувало зниження швидкості поширення полум'я. Методами термічного аналізу та інфрачервоної спектроскопії встановлено фосфорилірування целюлози. Однак зафіксовано зниження міцності обробленої тканини і погіршення її зовнішнього вигляду.

Беручи до уваги, що практично всі органічні сполуки фосфору й азоту є отруйними, принципово важливим є пошук нешкідливих з'єднань [245–247], придатних для підвищення вогнестійкості просочених тканин. Новий вид екологічно чистої вогнезахисної композиції [248] на основі фосфорно-азотного білка з курячого пера був успішно синтезований із протеїном курячого пера, мелаїном, пірофосфатом натрію і гліоксалем. Його структуру було охарактеризовано за допомогою інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням, а поведінка при нагріванні – з допомогою термогравіметрії. Досліджували вплив борвмісних добавок (бури і борної кислоти) у вогнезахисну суміш на основі білка курячого пера на вогнезахисні характеристики ткані бавовняної тканини (вертикальну займистість і кисневий індекс). Встановлено, що вогнестійкість бавовняної тканини, обробленої антипіреном на основі білка курячого пера у поєднанні з бурою і борною кислотою, зростала, а комбінація антипіренів на основі білка курячого пера і бури та борної кислоти сприяє утворенню однорідного і компактного шару напівкоксу, який спучується, й їх поєднання надає синергетичний ефект у підвищенні вогнестійкості обробленої бавовняної тканини.

Перспективність використання золь-гель процесу в разі отримання захисних покриттів на волокнах целюлози вивчалась у роботі [249]. Золь-гель обробка була проведена на бавовняних тканинах, щоб сприяти формуванню поверхневого ізолюючого бар'єра з діоксиду кремнію, здатного підвищити їх термоокислювальну стабільність і вогнестійкість. Зокрема було ретельно вивчено роль кількох прекурсорів діоксиду кремнію, які розрізняються за своєю структурою (кількість і тип груп, які

здатні гідролізуватися, наявність ароматичних кілець). Було виявлено, що рівень розподілу і дисперсії діоксиду кремнію на тканинах і всередині них залежить від типу використовуваного прекурсору, що виявлено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та елементного аналізу. За даними термогравіметричного аналізу всі прекурсори сприяли утворенню напівкоксу на повітрі при температурі нижче 360 °С: зокрема найвища термічна стабільність була досягнута за наявності прекурсорів, що містять ароматичні кільця.

Результати, наведені у роботі [249], узгоджуються з висновками, сформульованими у праці [250]: тип прекурсору впливає не тільки на фазовий склад одержуваного захисного покриття, але і на його властивості. Бавовну піддавали золь-гель обробці з використанням декількох прекурсорів: алкоксидів металів (а саме, тетраетилортосилікату, тетраетилортотитанату, тетраетилортоцирконату і ізопропілату алюмінію), щоб отримати неорганічні фази, здатні поліпшити термічну стабільність і вогнестійкість тканини без зміни її механічних властивостей. Після золь-гель обробки поверхня волокна/тканини була морфологічно модифікована: для всіх досліджених систем спостерігалася однорідна і щільна плівка, що розташована у проміжках між волокнами (основа і качок) і частково покриває їх стінки. Ці покриття виявилися відповідальними за загальне поліпшення термічної й вогнестійкості тканин, зберігаючи, у той же час, вихідні механічні властивості чистої бавовни з точки зору міцності на розрив і деформації. Крім того, такі неорганічні покриття значно підвищують стійкість бавовни до стирання. Вважають, що міцність тканини можна зберегти, якщо не допустити набухання целюлозних волокон.

Відома досить велика кількість силоксанових сполук, що використовуються як прекурсори у разі отримання захисних покриттів золь-гель методом. Наприклад, нове фосфоровмісне силоксанове з'єднання, 2,2-диметил-1,3-пропандіол-(3'-триетоксисиланопропіл)

фосфорамідат (DPTR), було синтезовано і застосовано для одержання вогнетривких бавовняних тканин золь-гель методом [251]. Будову DPTR охарактеризовано сучасними методами фізико-хімічного аналізу. Після нанесення покриття DPTR значення кисневого індексу бавовняних тканин збільшилося до 30,1 %. Покриття забезпечує зменшення загального тепловиділення, підвищення ступеня обвуглювання. У процесі випробувань на вертикальну займистість бавовняні тканини з покриттям DPTR не показали залишкового полум'я і післясвітіння за довжини напівкоксу менше 15 см. Аналіз летких продуктів піролізу показав, що захист бавовняних тканин, покритих DPTR, відбувається за конденсаційним і газофазним вогнезахисними механізмами.

Авторами праці [252] отримані золь-гель методом чисті й леговані фосфором фази діоксиду кремнію, які були досліджені з метою оцінки підвищення термо- і вогнестійкості бавовняних тканин. Встановлено, що на горіння целюлозних субстратів може сильно вплинути наявність захисного покриття з діоксиду кремнію, багатого фосфором. Були досліджені характеристики покриттів на основі чистого діоксиду кремнію та діоксиду кремнію, легованого фосфором, і порівняні за допомогою термогравіметрії та випробувань на горіння (зокрема стійкість до теплового потоку випромінювання і впливу полум'я). Результати показали, що термічна і термоокислювальна стабільність бавовни, а також її стійкість до світлового теплового потоку 35 кВт/м^2 були покращені нанесеним покриттям незалежно від наявності фосфору. Однак найкращі результати були досягнуті у разі використання спільного ефекту теплового екранування (яке забезпечується фазою діоксиду кремнію) і обвуглювання (як наслідок наявності джерела фосфорної кислоти у прекурсорі алкоксисилану). З іншого боку, тільки покриття з чистого діоксиду кремнію, незважаючи на дуже невелику кількість добавок, довели, що вони захищають бавовну від впливу полум'я метану протягом 5 с, сприяючи утворенню термічно стабільного залишку [252].

Можливість синергетичного впливу на підвищення вогнестійкості просочених текстильних матеріалів вивчена у роботі [253]. Хоча добавки, що містять структури фосфору і/або азоту, використовувалися для додавання вогнестійкості целюлозним субстратам, кількісна оцінка їх синергетичного рівня не була повністю розглянута. Більш детально концепція «синергетичної ефективності» була застосована до бавовняних тканин, оброблених покриттям на основі діоксиду кремнію, легованого фосфором і додатково легованого біфосфонатом, меламіном або сечовиною. Результати тестування горючості й конусний калориметр показали, що тільки фосфор у вигляді біс фосфонатів може сприяти певному синергізму з оксидними фазами, отриманими з гелевого покриття, з точки зору вуглецевого залишку, швидкості тепловиділення і загального часу горіння.

Необхідність поліпшити не тільки вогнезахисні властивості тканини, а й її гідрофобність приводять до поділу процесу модифікування на кілька стадій та їх оптимізації [254]. Зазвичай використовують поетапну зміну, як це запропоновано у роботі [255]: для підвищення вогнестійкості дослідниками використано двоетапний процес модифікації бавовняних тканин. На першому етапі гуанідінкарбонат і/або дигідрофосфат амонію були іммобілізовані у амінопропілтриетоксисилані з використанням золь-гель процесу, а на другій стадії модифіковані тканини були просякнуті гідрофобізуючою композицією (на основі фторфункціонального силану або полісилоксану) методом просочування. у результаті проведеного модифікування були отримані багатофункціональні тканини зі значно зниженою займистістю, підвищеною термостійкістю і високою гідрофобністю.

Досить простий спосіб виготовлення бавовняної тканини з супергідрофобністю і вогнестійкістю описаний у роботі [256], у якій було виконано комплексне нанесення наночастинок кремнезему з амінофункціональними групами на бавовняну тканину з епоксидною функціональністю і нанесення наночастинок ZnO. Бавовну було

функціоналізовано епоксидною смолою і карбоксилем за допомогою її щеплення з наноемульсією, що складається із суміші гліциділметакрилату (GMA) і акрилової кислоти (AA), і потім обробляли для функціональної обробки звичайним методом сухого затвердіння. Оброблені тканини показали добрі водовідштовхувальні властивості й відмінні вогнестійкі властивості, що визначаються стандартними методами випробувань. Для отримання амінірованого діоксиду кремнію і наночасток ZnO був використаний золь-гель метод.

Важливою проблемою є димопридушення у випадку загоряння тканини. Авторами [257] запропоновано вирішувати цю проблему шляхом синтезу оксидних фаз, здатних знижувати виділення диму при піролізі тканини. Золь-гель процес був застосований для захисту поверхні волокон бавовняних тканин кремнеземною плівкою, здатною поліпшити їх термоокислювальну стійкість і поведінку під час горіння під дією теплового потоку конусного калориметра. З цією метою тетраметоксисилан – неорганічний попередник фази кремнезему – використовували один або у поєднанні з компонентами, які мають або властивості щодо придушення диму (наприклад, оксид цинку, дигідрат ацетату цинку і борат цинку), або добре відомі вогнезахисні властивості (такі як октагидратпентаборат амонію, фосфат бору, поліфосфат амонію і 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид). Додатково досліджено вплив сульфату барію на зміну вогнестійкості тканини під час випробувань і рівень димовидалення. Конічна калориметрія виявилася відповідним методом для оцінки займистості й утворення диму оброблених тканин (особливо коли мова йде про загальне виділення диму, швидкість утворення диму і вихід CO і CO₂). Склад і морфологія нанесених покриттів, оцінені за допомогою скануючої електронної мікроскопії, впливають на характеристики горіння, а також на їх термічну і термоокислювальну стабільність.

Використання золь-гель методу дозволяє також вирішити проблему отримання супергідрофобності тканини для запобігання її забрудненню мастилами і різними похідними та забезпечення її самоочищення.

Автори роботи [258] запропонували простий і одноетапний метод нанесення супергідрофобного покриття на бавовняну тканину. Покриття було приготовлено з використанням силан-трихлор (октадецил) силану і (пентафлуорофеніл) триетоксисилану методом занурення у розчин. Змочуваність, топографія поверхні й хімічний склад бавовняної тканини до і після обробки були охарактеризовані шляхом вимірювання кута змочування, скануючого електронного мікроскопа і енергодисперсійного рентгенівського спектра відповідно. Крім того, функціональні групи, наявні у покритті, аналізували за допомогою інфрачервоної Фур'є спектроскопії. Хімічна стабільність зразка з покриттям була оцінена шляхом занурення зразка у розчини з різним рН і у різні розчинники, що показало чудову хімічну стабільність покриття. Обробка ультразвуком з водою, миючим засобом і петролейним ефіром, а також випробування на удар водяним струменем показало механічну стабільність покриття. Отримане покриття продемонструвало стійкість до утворення масляних плям і УФ-випромінювання. Крім того, бавовняна тканина з покриттям демонструє чудові властивості самоочищення і відділення оливи від води, що робить її придатною для промислового застосування [258].

Авторами [259] запропоновано композицію гібридного діоксиду кремнію, легovanого фосфором, отриману золь-гель методом. З цією метою диетилфосфатоетилтриетоксисилан був використаний у якості функціонального алкоксисилану фосфату у багатоступінчастому процесі, що складається з послідовних осаджень для отримання структур з різною кількістю шарів (а саме, з 1, 3 або 6 шарів). Роль таких структур була ретельно досліджена і співвіднесена з кінцевими властивостями оброблених тканин. ІК-Фур'є спектроскопія використовувалася для оцінки утворення каркаса діоксиду кремнію на поверхні бавовни і для оцінки

взаємодій між целюлозними волокнами та легованою плівкою. Доведено, що золь-гель обробка відіграє захисну роль у руйнуванні бавовняних волокон, перешкоджаючи утворенню летких речовин, які сприяють подальшому розкладанню, і сприяючи утворенню напівкоксу [259].

Перспективність використання золь-гель обробки показано також і у роботі [249]: вона була застосована для бавовняних тканин, щоб сприяти утворенню поверхневого ізолюючого бар'єра з діоксиду кремнію, здатного підвищити їх термоокислювальну стабільність і вогнестійкість. Авторами досліджено роль кількох прекурсорів діоксиду кремнію, які розрізняються за своєю структурою (кількістю і типом гідролізованих груп, наявністю ароматичних кілець). Було виявлено, що рівень розподілу і дисперсії діоксиду кремнію на тканинах і всередині них залежить від типу використовуваного прекурсору. Все прекурсори сприяли утворенню напівкоксу на повітрі за температури нижче 360 °C: зокрема найвища термічна стабільність була досягнута за наявності прекурсорів, що містять ароматичні кільця.

В роботі [260] запропоновано легкий однокроковий спосіб підвищення вогнестійкості бавовняної тканини. Вогнестійке покриття для бавовняної тканини було синтезовано з метилтриетоксисилану і органофосфатів за допомогою процесу ультразвукового опромінення. Показано, що за витрати просочувальної композиції 29 % можна надійно захистити тканину без істотної втрати зовнішнього вигляду і еластичності. Крім того, вогнестійкі властивості тканин з покриттям не знижувалися навіть після 10 циклів прання.

У праці [261] запропоновано комплексну обробку тканини для підвищення її вогнестійкості: хімічна обробка лугом (гідроксидом натрію) і поверхнева модифікація силановими зв'язуючими компонентами у поєднанні з фосфатним антипіреном – діамоній гідрофосфатом. Незважаючи на те, що вогнестійкість тканин підвищується, спостерігалася

значна втрата міцності (більш ніж на 90 %) у разі старіння тканин протягом двох тижнів при 90 °С і відносній вологості 50 %.

Таким чином, можна дійти висновку, що тип модифікатора бавовняної тканини впливає не тільки на зміну вогнестійкості, а й на структуру тканини і пов'язані з нею механічні властивості. Звідси випливає, що можна підбирати необхідні антипірени, виходячи з їх хімічних властивостей і ступеня впливу на волокна тканини.

1.9 Вогнезахист вовняних тканин

Вовну можна розглядати як негорюче волокно через складність її структури та хімічного складу, а також через наявність азотовмісних амідних зв'язків. Вона має відносно високе значення LOI (близько 25) і температуру займання близько 680 °С [262]. У деяких випадках вовна навіть рекомендується у якості вогнетривкого шару [263]. Однак для деяких інших цілей, наприклад, для крісел у літаках, потрібна відповідна вогнестійкість. Вважається, що використання антипіренів, що сприяють обуглюванню, може бути особливо корисним. у роботі [264] всебічно розглянуто основні досягнення в галузі підвищення вогнестійкості вовни. Традиційно її обробляють сумішами бури з борною кислотою або солями амонію, такими як броміди, сульфати і фосфати, однак такі композиції легко вимиваються під час прання.

Найбільш часто використовується система антипіренів при обробці вовняного волокна гексафторотитанатом, або гексафтороцирконатом (продукт Zirpro®). Цей процес заснований на орієнтації перелічених антипіренів на позитивно заряджених волокнах вовни у кислих умовах ($\text{pH} < 3$) за температури 60 °С. Відзначається, що краще використовувати соляну, мурашину, оцтову або лимонну кислоти [265, 266]. Ця система викликає утворення вугілля що спучується [264]. Останнім часом цей процес зазнав критики через можливий викид важких металів.

Галогеновані сполуки, такі як тетрабромфталева кислота/ангідрид і диброммалеїновий ангідрид, також використовуються для додання вовні вогнестійкості. У праці [267] встановлено синергетичний ефект Zirpro® і тетрабромфталату на вовняній тканині. Автори [268] запропонували використовувати Pyrovatex®CP (метильовані фосфонаміди) як сповільнювач горіння вовни.

Успішні результати були досягнуті шляхом фосфорилування вовни поліолфосфорилхлоридами: піроциклічним пентаеритритол дифосфорилхлоридом і циклічним 1,3-пропандіолфосфорилхлоридом. Було показано, що збільшення напівкоксу що спучується при 700 °C було близько до 60 % [269].

Прийнятна вогнестійкість вовни, обробленої Zirpro®, може бути отримана для змішаних тканин з вовняних і поліефірних листяних поліамідних ниток (85:15) у разі використання сумішей вовна:оксидований поліакрилонітрил (75:25) [262, 270].

Дослідники у роботі [271] повідомляють про успішні випробування коротких поліпропіленових композитних листів з наповнювачем з вовни доброї якості, виготовлених шляхом безперервної екструзії. Волокна вовни, оброблені поліфосфатом амонію, дозволили знизити рівень вмісту напівкоксу під час випробування на вертикальне горіння. Крім того, відзначена значна роль азоту і тальку у формуванні ефективного напівкоксу для підвищення вогнестійкості композитів. Зниження вмісту APP з 20 до 15 мас. % дозволяє досягти безпосереднього самозгасання (V-0) композиту.

Частинки Nano-ZrO₂ були стабілізовані на поверхні вовни з використанням лимонної кислоти (CA) як агента, що зшиває, і гіпофосфіту натрію (SHP) як каталізатора при УФ-опроміненні. Вплив наночастинок стабілізованого ZrO₂ на характеристики вовняного волокна було досліджено з використанням інфрачервоного спектрофотометра з горизонтальним перетворенням Фур'є (FTIR), приладового пристрою

займистості (HFA), скануючого електронного мікроскопа (SEM), вимірювача кута контакту з водою (WCA), спектрофотовідображення (RS) і приладу для вимірювання електромагнітних переходів (ETI). Результати показали, що стабілізований діоксид цирконію збільшує вогнестійкість і електромагнітне відображення вовни [272].

1.10 Вогнезахист поліамідних та акрилових тканин

Для захисту поліамідних волокон від відкритого полум'я необхідно паралельно вирішувати два завдання: підвищити термоокислювальну стабільність тканини і створити антипіренову композицію для запобігання утворенню розплавлених крапель [273–275]. Автори роботи [276] запропонували комбінацію 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфофенонтрен-10-оксиду, модифікованого вінілтриалкоксисиланом (DOPO-VTS), і тетраетоксисилану (TEOS), для нанесення покриття по волокну з поліаміду 6 (PA6). Запропонована композиція утворює покриття на поверхні поліамідного волокна, що підтверджено скануючою електронною мікроскопією. При нагріванні покриття впливають на розкладання PA6 за більш низьких температур, сприяють утворенню напівкоксу і зменшують загальне виділення тепла. Збільшення концентрації прекурсорів у покритті повністю припинило капання розплаву полімеру. Доведено, що TEOS і DOPO-VTS діють синергетично у конденсованій фазі.

Новий силікофосфорильований наповнювач був утворений *in situ* у розплавленому кополімері PA66 у процесі екструзії з метою поліпшення вогнестійкості матриці [277]. Наповнювач отримували у одну стадію реакціями гідролізу – конденсації прекурсорі SiDOPO (DOPO, 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфофенантрен). Повідомляється, що наноккомпозит запалюється дещо раніше, але зі зниженням приблизно на 33 % швидкості тепловиділення. Малі кількості кремнію (0,65 мас.%) і фосфору (0,75 мас. %) сприяють утворенню спученого шару вугілля, який

діє як бар'єр. Зниження приблизно на 18 % ефективної теплоти згорання передбачає додатковий ефект пригнічення полум'я фосфору у газовій фазі.

Активно проводяться дослідження з пошуку і синтезу нових комбінацій антипіренів для поліамідних тканин. Найбільш часто у якості основи використовується 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфобенантрен-10-оксид (DOPO). Наприклад, авторами [278] показано переваги використання таких композицій з точки зору підвищення термічної стабільності та вогнестійкості. Покриття показали набагато більш високий вихід напівкоксу, у порівнянні з необробленим PA66, і одночасно придушили тенденцію до капання PA66 під час випробування на вертикальне горіння. Зразок тканини, модифікований 20 мас. % DOPO-APTES, показав значне зниження швидкості тепловиділення. Встановлено, що підвищення вогнестійкості тканин, оброблених DOPO-APTES, було пов'язане з одночасною наявністю елементів фосфору, кремнію та азоту. При цьому структура DOPO показала ефект гасіння у паровій фазі, а сполуки кремнію прискорювали обмежене обуглювання DOPO у конденсованій фазі і стабілізували залишки напівкоксу у більш високому температурному діапазоні. Крім того, оброблені тканини PA66 демонструють деяку стійкість до прання: зразок тканини, оброблений 20 мас. % DOPO-APTES, витримав 10 циклів жорсткого прання.

У роботі [279] покриття на основі поліаліламіні-поліфосфатів, яке здатне спучуватися, було розроблено за допомогою пошарової збірки для поліпшення вогнестійкості тканин з поліаміду 6.6PA. Товщина цієї спученої збірки лінійно збільшується залежно від кількості нанесених бішарів. Показано, що наявність такої збірки каталізує та змінює шлях розкладання первинних поліамідних тканин і значно зменшує швидкість тепловиділення.

Фосфорорганічний кремнеземний наповнювач був отриманий *in situ* у розплавленому кополімері PA66 (Cор-PA) у процесі екструзії без додавання розчинників [280]. Синтез нанокомпозитів оснований на

реакціях гідролізу-конденсації прекурсорів діетилфосфатоетилтриетоксисилану (SiP). Термічна стабільність нанокомпозитів Cop-PA / SiP і основні продукти розкладання були вивчені за допомогою термогравіметричного аналізу у поєднанні з інфрачервоною спектроскопією. Показано зниження піку швидкості тепловиділення більш ніж на 50 % і утворення розширеного шару напівкоксу з додаванням всього 0,91 мас. % кремнію і 0,96 мас. % фосфору.

Повідомляється про синтез азоалканів [281], таких як азоциклогексан і 4,4-біс-(циклогексилазоциклогексил)-метан, та їх використання у якості антипіренів у полімерних субстратах. Вперше продемонстровано, що азоалкани можуть ефективно забезпечувати вогнестійкість і властивості самозгасання для поліпропіленових плівок за дуже низької концентрації (від 0,25 до 0,5 мас. %).

Створення поліамідного волокна, що не містить галогенів, тягне за собою деякі технологічні труднощі. Авторами роботи [282] запропоновано нову композицію, що складається з азотно-фосфорного антипірену, меламінового поліфосфату у поєднанні з макромолекулярним агентом, що обуглюється, та модифіковану кремнієм фенольної смоли (SPR). Встановлено синергетичний ефект між двома компонентами. Відзначається, що вогнестійкість композитів може бути значно поліпшена завдяки збільшеній кількості отриманого напівкоксу.

Акрилові матеріали інтенсивно горять, виділяючи густий дим при дії полум'я або теплового потоку [283, 188]. До недавнього часу метод пошарової збірки покриття для акрилових тканин не застосовувався. У праці [146] запропоновано використання збірки Layer by Layer (LbL) для зміни термостійкості й займистості акрилових тканин. Застосування методу пошарової збірки для акрилових волокон показало позитивний ефект від спільної дії поліфосфату амонію і поліедричного олігомерного сілсесквіоксану. Модифікування волокон підвищило їх термостійкість завдяки утворенню напівкоксу, знизило швидкість згоряння і запобігло

явищу капання розплаву. Покриття, що складаються з 4 або 6 двошарових шарів, рівномірно покривають кожне волокно, створюючи тісний зв'язок між сусідніми волокнами. Таким чином, виявилось, що акрилові волокна ефективно захищають від впливу метанового полум'я (20 мм) або теплового потоку (35 кВт/м²). у результаті явище крапельного розплаву було повністю придушене, а швидкість згоряння значно знижена [146].

Дослідниками у роботі [284] виконано синтез вогнестійких волокон з оксидованого поліакрилонітрилу (PAN) з високою щільністю (> 1,4 г/см³), використовуючи вдосконалений метод стабілізації, що включає опромінення електронним пучком і обробку атмосферною плазмою. Опромінення електронним пучком призвело до появи у волокнах радикалів, результатом чого стало зниження їх температури циклізації. Плазмова термообробка прискорює дифузію кисню у волокна для швидкого окислення. Оброблені волокна PAN показали високу термічну стабільність і вогнестійкість із найнижчим значенням загального тепловиділення 1,2 кДж/г і найвищим кисневим індексом 50,9 %.

Десять фтормономерів структури (RFO)₂P(O)OCH₂CH₂OC(O)CR=CH₂ були отримані з виходом 30–64 % шляхом оброблення хлоратів (RFO)₂P(O)ClOCH₂CH₂OC(O)CR=CH₂ у хлороформі за наявності триетиламіну [RF = CF₃CH₂, C₂F₅CH₂, C₃F₇CH₂, C₄F₉CH₂, C₄F₉CH₂CH₂ або C₆F₁₃CH₂CH₂; R = H або Me].

Хлормономер (CCl₃CH₂O)₂P(O)OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ отримували аналогічно з виходом 29 % [285]. Акрилові полімери, що містять бічні ланцюги CF₃CH₂O-, CCl₃CH₂O- і C₆F₁₃CH₂CH₂O-, отримували у вигляді напівпрозорих каучуків. Зразки бавовняної тканини обробляли розчинами полімерів і вимірювали середні значення водо- і оливовідштовхувальних властивостей. Тканина, покрита полімером з бічним ланцюгом C₆F₁₃CH₂CH₂O-, забезпечувала захист від проникнення досліджуваних рідин. Тканина, покрита полімером на основі CCl₃CH₂O, може вважатися вогнестійкою (ППП 29 %).

Іони натрію вводилися у акрилові волокна шляхом подальшої обробки волокон гідразингідратом і водним гідроксидом натрію для поліпшення вогнестійкості волокон [286]. Вогнестійкість акрилових волокон значно збільшилася після подальшої обробки і залежала, головним чином, від вмісту іонів натрію. Вогнестійкий механізм модифікованого волокна детально вивчений. Мікрокалориметричні випробування показали, що загальне виділення тепла і пікова швидкість виділення тепла були у значній мірі знижені після подальшої обробки. Вогнестійкість модифікованого акрилового волокна забезпечувалася за рахунок комбінованого ефекту газової та конденсованої фаз.

1.11 Вплив антипіренів на навколишнє середовище

В технічній літературі широко висвітлюється проблема впливу сучасних антипіренових композицій на екологічну обстановку навколишнього середовища (накопичення пилоподібних частинок антипіренів у повітрі, воді та ґрунті) [287].

Особлива увага приділяється процесам термічного розкладу різних будівельних матеріалів, що несе за собою виділення у атмосферу токсичних продуктів горіння під час пожежі [288]. Ґрунтуючись на сумному досвіді забруднення галогенвмісними органічними сполуками кормів для великої рогатої худоби і, як наслідок, харчового ланцюга людини у Мічигані (1973 р.) [289], необхідно більш детально вивчити вплив накопичення антипіренів і продуктів їх розкладу у ґрунті, водоймах і повітрі на екологічну обстановку у світі.

Судячи з кількості публікацій з цього питання [290], ситуація у світі із забрудненням природи антипіренами є загрозовою. Звичайно, у цих роботах розглядаються, перш за все, питання викупування антипіренів з будівельних і оздоблювальних матеріалів у процесі їх служби, а також під час їх утилізації. Але такі ж самі або подібні композиції використовуються

для захисту текстильних матеріалів від дії відкритого вогню та поширення полум'я під час пожежі.

Основою для таких композицій служать галогенвмісні (Cl, F, Br) органічні сполуки та їх комбінації з фосфорорганічними сполуками. Як неорганічна складова використовуються гідроксиди та оксиди металів, здатні до полімеризації (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 та ін.). Як кремнеземвмісні матеріали часто також використовують кремнійорганічні сполуки. З метою зниження вартості орґано-неорґанічних композицій часто використовуються природні матеріали у якості неорґанічного компонента (суперпластичні глини з переважним вмістом монтморилоніту, попередньо оброблені фосфорорґанічними сполуками).

Авторами [291] проведені дослідження впливу поліхлорованих антипіренів, які широко застосовуються у промисловості, на навколишнє середовище. Результати визначення концентрації дихлорану плюс, а також дихлорану 602, 603 та ін. показали можливу біоаккумуляцію і біомагніфікацію. Ці результати узгоджуються з висновками, наведеними у роботі [292], у якій під час дослідження забруднення поліхлорованими дифенілами і бромованими антипіренами водойм, риби, а також повітря і ґрунту на відкритих звалищах зафіксовано акумулювання шкідливих речовин у рибі й мулі водойм (місто Сурабая, Індонезія).

Авторами роботи [293] також встановлено наявність дихлоранів різних марок, використовуваних у якості антиоксидантів пролонгованої дії, у ґрунті й рибі, зібраної на майданчиках з переробки електронних відходів у Гуйюй (Китай) [293]. Дихлорани легко зазнають фотодеградацію, проте не відома стійкість продуктів їх розкладання та їх вплив на екологічну обстановку, що вимагає проведення подальших досліджень.

Декабромдифенілетан (DPDPE) – один з найбільш поширених антипіренів, який наявний на ринку більше 20 років і використовується у якості заміни декабромдифенілового ефіру (BDE-209), тому були проведені дослідження можливості перенесення зазначених сполук із

масами повітря на великі відстані на Європейському континенті [294]. Бромований антипірен гексабромциклододекан (ГБЦД) широко використовується у Європі, тому авторами у праці [295] також були проведені дослідження наявності ГБЦД у навколишньому середовищі Швеції – країні, де добавка не виробляється й її використання у наш час є обмеженим. Дослідження проводилися поблизу можливих точкових джерел, у міському середовищі й у віддалених регіонах і включали вимірювання ГБЦД у ґрунті, воді, повітрі, мулі, біоті, продуктах харчування. Відносно високі концентрації, виявлені у оселедця і харчових продуктах, свідчать про біоаккумуляцію ГБЦД [296]. Встановлено, що гексабромциклододекан може переноситися з повітряними потоками на великі відстані.

Незважаючи на те, що є достатньо публікацій, що стосуються використання полібромованих дифенілових ефірів і гексабромциклододекану як антипіренів, мало уваги приділяється новим бромованим сполукам, які знаходять широке застосування у якості вогнестійких сполук. У роботі [297] досліджено вплив складу і структури бромованих сполук, що підвищують вогнестійкість пластмас, на ступінь їх вилуговування під дією розчинів гумінових речовин, що особливо є актуальним для відкритих ділянок зберігання відходів (полігонів і звалищ). Показано, що розчинність бромованих сполук у воді підвищується за наявності розчинів гумінових сполук, а значить, ці сполуки можуть легко потрапляти у ґрунт під дією кліматичних умов.

Помітна кількість бромованих сполук, таких як полібромдифенілові ефіри і декабромдифенілетан, наявні у побутових товарах через використання вторсировини у виробництві [298]. Під дією навколишнього середовища вони здатні розкладатися з утворенням менш бромованих бромдифенілових ефірів, які, потрапляючи у повітря, впливають на легені людини. Незважаючи на низькі, безпечні для дорослої людини, концентрації цих речовин у повітрі, необхідне проведення ретельних

досліджень щодо впливу цих сполук на маленьких дітей. Дослідження крові здорових дітей Мексики у віці 6–13 років показало, що рівень вмісту антипіренових добавок – полібромованих дифенілових ефірів – у крові дітей, що живуть у промислових і міських районах, у два рази вище, ніж у крові дітей, що живуть у сільській місцевості [299]. Авторами [300] вивчено вплив на навколишнє середовище фосфорорганічних сполук, які використовуються як пластифікатори для ПВХ-покриття для підлоги, пластмасових виробів, поліролей, оббивних тканин і т.д. Показано, що основним компонентом у повітрі й пилу (наприклад, на екранах моніторів) є трифенілфосфат.

Дослідження за вмістом фосфорорганічних антипіренів 10 видів у зразках грудного молока людини, отриманих з Японії, Філіппін і В'єтнаму наведені у роботі [301]. У понад 60 % проб у всіх трьох країнах були виявлені трис (2-хлоретил) фосфат і трифенілфосфат, причому їх концентрація була значно вище у зразках, отриманих із Філіппін. При порівнянні отриманих результатів з результатами попередніх досліджень, проведених у Швеції, був зроблений висновок, що різний вміст фосфорорганічних сполук у грудному молоці може бути пов'язаний з відмінностями у складах антипіренових композицій, використовуваних у цих країнах. При оцінці добового надходження до немовлят із грудним молоком фосфорорганічних компонентів антипіренових композицій було встановлено наближення до контрольної дози.

1.12 Вибір напрямку дослідження

Проведений аналіз джерел технічної літератури за питанням, що розглядається, показав, що науковцями всього світу активно ведуться дослідження щодо пошуку нових складів композицій, здатних захистити текстильні матеріали від дії відкритого полум'я.

Судячи з кількості відомостей, представлених у літературі, підвищувати вогнестійкість синтетичних тканин найбільш перспективно

на стадії виготовлення волокна. Захист бавовняних і вовняних тканин виконується нанесенням на волокно або готову тканину композицій антипіренів або комплексних покриттів. При цьому методи закріплення антипіренів на волокнах тканин використовуються різні: хімічне модифікування, пошарова збірка покриття, нанесення нанодисперсних суспензій, золь-гель метод. Слід зазначити, що, у основному, пропонуються композиції, здатні під дією вогню різко збільшувати свій об'єм, створюючи теплоізоляційний спучений карбонізований шар. Основні принципи, що дозволяють отримувати такий спучений шар, застосовуються для всіх видів тканин, включаючи тканини для захисних костюмів. Склади композицій, як правило, є складними. Часто спеціально для них синтезують органічні речовини складного складу і розвиненої структури, що значно ускладнює процес модифікування тканин. Крім того, наявність у складах антипіренових композицій галогенопохідних органічних сполук через їх високу токсичність створює додаткові труднощі у технологічному процесі обробки тканин. Найбільший успіх мають комплексні органо-неорганічні композиції, що містять, крім складних органічних сполук, неорганічні солі, здатні розкладатися з ендотермічним ефектом або виділяти під час нагрівання газу. Найбільш широко використовується у якості неорганічного компонента діамоній гідросульфат. Є достатня кількість публікацій, в яких обговорюється вплив кількості та концентрації діамоній гідросульфату у комплексних антипіренових композиціях. Відзначається, що його дія є найбільш ефективно при вмісті не більше 15-20 %.

Останнім часом різко зросла кількість публікацій, пов'язаних з дослідженнями щодо створення антипіренових композицій і захисних покриттів із застосуванням золь-гель методу. Основні процеси, які супроводжують золь-гель перехід, проходять при контакті вихідних компонентів (прекурсорів покриття) з поверхнею волокна або тканини. У літературі є велика кількість докладних досліджень щодо впливу

технологічних параметрів проведення золь-гель процесу (таких як рН середовища, співвідношення кремнійорганічного розчинника, води і каталізатора, температури закріплення і т.д.).

Однак практично немає відомостей про вплив умов проведення золь-гель процесу у разі закріплення захисного покриття на волокнах тканини на такі властивості текстильних матеріалів як еластичність і збереження товарного вигляду.

Основними недоліками таких технологій є тривалість процесу і складна будова синтетичних компонентів суміші, які піддаються геліруванню. У технічній літературі немає відомостей про застосування у якості просочувальних композицій попередньо одержаних гідролізатів кремнійорганічних сполук.

З огляду на відомості про вплив галогенованих антипіренів на екологічну обстановку у світі й здоров'я людей, представляється перспективним розробити новий підхід до модифікації тканин, який дозволив би у разі використання традиційного золь-гель процесу і найпростіших нешкідливих антипіренів захистити тканини від дії вогню, підвищити їх вогнестійкість при збереженні їх природної еластичності і зовнішнього вигляду.

Недостатність теоретичних і експериментальних досліджень передбачає визначення наступних завдань цього дослідження:

- визначити прекурсори для отримання золь-гель композицій з метою подальшого отримання вогнезахисних покриттів, а також виявити особливості дозрівання кремнійорганічного золю у індукційному періоді;

- вивчити вплив механізму гідролізу різних кремнійорганічних сполук за наявності кислотного та лужного каталізаторів на процеси поліконденсації у золях, характер гелеутворення і ступінь еластичності гелевих покриттів для вогнезахисту текстильних матеріалів;

- дослідити взаємозв'язок процесів гелеутворення у вихідних золь-гель композиціях за наявності різних органічних розчинників і фізико-

хімічних характеристик одержаних гелевих покриттів, що зумовлюють їх вогнезахисну дію;

- виявити вплив хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) у складі захисних кремнійорганічних золь-гель композицій на показники горючості оброблених тканин, визначити механізм взаємодії кремнеземистого гелевого покриття, антипірену та целюлозного волокна і на основі цих досліджень обрати раціональне співвідношення компонентів з метою підвищення вогнезахисної дії покриття;

- розробити склади вогнезахисних комбінованих золь-гель композицій на основі компонентів технічного рівня чистоти;

- вивчити вплив методу нанесення гелевого покриття та розчинів антипіренів на вогнезахисні властивості бінарних покриттів;

- провести комплекс експериментальних досліджень ефективності вогнезахисної обробки тканин розробленими композиціями, оцінити їх вплив на параметри пожежної небезпеки текстильних матеріалів;

- на основі законів тепло- і масообміну побудувати математичну модель захисної дії гелевого покриття, що за умов максимально можливої простоти і мінімальної штучності враховує основні процеси, які протікають у системі «волокно – захисне покриття – навколишнє середовище», і у рамках єдиного підходу описує викликані нагріванням від зовнішнього теплового потоку процеси теплопереносу, термічного розкладання, випаровування й винесення маси, а також розробити алгоритми та програмне забезпечення щодо комп'ютерного моделювання захисної дії такого покриття у умовах сталого або динамічного теплового впливу;

- розробити практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелевих покриттів, витрат, умов нанесення і сушіння, необхідних для вогнезахисного покриття текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню.

РОЗДІЛ 2 ОДЕРЖАННЯ ЗОЛІВ SiO₂ ТА ЕЛАСТИЧНИХ ГЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ЇХ ОСНОВІ ТА МЕТОДИКИ ЇХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вироби з текстильних матеріалів у процесі експлуатації багаторазово зазнають усадку, розбухання, вигини і розтягування за різноманітних фізико-механічних навантажень. Під час нанесення покриття на тканину та його сушіння утворюються центри деформаційних напружень. Якщо покриття по текстильних матеріалах при цьому будуть нееластичними, то можливе утворення тріщин в покритті, які за умови активного механічного впливу збільшуються, що призведе до його відшарування та нівелює захисну дію таких покриттів. Тому отримання саме еластичних гелевих покриттів було пріоритетним завданням.

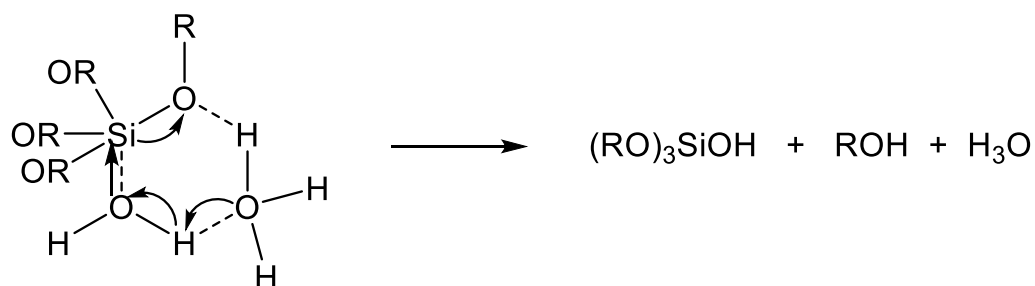
Еластичність покриття – це його здатність скорочуватися до вихідного стану після будь-яких деформацій, викликаних зовнішніми факторами, без відшарування і розтріскування. Еластичність у поєднанні з твердістю визначають зносостійкість будь-якого покриття. Еластичні властивості пов'язані, з одного боку, з механічними властивостями плівки (довжина і однорідність силоксанового ланцюга), з іншого – з міцністю її зв'язку з підкладкою (можливість адгезійної взаємодії та утворення стійких зв'язків з матеріалом підкладки). Якщо плівки мають високу еластичність, вони точно приймають всі зміни форми підкладки, а отже будуть забезпечувати пролонговану вогнезахисну дію.

Тому для отримання ефективного вогнезахисту текстильних матеріалів необхідно дослідити умови одержання еластичних гелевих покриттів на основі різних кремнійорганічних прекурсорів та вивчити їх властивості.

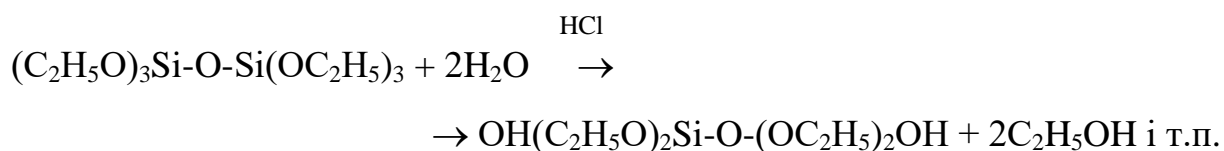
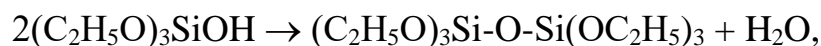
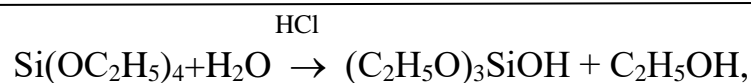
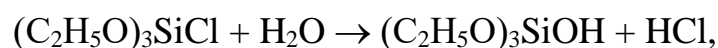
2.1 Теоретичні основи золь-гель технології одержання водних золів SiO₂

Хімічні властивості кремнійорганічних сполук обумовлені наявністю у структурі молекул реакційноздатних алкільних груп -OR, які легко гідролізуються [302]. Взаємодія алкоксисиланів із водою – складний процес, що включає в себе гідроліз алкоксигруп і одночасну конденсацію нестійких силанолів, що утворюються, з отриманням силоксанів. Основною проблемою при одержанні кремнійорганічних покриттів є неможливість відокремити процеси гідролізу і поліконденсації кремнієвої кислоти, що утворюється. Це пояснюється тим, що кремнійорганічні речовини не змішуються з водою, що ускладнює процес гідролізу. За цих умов необхідно використовувати каталізатор гідролізу, зазвичай сильні мінеральні кислоти або луги. З іншого боку, наявність кислоти ініціює початок поліконденсації перших новоутворених мономерів кремнієвої кислоти. Кінетика і механізм проходження реакцій гідролізу залежать від типу і кількості каталізатора гідролізу (рН середовища) [303–305], природи алкільного радикалу, кількості води [306, 307] і температури [308, 309].

У кислому середовищі гідроліз протікає з утворенням перехідного шестичленного циклічного активного комплексу, що включає іон гідроксонію H₃O⁺ [302,310]:



Схему процесу кислотного гідролізу (каталізатором є сильна кислота, наприклад, HCl) можна представити на прикладі основного компонента етилсилікатів, тетраетоксисилану (ТЕОС), у наступному вигляді:

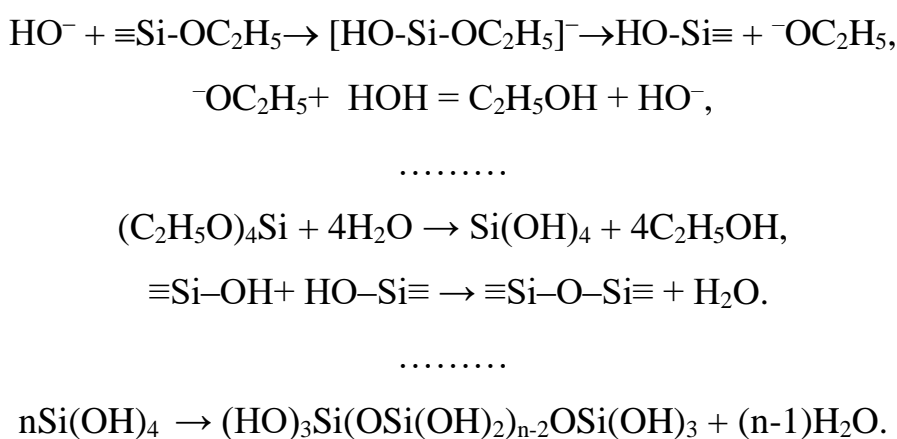


Таким чином, механізм гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану полягає у послідовних і паралельних реакціях гідролізу функціональних етоксильних груп $-\text{OC}_2\text{H}_5$ і поліконденсації силанольних груп $\equiv\text{SiOH}$ з утворенням силоксанових зв'язків $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. При цьому швидкість поліконденсації силанолу, що утворюється в кислому середовищі, значно перевищує швидкість гідролізу тетраетоксисилану, тому гелі, що утворюються, побудовані у вигляді жорсткого просторового каркасу з глобул SiO_2 із різним ступенем поліконденсації й, як наслідок, з різним вмістом води і спирту у внутрішньоглобульному просторі у вигляді клатратів [9]. Термообробка таких кислих гелів призводить до втрати до 80 % маси та високого відсотку відскоку покриття під дією вогню, що робить неможливим їх використання як захисних покриттів.

Гідроліз метоксисиланів протікає з більшою швидкістю, ніж етоксисиланів, проте супроводжується утворенням токсичного продукту – метилового спирту. Гідроліз метилетоксисиланів відбувається зі значно вищою швидкістю за рахунок індуктивного ефекту алкільних груп $-\text{CH}_3$ у структурі молекули кремнійорганічної речовини. Але наявність алкільних груп, що переходять у структуру гелю, значно підвищує гідрофобність покриття.

Згідно стеричних розрахунків швидкість гідролізу знижується в ряду: мономери → кінцеві групи ланцюгів → середні групи ланцюгів, тому дуже важливо проводити реакцію гідролізу до кінця, для того щоб знизити вміст етоксильних груп всередині силоксанових ланцюгів [7].

У нейтральних і лужних середовищах має місце справжня полімеризація [302]. Коагуляція у процесі поліконденсації в таких золях спостерігається при переході з кислої області рН в лужну за допомогою розчину лужного коагулятора. Лужний гідроліз тетраетоксисилану представляють як реакцію нуклеофільного заміщення за схемою [303]:



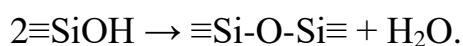
Під дією лугу гель кремнієвої кислоти утворюється в результаті розриву циклів при полімеризації і виникнення нових силоксанових зв'язків, що супроводжується появою нових циклів і зростанням молекулярної маси полімеру. Вважають, що розрив циклів відбувається за іонним механізмом полімеризації: катіон лужного металу або амонію взаємодіє з циклом органосилоксанового олігомеру з утворенням комплексу з активним центром $\equiv\text{Si-O}^-\text{NH}_4^+$, який потім розпадається з розривом циклу завдяки ослабленню силоксанового зв'язку, і взаємодіє з наступним циклом [302, 311]. Таким чином відбуваються зростання ланцюга молекули і його розгалуження.

Отже, концентрація та природа каталізатора впливають на процес гідролітичної поліконденсації кремнійорганічних речовин і відіграють

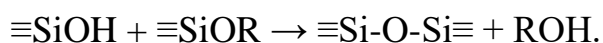
визначальну роль у формуванні фазового складу гелів і композицій на їх основі та їх фізико-механічних властивостей [306]. Тривалість гідролізу скорочується за збільшення концентрації каталізатора [312].

Температура проведення гідролізу є вирішальною щодо часу гелеутворення в алкозолях SiO_2 та їх властивостей [310]. Чим вища температура при гідролізі етилсилікату, тим менше часу необхідно для перетворення золю в гель (час гелеутворення), і при цьому знижується живучість розчину. Якщо гідроліз відбувається за низьких температур, самовільне гелеутворення не спостерігається протягом 500 годин; якщо гідроліз протікає за температури $65\text{ }^\circ\text{C}$, гелеутворення настає через декілька годин. У свою чергу, швидкість гідролізу і швидкість конденсації гелю у процесі його отримання впливають на утворення різних полімерних структур [313].

Суттєвий вплив на властивості гелю, що утворюється під час гідролітичної поліконденсації етилсилікатів, справляє співвідношення між вмістом у системі води і кремнійорганічної речовини [302, 314]. З підвищенням у реакційній суміші вмісту води швидкість гідролізу тетраетоксисилану зростає, але введення більше 3 молей води на 1 моль силану прискорює процес конденсації, у результаті чого утворюється силікагель просторової будови. За співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} \leq 1,72$ превалює етерифікація силанольних груп поліетоксисилоксанолів. Міжмолекулярна конденсація інтенсифікується за співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} > 1,72$. Це відповідає результатам, отриманим у [315]: за високих концентрацій води домінує реакція конденсації з виділенням води:



За низьких концентрацій води реалізується конденсація силанолу з виділенням спирту:



Показано [302], що за низького значення рН (< 2,5) у розчинах алкоголятів з низьким молярним відношенням води до алкоголяту утворюються лінійні полімери, які потім зшиваються поперечними зв'язками, утворюючи гель. За більш високого відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ і низького значення рН (< 2,5) утворюються як прошиті пучки, так і дуже малі колоїдні частинки. За підвищених значеннях рН, незалежно від кількості води, алкоксиди полімеризуються, утворюючи, в основному, колоїдні частинки або слабо прошиті пучки.

Це узгоджується з результатами роботи [316], в якій показано, що за співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1-2$ утворюються лінійні полімери. Збільшення співвідношення до 20 призводить до утворення тривимірних або сферичних полімерів. З розчинів із лінійними полімерами легко можуть бути отримані волокна та еластичні плівки [311]. За високого вмісту води золі не володіють волокноутворювальними властивостями, але можуть бути желатизовані в еластичну масу, яка з часом легко перетворюється у скло.

Таким чином, створення умов для протікання гідролізу з максимально можливою швидкістю за умов одночасного уповільнення реакції поліконденсації (наприклад, використання органічного розчинника) сприяє підвищенню однорідності гелю [306, 307]. Визначальними параметрами проведення процесів гідролізу і поліконденсації є рН середовища та співвідношення між вмістом у системі води і кремнійорганічної речовини, які комплексно впливають не тільки на механізм і ступінь поліконденсації, а й на морфологічні характеристики гелевих частинок. Вторинними факторами проведення золь-гель переходу є концентрація і ступінь активності каталізатора гідролізу, а також температура процесу.

Саме вплив цих параметрів необхідно дослідити під час отримання експериментальних золів для подальшого вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження. Тому вважали за доцільне розробити гібридні, органо-неорганічні склади покриття та забезпечити однорідне розподілення на поверхні гелевого покриття гідрофобізуючих метильних груп та гідрофільних груп $\equiv\text{SiOH}$, що буде визначати можливість подальшої взаємодії гелю з поверхнею текстильного матеріалу, а також з іншими речовинами, нанесеними на поверхню гелю, наприклад водним розчином антипіренів.

2.2 Приготування експериментальних золь-гель композицій і захисних покриттів

Для досліджень використовували хімічні реактиви й матеріали, стандарти і технічні умови отримання яких представлені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Метилтриетоксисилан (МТЕОС)	Qugu Wand Chemical CoLtd (Китай)
Тетраетоксисилан (ТЕОС)	ТУ 2637-187-44493179-2014
Етилсилікат-32 (ЕТС-32)	ТУ 20.14.53-558-05763442-2017
Етилсилікат-40 (ЕТС-40)	ТУ 2435-427-05763441-2004
Соляна кислота HCl	ДСТУ 2904-94
Гідроксид натрію NaOH	ГОСТ Р 55064-2012
Водний розчин аміаку NH ₄ OH	ДСТУ 7274-2012
Дистильована вода	ГОСТ 6709 - 72
Спирт етиловий C ₂ H ₅ OH	ДСТУ 4221:2003
Спирт метиловий CH ₃ OH	ДСТУ 10749.14:2008

Через те, що кремнійорганічні речовини і вода є рідинами, що не змішуються, для забезпечення повноти протікання реакції гідролізу процес проводять із додаванням органічних розчинників, з метою збільшення поверхні контакту. Для спрощення процесу змішування розчинник додавали до суміші води та каталізатора гідролізу (компонент 1) та,

окремо, до кремнійорганічної речовини (компонент 2). Гідроліз розпочинали, додаючи компонент 2 у компонент 1 за постійного перемішування. Гідроліз кремнійорганічних золів проводили на магнітній мішалці Heidolph MR Hei Standart.

Загальну схему одержання експериментальних золів SiO₂ представлено на рис. 2.1.

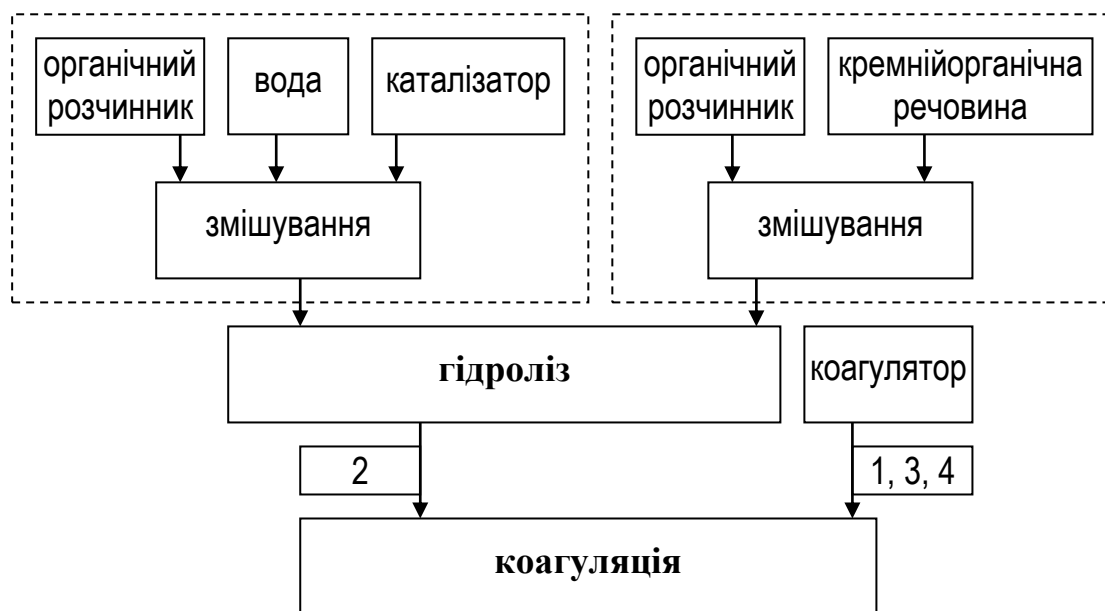


Рис. 2.1 – Схема одержання експериментальних золів SiO₂

Реакція гідролізу є екзотермічною, тому потребує певного охолодження, особливо у разі збільшення об'єму композиції, що готується. Згідно [302] температура вихідних компонентів у достатній мірі впливає на екзотермічний процес гідролізу етилсилікату і може ініціювати процес конденсації на самому початку реакції гідролізу, що призводить до швидкої коагуляції й розшарування гідролізату. Для запобігання розшаруванню гідролізату вихідні компоненти охолоджували до температури 5–10 °С, як це було запропоновано в [317], завдяки чому екзотермічний ефект гідролізу знижувався, що дозволяло проводити реакцію гідролізу етилсилікату найбільш повно. Для одержання стабільного золю гідроліз проводили до повного охолодження композиції, тобто практично до завершення реакції гідролізу.

Додаванням коагулятора ініціювали процес коагуляції золю, змінюючи рН середовища з 3–4 до 8–11. Величину рН розчинів визначали за допомогою йономіру універсального ЭВ-74 та універсального індикаторного паперу рН 0-12 (Ерба-Лахема, Чехія).

Відомо, що умови проведення золь-гель переходу (механізм поліконденсації) у кремнійорганічних золях впливають не тільки на форму і розмір гелевих частинок, але і на ступінь еластичності покриття [7]. При швидкому протіканні процесу гідролізу утворюються висококонденсовані полімери. За низьких швидкостей гідролізу менш конденсовані полімери у разі подальшого сушіння утворюють високо щільні гелі з тонкою текстурою.

Тому для подальших досліджень готували різні золь-гель композиції, моделюючи кислотний та лужний механізми гідролізу кремнійорганічних сполук, як хімічно чистих (метилтриетоксисилан, тетраетоксисилан), так і технічного рівня чистоти (етилсилікат-32 та етилсилікат-40):

- 1) гібридні золі, отримані спільним кислотно-основним гідролізом суміші тетраетоксисилану ТЕОС і метилтриетоксисилану МТЕОС за наявності органічного розчинника;
- 2) золі тетраетоксисилану, отримані за наявності лужного каталізатора гідролізу та органічного розчинника;
- 3) золі тетраетоксисилану, одержані кислотно-основним гідролізом за наявності органічних розчинників;
- 4) золі, що утворюються внаслідок кислотно-основного гідролізу технічних етилсилікатів ЕТС-32 і ЕТС-40.

2.3 Дослідження гібридних золів системи «метилтриетоксисилан – тетраетоксисилан»

Склад експериментальних гібридних золь-гель композицій, отриманих кислотно-основним гідролізом суміші тетраетоксисилану і метилтриетоксисилану, наведений у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Склад експериментальних гібридних золів SiO₂ у системі «метилтриетоксисилан – тетраетоксисилан» (МТЕОС/ТЕОС)

Відношення МТЕОС/ ТЕОС	Склад, мас.%				
	МТЕОС	ТЕОС	спирт	вода	каталі- затор HCl
1/1	21,81	21,81	42,95	12,86	0,45
2/1	29,25	14,62	43,31	12,37	0,45
3/1	32,62	11,25	43,31	12,37	0,45
4/1	34,87	9,0	43,31	12,37	0,45

Гелі та отримані з них порошки досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії, диференційно-термічного, мікроскопічного, та рентгенофазового методів аналізу.

2.3.1 Структурування в експериментальних гібридних гелях під час дозрівання золів та при термообробці

Процеси гелеутворення в експериментальних гібридних композиціях досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії (інфрачервоний Фур'є спектрометр Tensor-27) у діапазоні 400–4000 см⁻¹.

Після повного висушування гель перетворювався у порошок білого кольору, дисперсність якого залежала від ступеня однорідності вихідної золь-гель композиції й була тим вище, чим більш однорідним був вихідний

золь. Для досліджень готували таблетки із суміші тонко подрібненого гелю та монокристалічного бромистого калію.

Значне число смуг поглинання в інфрачервоних спектрах та їх адитивний характер у багатьох випадках дозволяють здійснювати не тільки якісну ідентифікацію речовини в суміші, але і проводити напівкількісний та кількісний аналізи [318–320]. Метод напівкількісного аналізу може бути застосований у разі, коли необхідно стежити за динамікою накопичення або зменшення компонента при зміні різних параметрів процесу (наприклад, часу, температури, рН тощо). Для цього вибирають смугу поглинання, що є характеристичною для даної сполуки, і вимірюють її відносну інтенсивність за формулою:

$$I = \ln \frac{I_{b1}}{I_b},$$

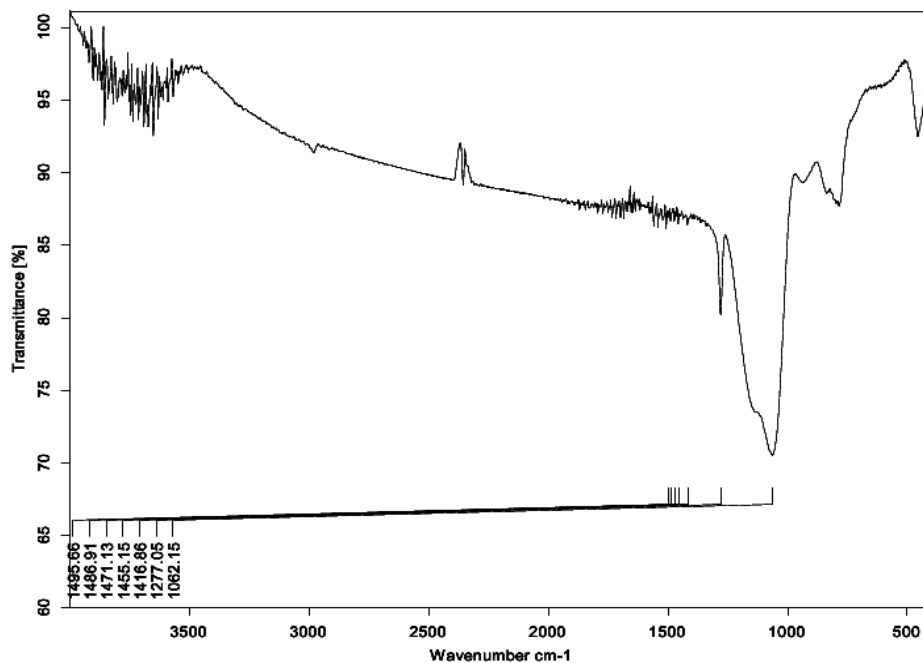
де I_{b1} – інтенсивність базисної лінії;

I_b – інтенсивність смуги.

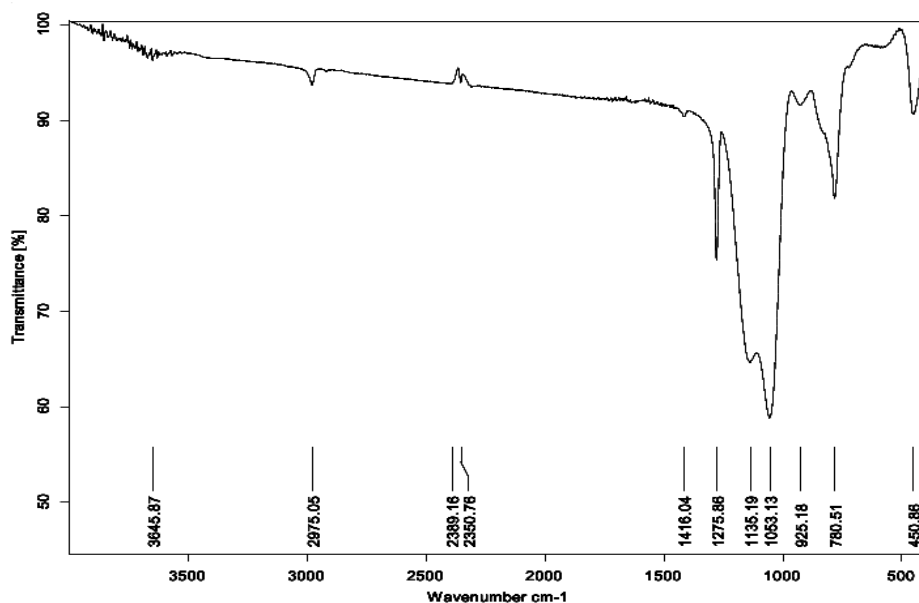
Цей метод можна застосовувати лише тоді, коли необхідно з'ясувати тенденції протікання будь-якого процесу, наприклад, процесу поліконденсації кремнієвої кислоти в гелях тетраетоксисилану.

На ІЧ-спектрах гелів системи МТЕОС/ТЕОС (рис. 2.2 та 2.3) визначені характеристичні смуги коливання зв'язків $\equiv\text{Si-OH}$ (920 см^{-1}), $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ($450, 780, 1050\text{ см}^{-1}$), які відповідають структурі полікремнієвої кислоти. Наявність смуг коливання в інтервалі $1350\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність поліетоксисилоксанів у структурі гелю завдяки остаточним етоксильним групам $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$. Конденсація силанольних груп $\equiv\text{SiOH}$ з утворенням силоксанових містків призводить до збільшення інтенсивності смуги 1050 см^{-1} , а подовження ланцюга $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ супроводжується незначним зниженням її інтенсивності з одночасним розширенням.

За наявності кислотного каталізатора значно активізується процес поліконденсації, тому частково гідролізовані молекули ТЕОС утворюють поліетоксисилоксани.

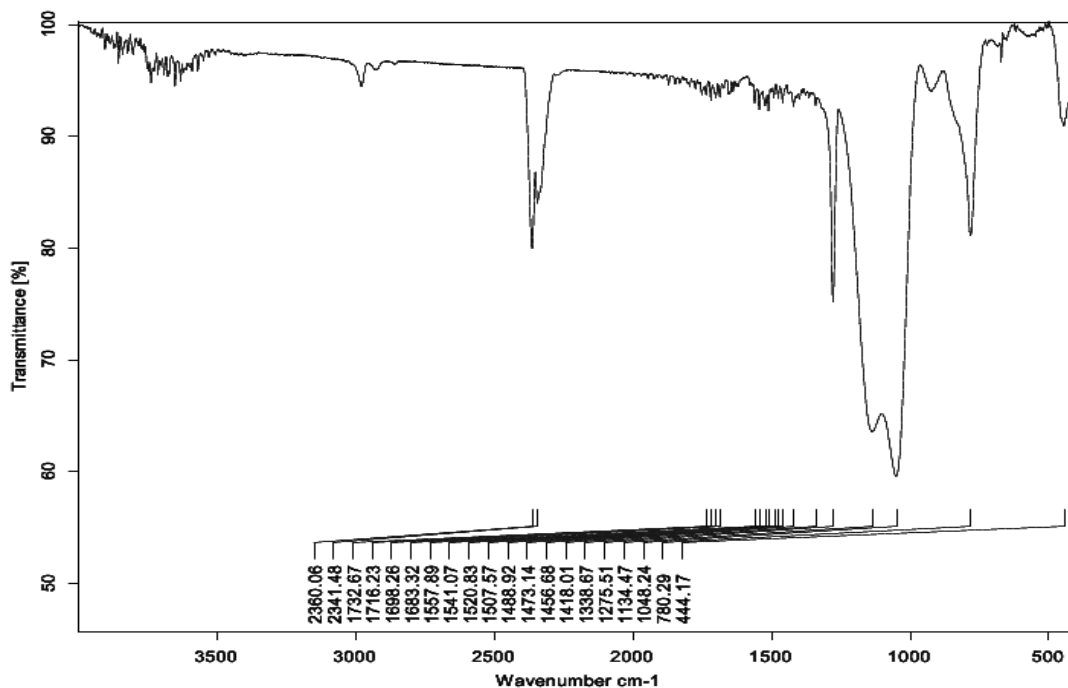


а)

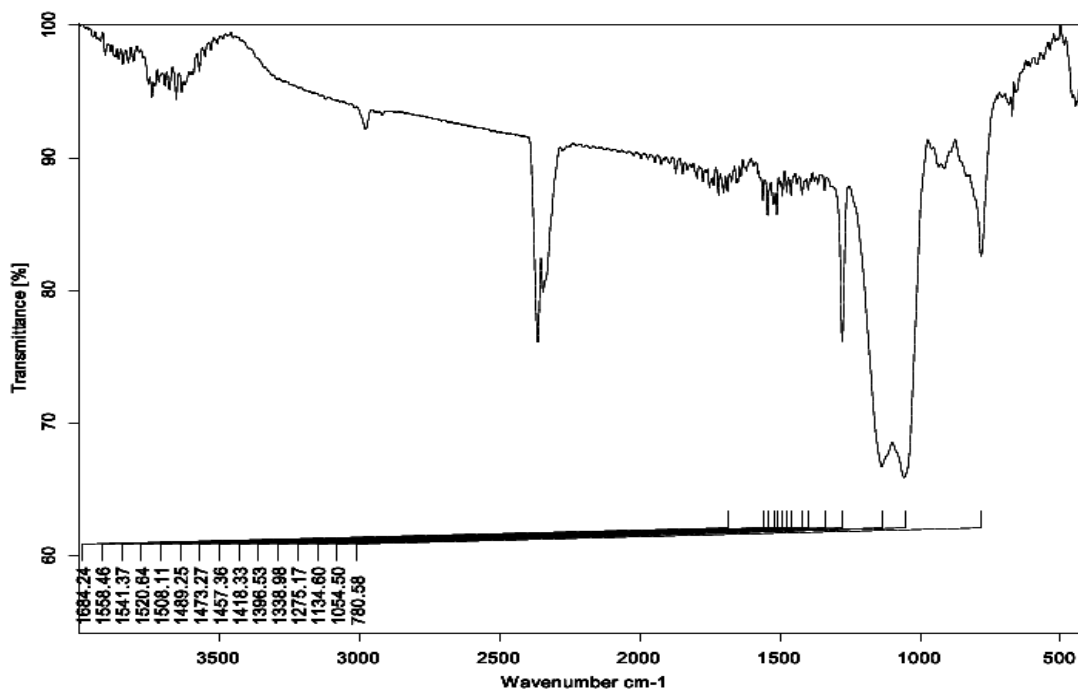


б)

Рис.2.2 – ІЧ-спектр гібридного гелю зі співвідношенням МТЕОС/ТЕОС = 1/1 (а) і 2/1 (б)



a)



б)

Рис. 2.3 – ІЧ-спектри гелів зі співвідношенням МТЕОС/ТЕОС: 3/1 (а) та 4/1 (б)

Слід також брати до уваги процеси поліконденсації повністю гідролізованих (завдяки впливу CH_3 -груп) молекул МТЕОС, які конденсуються з утворенням поліметилкремнієвої кислоти. Таким чином,

спільний гідроліз суміші МТЕОС і ТЕОС призводить до утворення гібридного, вкрай неоднорідного за об'ємом, гелю [9].

Зі збільшенням вмісту МТЕОС у досліджуваних гелях, отриманих під час коагуляції при $\text{pH} = 9$, спостерігається різке зниження інтенсивності смуги при 1050 см^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язку $\equiv\text{Si-O}$. На ІЧ-спектрах ця смуга стає ширшою, що свідчить про утворення не тільки сітчастих полісилоксанів, але і лінійних.

Інтенсивність смуги при 1050 см^{-1} на ІЧ-спектрах гелів, отриманих коагуляцією при $\text{pH} = 11$, дещо вище, ніж у гелів, отриманих при $\text{pH} = 9$, що свідчить про більш високий ступінь поліконденсації. Інтенсивність характеристичних смуг поглинання коливання зв'язків $\equiv\text{SiOH}$ (920 см^{-1}), C-H у групі $-\text{CH}_3$ (1273 см^{-1}), $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ (1550 см^{-1}) змінюється у незначній мірі.

Відносні інтенсивності характеристичних смуг поглинання гелів, отриманих під час гідролізу різних сумішей МТЕОС і ТЕОС, представлені на рис. 2.4.

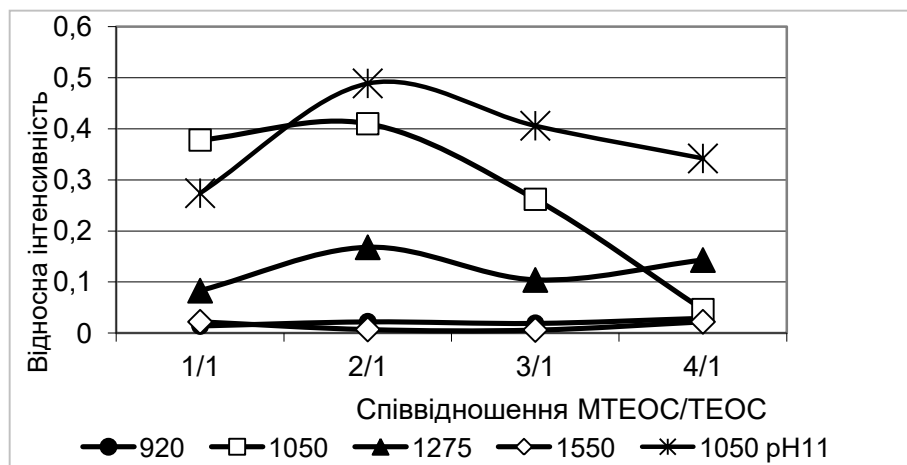


Рис. 2.4 – Змінення відносної інтенсивності характеристичних смуг поглинання ІЧС гелів залежно від співвідношення МТЕОС/ТЕОС

Встановлено, що при співвідношенні МТЕОС/ТЕОС = 2/1 у вихідній суміші відносна інтенсивність всіх розглянутих характеристичних смуг

поглинання помітно вище, ніж при інших співвідношеннях. Крім того, на процеси структуроутворення впливають рН коагуляції й час коагуляції (рис. 2.5).

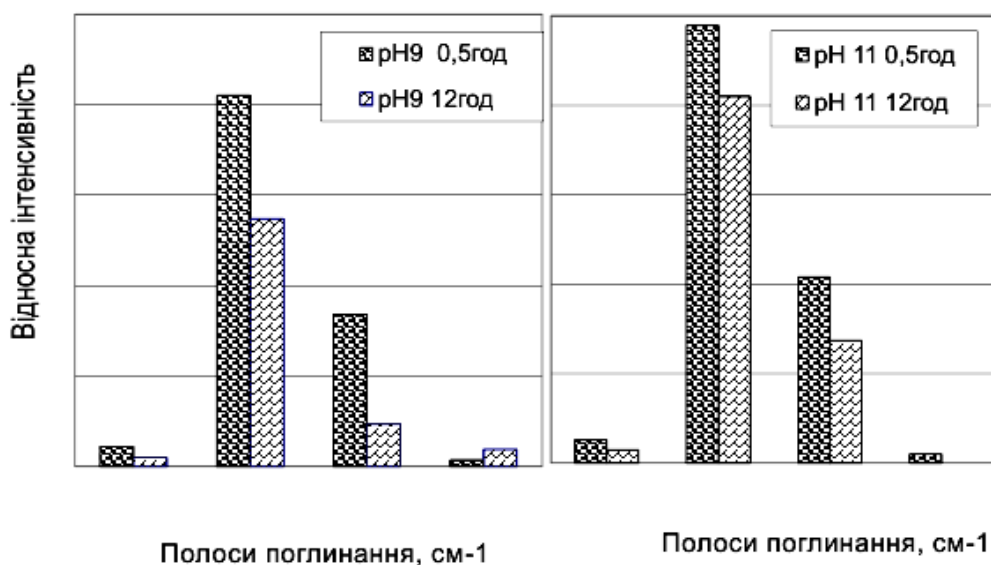


Рис. 2.5 – Вплив рН коагуляції гібридного золю на відносну інтенсивність характеристичних смуг поглинання гібридного гелю (МТЕОС/ТЕОС = 2/1)

Як видно з рис. 2.5, найвищий ступінь поліконденсації (тобто кількість зв'язків $\equiv\text{Si-O}$, які виникають) спостерігається при рН коагуляції 11, проведеної через 0,5 год. після завершення стадії гідролізу. Однак отримані порошки гелю були абсолютно гідрофобними, містили велику кількість агрегатів, а переважний розмір часток порошку був удвічі вище, ніж у порошках, отриманих при рН = 9.

У роботі [321] запропоновано в якості непрямой характеристики процесу поліконденсації полікремнієвої кислоти використовувати відношення висоти характеристичної смуги поглинання 1050 см^{-1} до її напівширини на ІЧ-спектрах етилсилікатних гелів.

На рис. 2.6 представлено відношення I/d смуги поглинання 1050 см^{-1} гібридних гелів, отриманих за різного співвідношення МТЕОС/ТЕОС.

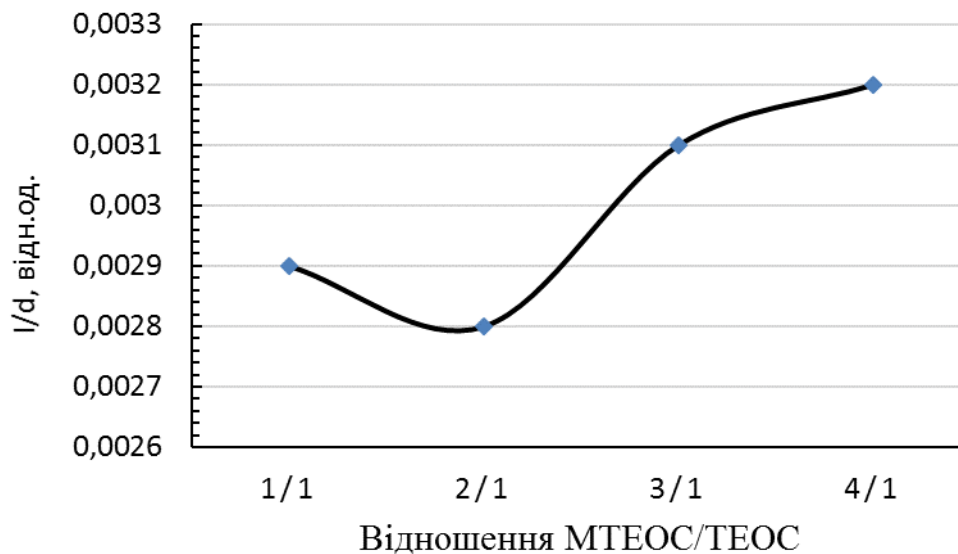


Рис. 2.6 – Вплив співвідношення МТЕОС/ТЕОС на характер поліконденсації в гібридних гелях

З графіка видно, що деяке зниження значення I/d спостерігається при співвідношенні МТЕОС/ТЕОС = 2/1, що дає змогу припустити збільшення кількості лінійних силоксанових полімерів відносно сітчастих. Ймовірно, при такому співвідношенні кремнійорганічних компонентів можна одержати більш еластичні покриття. Але для підтвердження цього припущення необхідно більш детально вивчити ІЧ-спектри.

Враховуючи, що процеси гідролізу кремнійорганічної речовини та поліконденсації кремнієвої кислоти, що утворюється, є процесами послідовними і паралельними одночасно, для отримання більш докладної інформації про процеси, що протікають при золь-гель переході в досліджуваних золях, розраховували відношення інтенсивностей характеристичних смуг поглинання коливання зв'язків $\equiv\text{Si-O}$, $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{CH}$ (в CH_3 -групах), $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ як непрямі характеристики:

- а) ступеня завершеності гідролізу ($I_{\text{SiOH}}/I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$);
- б) вмісту поліетоксисилоксанів у сітчастій структурі гелю ($I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}/I_{\text{Si-O}}$);

в) розподілу гідрофобізуючих груп на поверхні глобул гелю, покритих силанольними групами (I_{CH_3}/I_{Si-OH});

г) розподілу гідрофобізуючих груп у структурі кремнієкисневого каркаса гелю (I_{CH_3}/I_{SiO}) [320,321].

На рис. 2.7 представлено відношення відносних інтенсивностей характеристичних смуг поглинання різних функціональних груп у гібридних гелях залежно від співвідношення МТЕОС/ТЕОС.

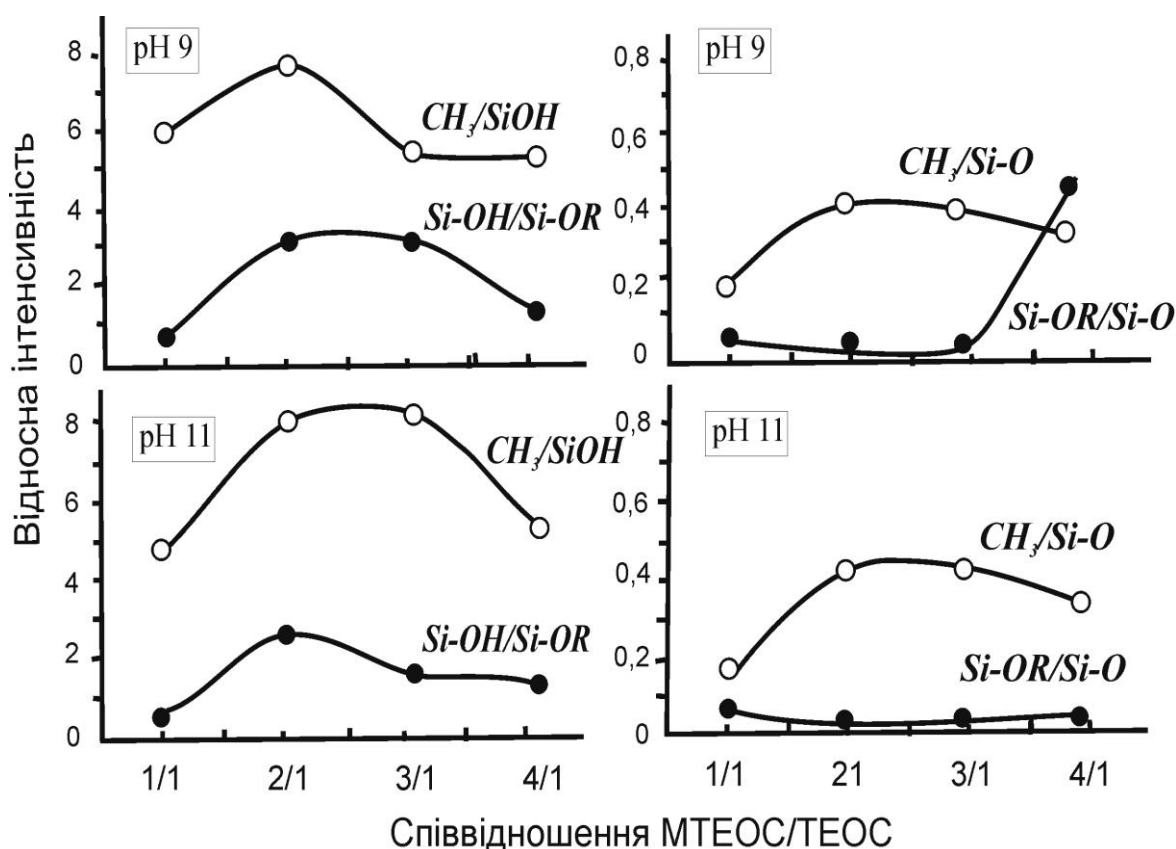


Рис. 2.7 – Зміна співвідношення відносних інтенсивностей характеристичних смуг поглинання різних функціональних груп у гібридних гелях залежно від співвідношення МТЕОС/ТЕОС

Крива зміни відношення інтенсивностей смуг $I_{SiOH}/I_{Si-OC_2H_5}$ має перегин в області МТЕОС/ТЕОС = 2/1-3/1 (pH = 9), що узгоджується з мінімумом у цій області на кривій $I_{Si-OC_2H_5}/I_{Si-O}$. Ймовірно, за підвищення вмісту МТЕОС у вихідній суміші реакція поліконденсації повністю гідролізованого МТЕОС випереджає реакцію гідролізу ТЕОС і ініціює

спільну поліконденсацію напівпродуктів гідролізу ТЕОС і олігомерів низької молекулярної маси, отриманих з МТЕОС. У результаті такого процесу частина етоксильних груп вбудовується в силоксановий каркас, що на ІЧ-спектрах супроводжується підвищенням інтенсивності смуги, відповідної коливанням зв'язку $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ в поліетоксисилоксанах.

Групи $-\text{CH}_3$ досить рівномірно розподілені на поверхні глобул гелю, тому крива $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{SiO}}$ в інтервалі МТЕОС/ТЕОС = 2/1–4/1 змінюється у незначній мірі. Однак співвідношення груп CH_3 і Si-OH помітно змінюється за збільшення співвідношення МТЕОС/ТЕОС до 3/1–4/1, що, ймовірно, пов'язано з активною конденсацією поверхневих силанольних груп і приводить до утворення агрегатів.

За більш жорстких умов коагуляції (рН = 11) описані процеси відбуваються значно швидше, що призводить до отримання вкрай неоднорідного порошку гібридного гелю.

Таким чином, встановлено оптимальний склад гелевих еластичних покриттів (МТЕОС/ТЕОС = 2/1, коагуляція при рН = 9 через 0,5 год. після приготування золю). Показано, що збільшення вмісту МТЕОС в суміші призводить до втрати еластичності покриття за рахунок активізації спільної поліконденсації продуктів і напівпродуктів гідролізу МТЕОС і ТЕОС і, як наслідок, утворення клатратів у структурі гелю і об'єднання глобул гелю в більші агрегати.

2.3.2 Рентгенофазовий аналіз експериментальних гібридних гелів

Ступінь однорідності отриманого гелю визначали за допомогою рентгенофазового методу аналізу на автоматизованому комплексі ЕВМ типу ІВМ - рентгенівський дифрактометр ДРОН-2 в монохроматизованому Cu-K_α випромінюванні ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Ідентифікацію сполук проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней ($d, \text{ \AA}$) та відносних інтенсивностей експериментальних дифрактограм з даними електронної картотеки PCPDFWIN.

Рентгенофазовий аналіз є якісним методом визначення кристалічних фаз у матеріалі. Речовини з різною кристалічною решіткою поглинають γ -випромінювання у різному ступеню. На рентгенограмі дифракційні максимуми мають тим меншу інтенсивність, чим сильніше речовина поглинає γ -промені. Також на інтенсивність дифракційного максимуму впливають такі фактори як кількість фази, ступінь дефектності її решітки та багато інших. У зв'язку з цим за інтенсивністю смуг на дифрактограмі багатокомпонентного матеріалу можна судити про кількість будь-якої фази.

Для точного визначення співвідношень фаз використовується кількісний метод рентгенівського аналізу [322]. Однак у тих випадках, коли досліджувані матеріали мають низький ступінь кристалічності, використовувати кількісний метод аналізу не видається можливим.

Дифрактограми експериментальних гібридних гелів, одержаних в умовах кислотно-основного гідролізу в системі МТЕОС/ТЕОС, представлені на рис. 2.8.

Якщо гель неоднорідний, в його структурі утворюються клатрати, які сприяють формуванню опалоподібної склофази при термообробці, як це було доказано в [321]. Її утворення є причиною затримки кристалізації фаз при термообробці: дифрактограми представлені набором або слабо виражених розмитих максимумів, або у вигляді гало. Однорідний гель не містить клатратів, тому при термообробці не відбувається затримка кристалізації, що на дифрактограмах проявляється у вигляді набору дифракційних максимумів достатньої інтенсивності для ідентифікації фаз.

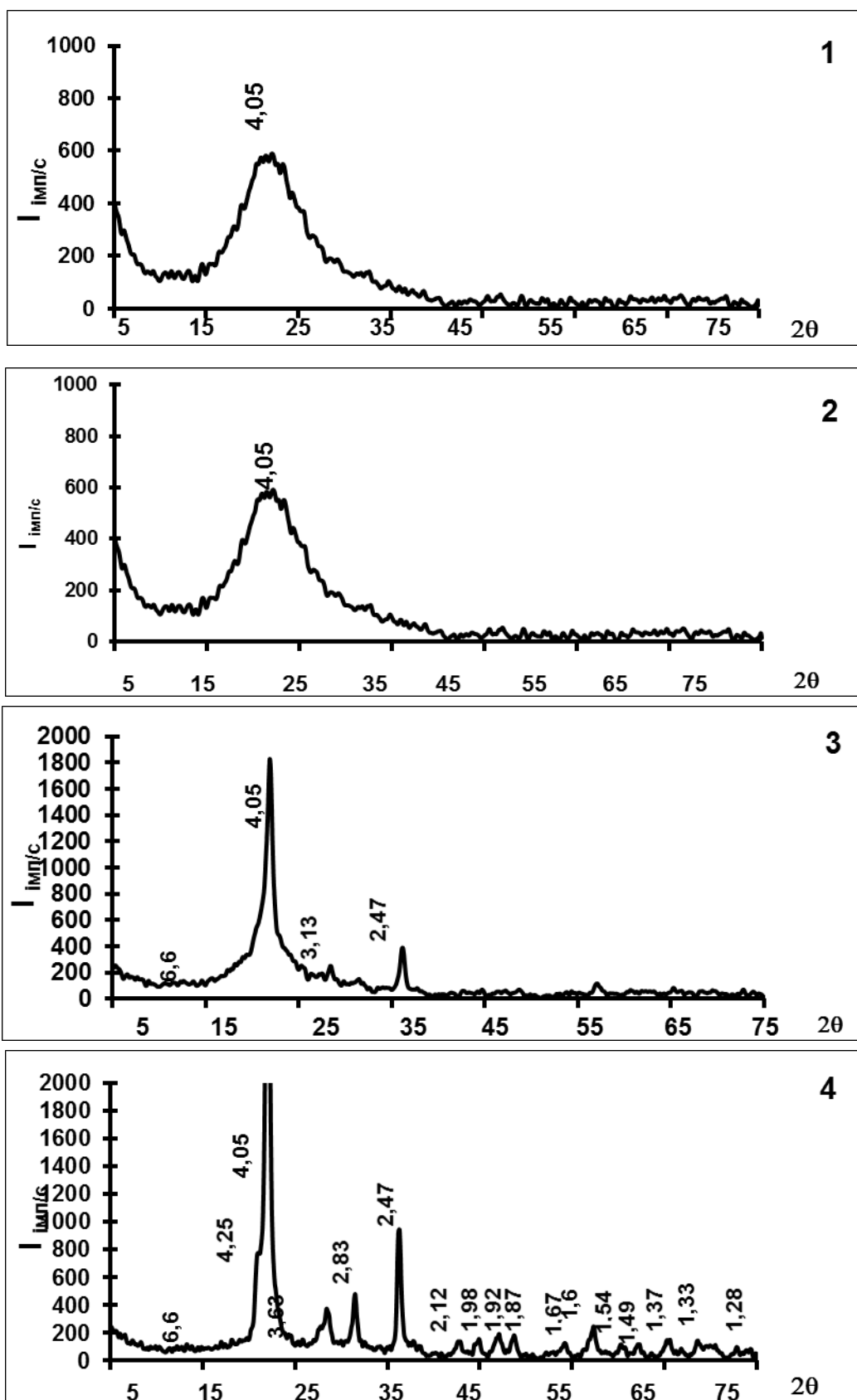


Рис. 2.8 – Дифрактограми гелів зі співвідношенням МТЕОС/ТЕОС = 2/1.

Температура термообробки, °С: 1 – 700, 2 – 800, 3, 4 – 900.

Концентрація коагулятора: 1–3 – 30 %, 4 – 1 %

Відома методика визначення вмісту кожної фази в матеріалі шляхом порівняння його рентгенограми з рентгенограмами еталонів фаз, що складають досліджуваний матеріал [322]. У нашому випадку фази-еталони приготувати не видавалося можливим, тому максимальну інтенсивність піку на дифрактограмах, знятих в одному режимі, брали за одиницю, а інтенсивності характеристичних піків досліджуваних фаз розраховували в частках до одиниці. Така методика дозволяла встановити за зміною співвідношення фаз основні тенденції досліджуваних процесів та визначитися з подальшим напрямом досліджень.

На дифрактограмі наявний характеристичний дифракційний максимум кристобаліту, який відповідає міжплощинній відстані $4,05 \text{ \AA}$.

Відомо, що α -кристобаліт (SiO_2) утворюється за температури вище $1260 \text{ }^\circ\text{C}$. При термообробці кремнеземистих гелів розвиваються великі деформаційні напруги, що призводить до значної інтенсифікації кристалізації кремнезему у вигляді високотемпературних і навіть високобаричних модифікацій. Але така активна кристалізація можлива тільки за умов однорідності вихідного гелю. З графіків видно, що формування характеристичного піку кристобаліту спостерігається вже при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ – на дифрактограмі наявний розмитий пік при $4,05 \text{ \AA}$, що свідчить про достатній ступінь однорідності гелю. Інтенсивність основного піку кристобаліту зростає з підвищенням температури термообробки гелю; при цьому кількість рентгеноаморфної частини різко знижується.

Судячи з різкого підвищення інтенсивності основного піку кристобаліту, зменшення його ширини та зменшення рентгеноаморфної фази, можна зробити також висновок про вплив концентрації коагулятора на ступінь однорідності гібридного гелю: чим м'якше проходить процес змінення рН гідролізату від кислої до лужної області, тобто чим менше концентрація коагулятора, тим вищим є ступінь однорідності гелю і тим активніше проходить кристалізація SiO_2 (рис. 2.8 (4)). Результати

ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу узгоджуються між собою, тому можна вважати співвідношення МТЕОС/ТЕОС = 2/1 оптимальним.

2.3.3 Дослідження процесів термодеструкції експериментальних гібридних гелів

Кремнійорганічні гелі витримують високі температури, не спалахують і не виділяють шкідливих речовин, однак залишаються не з'ясованими процеси термодеструкції й фазоутворення в досліджуваних золь-гель композиціях при тривалому нагріванні, а також вплив технологічних параметрів отримання композицій на фазовий склад після їх термообробки.

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.). Термограми досліджуваних гелів отримували в одному режимі, використовуючи однакову наважку.

На рис. 2.9 представлено термограму експериментального гібридного покриття на основі композиції зі співвідношенням МТЕОС/ТЕОС = 2/1.

Слабо виражений ендотермічний ефект при 110 °С супроводжує дегідроксилювання гелю з незначною втратою маси (0,68 %), що узгоджується з відомостями про механізм полімеризації у кремнійорганічних гелях у лужному середовищі: зростання ланцюга Si-O-Si та його розгалуження відбувається без утворення клатратів; таким чином, спирт і вода, що утворилися у процесі гідролізу, можуть вільно видалятися з реакційної суміші [27, 28].

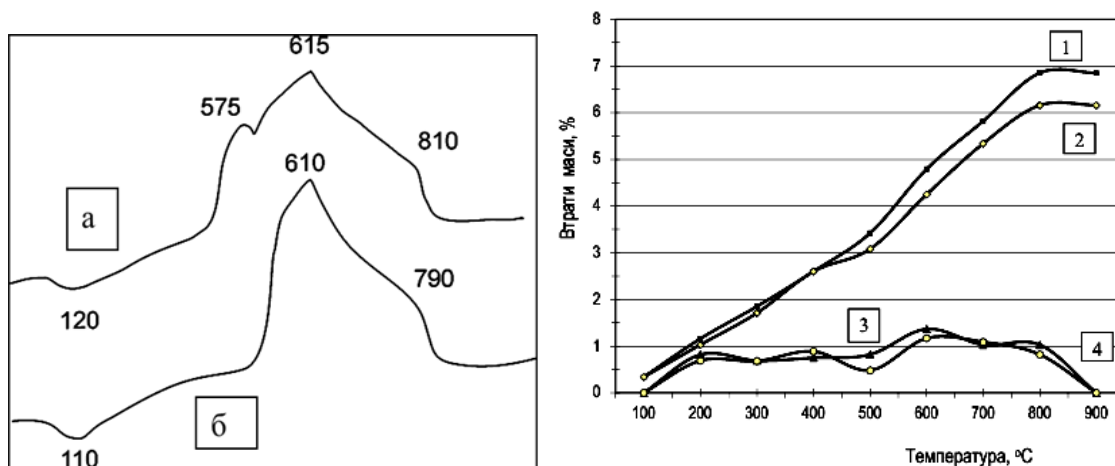


Рис. 2.9 – Диференційно-термічний аналіз гібридних гелів системи МТЕОС/ТЕОС, одержаних при рН коагуляції: а) рН = 8, б) рН = 9; втрати маси гелю при рН коагуляції: 1 – 8, 2 – 9; приріст втрат маси при рН коагуляції: 3 – 8, 4 – 9.

Таким чином, незначні втрати маси при 110 °С пов'язані з видаленням залишкових кількостей продуктів гідролізу метилтриетоксисилану і тетраетоксисилану, що підтверджує інфрачервона спектроскопія. За підвищення температури термічної обробки до 600-610 °С яскраво виражений екзотермічний ефект термоокислювальної деструкції гелю супроводжується додатковою втратою 3,42 % маси гелю. З огляду на те, що цей процес протікає в досить широкому температурному інтервалі (480–780 °С), помітних пошкоджень покриття не спостерігається.

Слід враховувати, що саме в інтервалі зазначених температур починається перебудова кремнекисневого каркаса гелю з утворенням криптокристалічної фази кристобаліту (рис. 2.9), яка відбувається з незначним збільшенням об'єму, тим самим знижуючи напруження, що виникли при термоокислювальній деструкції в покритті.

2.3.4 Вивчення мікроструктури гібридних гелів системи МТЕОС-ТЕОС

Процеси формування еластичної структури покриттів у часі вивчали в прохідному неполяризованому світлі, для чого готували одно-, дво- і тришарові покриття, нанесені на предметні скельця. Сушіння таких покриттів здійснювали у двох режимах: перший режим: одна доба в закритому об'ємі, другий режим – 1 доба в закритому об'ємі + 1 доба на відкритому повітрі.

У момент зміни рН від 4 до 7 введенням слабкого розчину луку (1 %-й NaOH) відбувається компенсація зарядів на первинних глобулах золю SiO_2 , що призводить до помітного збільшення його в'язкості за рахунок утворення асоціатів, їх просторової організації та часткового зшивання в результаті поліконденсації [29,30].

На рис. 2.10 представлено мікроструктуру покриття, отриманого в умовах «м'якого» сушіння в закритому об'ємі. При цьому етанол, використаний як органічний розчинник, а також той, що виділився у процесі гідролізу кремнійорганічних компонентів, поступово видаляється з отриманого покриття, не створюючи напруги, що зумовлює запобігання деформації покриття.

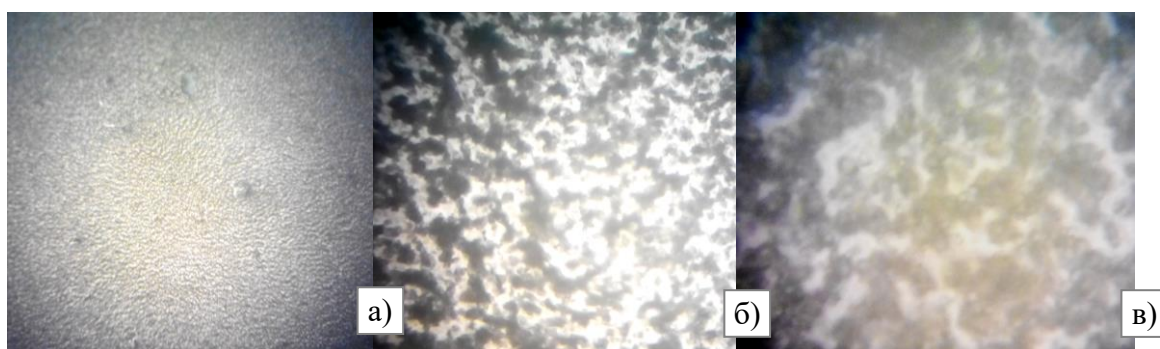


Рис. 2.10 – Мікроструктура одношарових покриттів.

Сушіння: а, б – 1 доба в закритому об'ємі;

в – 1 доба в закритому об'ємі + 1 доба на відкритому повітрі.

Збільшення: а) $56\times$, б) $350\times$, в) $560\times$. Світло, що проходить

Через 1 добу після нанесення гелю на скельця покриття мали однорідну структуру, тріщини були відсутні (рис. 2.10, а). За збільшення 350^x добре видно результат самоорганізації первинних глобул золю SiO₂: сферичні частинки різного розміру зібралися в ланцюжки, подекуди з'єднані в пучки за допомогою дрібних сферичних частинок (рис. 2.10, б).

Після сушіння протягом 1 доби в закритому об'ємі й 1 доби на відкритому повітрі структура покриття дещо змінюється (рис. 2.10, в). Під мікроскопом добре видно зміну середнього розміру глобул: кількість дрібних частинок помітно знизилася, а розмір середніх і великих – збільшився, що можна пояснити ефектом перекоонденсації – процесом розчинення дрібних частинок гелю на поверхні великих часток, що супроводжується зростанням останніх.

Ланцюжкова структура (утворення лінійних полімерних гелевих структур) зберігається, збільшення кількості поперечних зшивань не знайдено, а значить, немає передумов для окрихчення, деформації та відшаровування покриття. Дійсно, цілісність покриття збереглася, тріщин не спостерігалось і через 2 тижні після приготування [31].

Сушіння покриттів на відкритому повітрі відразу після приготування приводило до утворення волосяних тріщин (рис. 2.11).

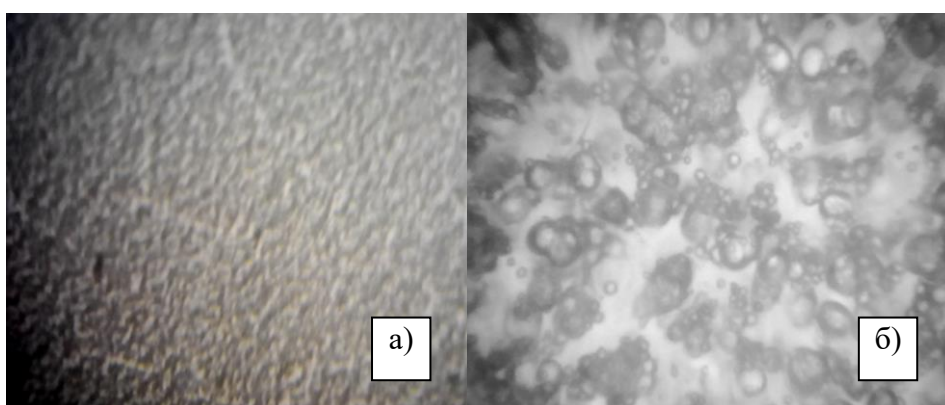


Рис. 2.11 – Мікроструктура одношарових покриттів.

Збільшення: а) 56^x, б) 560^x. Світло, що проходить.

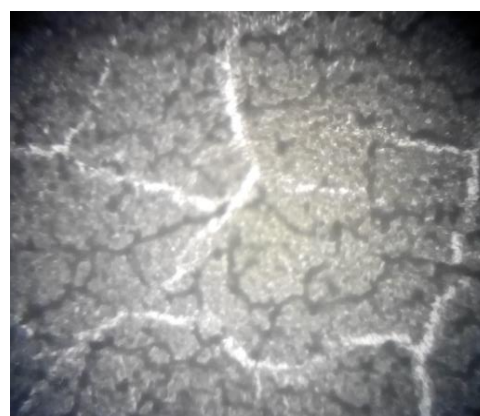
Сушіння на відкритому повітрі – 2 доби

У результаті більш активного видалення розчинника з покриття процеси перекоонденсації тонких часток не відбуваються, тому покриття має неоднорідну структуру і, як наслідок, в місцях яскраво вираженої неоднорідності (по межі між ланцюжками з великих глобул і ланцюжками з дрібних глобул) розвиваються тріщини.

Сушіння дво- і тришарових покриттів на відкритому повітрі також призводило до утворення волосяних тріщин, однак відшаровування покриттів не спостерігалось. За збільшення $560\times$ в покриттях було слабо видно тріщини верхнього шару і практично перпендикулярні кожній з них тріщини нижнього шару (рис. 2.12, а). Ймовірно, таке розташування тонких тріщин призводить до компенсації сумарних напружень і деформацій в покритті, що запобігає його відшаруванню.



а)



б)

Рис. 2.12 – Мікроструктура двошарових покриттів.

Сушіння на відкритому повітрі протягом 1 доби.

Збільшення: а – $560\times$, б – $56\times$. Світло, що проходить.

а – тріщини верхнього і нижнього шарів покриття, одержаного за зміни рН від 3 до 7;

б – відшароване покриття, одержане за зміни рН від 3 до 9

Для порівняння були отримані покриття в умовах більш різкого змінення рН (від 3 до 9) і сушіння на відкритому повітрі. Розвиток великих

тріщин після сушіння протягом 1 доби призводило до практично повного руйнування і відшарування покриття (рис. 2.12, б).

Можна дійти висновку, що умови змінення рН від 4 до 7 і м'яке сушіння дозволяють реалізувати не тільки самоорганізацію частинок золю в ланцюжки, а й регулювати їх розмір за рахунок процесу переконденсації, зберігаючи цілісність і еластичність покриття.

Висновки

Вивчено процеси гелеутворення в гібридних композиціях системи МТЕОС – ТЕОС. Запропонований метод вивчення структуроутворення в гелях з використанням ІЧ-спектроскопії дозволив обґрунтувати вибір оптимального складу гібридного гелю SiO_2 .

Встановлено, що в гібридних гелях зі співвідношенням $\text{МТЕОС/ТЕОС} = 2/1$ формується найбільш однорідна структура, що підтверджено ІЧ-спектроскопією та рентгенофазовим методом аналізу.

Встановлено, що для одержання щільних покриттів гібридні гелі необхідно сушити за кімнатної температури в закритому об'ємі для здійснення процесу переконденсації гелевих частинок і утворення однорідного гелю.

2.4 Дослідження процесів гелеутворення в лужних золях тетраетоксисилану

Гелі, отримані в лужній області рН, характеризуються значно меншою лінійною усадкою при нагріванні, ніж кислі гелі [10], тому завданням досліджень було розроблення складу вогнестійкого покриття на основі золів тетраетоксисилану, отриманих за наявності лужного каталізатора гідролізу.

Відомо, що гідроліз тетраетоксисилану може відбуватися не тільки за наявності кислотного каталізатора (кислий гідроліз), але й з використанням лужного каталізатора (лужний гідроліз). При цьому слід

брати до уваги, що швидкість лужного гідролізу значно нижче, ніж у кислого гідролізу. У зв'язку з цим для одержання однорідних гелевих покриттів на основі ТЕОС в умовах лужного гідролізу необхідно було вивчити вплив концентрації лужного каталізатора на процеси термодеструкції отриманих гелів. Нез'ясованим також є вплив типу органічного розчинника на одержання однорідного покриття.

Склад експериментальних гелів, отриманих в умовах лужного гідролізу ТЕОС, наведений у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Склади експериментальних лужних золів тетраетоксисилану

№	ТЕОС	Вода	Спирт	NaOH
1	61,5	15,5	23	1,0
2	50	27	23	1,0
3	50	27	23	0,75
4	50	27	23	0,5
5	50	27	23	0,3
6	50	50	23	0,5
7	38,5	38,5	23	0,75
8	11,5	65,5	23	0,75

2.4.1 Дослідження процесів термодеструкції лужних гелів тетраетоксисилану

Завдяки реалізації лужного механізму поліконденсації основна частина розчинника випаровується на стадії сушіння покриття, не утворюючи клатратів у структурі гелю. Оптимальну кількість каталізатора гідролізу визначали за допомогою диференційно-термічного аналізу за величиною втрат маси під час нагрівання гелів експериментальних складів в інтервалі температур 20-500 °C (табл. 2.4).

Таблиця 2.4.

Зміна маси зразків основних гелів під час нагрівання

Тем- пера- тура, °С	Вміст каталізатора NaOH, мас. %							
	0,3		0,5		0,75		1,0	
	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %
60	0	0	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0,68	0,68	0	0
100	0	0	0,68	0,68	1,35	0,67	1,35	1,35
120	0,68	0,68	2,03	1,35	3,38	2,03	3,38	2,03
140	1,35	0,67	2,28	1,35	5,41	2,03	5,41	2,03
160	1,35	0	4,05	0,67	6,76	1,35	6,76	1,35
180	2,16	0,81	4,73	0,68	8,11	1,35	7,43	0,67
200	3,24	1,08	5,41	0,68	8,78	0,67	8,11	0,68
220	5,41	2,17	6,08	0,67	9,46	0,68	8,78	0,67
240	8,11	2,7	6,49	0,41	9,46	0	8,78	0
260	10,14	2,03	6,76	0,27	9,73	0,27	8,91	0,13
280	13,51	3,37	7,43	0,67	9,73	0	9,19	0,28
300	15,95	2,44	8,11	0,68	9,73	0	9,19	0
320	17,57	1,62	8,78	0,67	9,73	0	9,19	0
340	18,92	1,35	9,46	0,68	9,73	0	9,46	0,27
360	20,0	1,08	10,14	0,68	10,14	0,41	9,46	0
380	22,3	2,3	12,16	2,02	10,14	0	9,73	0,27
400	23,65	1,35	13,51	1,35	10,81	0,67	10,81	1,08
420	24,32	0,67	14,19	0,68	11,35	0,68	11,35	0,54
440	25,66	1,34	14,86	0,67	11,89	0,40	11,89	0,54
460	26,22	0,56	15,68	0,82	12,16	0,27	12,16	0,27
480	27,03	0,81	16,89	1,21	12,43	0	12,43	0,27
500	27,7	0,63	16,89	0	12,43	0,27	12,43	0

Втрати маси експериментальних гелів починаються за температур більше 80 °С. Це дає можливість прискорювати формування покриття сушінням за температур 60–80 °С.

Як видно з таблиці 2.4, за підвищення вмісту лужного каталізатора загальні втрати маси зразків (Р) знижуються від 27,7 % в гелі, що містить 0,3 % каталізатора, до 12,43 % в гелях з 0,75–1 % каталізатора. Важливою характеристикою гелю є те, наскільки швидко він втрачає масу під час нагрівання, що можна визначити, розраховуючи приріст втрат маси (ΔP) при підйомі температури на кожні 20 °С. Згідно результатів, наведених у таблиці 2.4, у зоні оптимуму знаходяться гелі, що містять 0,75 і 1 % каталізатора.

Для визначення оптимального складу лужного гелю залежно від концентрації каталізатора NaOH і температури нагрівання експериментальні дані, отримані під час термографічного дослідження, обробляли за допомогою програми SMath Studio.

Розрахунок коефіцієнтів регресії за результатами експериментів виконували за такими формулами:

$$b_0 = \delta_0' \sum_{u=1}^n y_u - \delta_0'' \sum_{u=1}^n \sum_{i=1}^k x_{iu}^2 y_u ; \quad (2.1)$$

$$b_i = \delta_i \sum_{u=1}^n x_{iu} y_u ; \quad (2.2)$$

$$b_{ij} = \delta_{ij} \sum_{u=1}^n x_{iu} x_{ju} y_u ; \quad (2.3)$$

$$b_{ii} = \delta_{ii}' \sum_{u=1}^n x_{iu}^2 y_u + \delta_{ii}'' \sum_{i=1}^k \sum_{u=1}^n x_{iu}^2 y_u - \delta_{ii}''' \sum_{u=1}^n y_u , \quad (2.4)$$

де i – номер стовпця;

x_{iu} – елементи i -го стовпця;

y_u – результат експерименту при відповідних параметрах.

Значення δ , які входять до формул (2.1)–(2.4), брали з [323]: $\delta_0' = 0,2$, $\delta_0'' = 0,1$, $\delta_i = 0,125$, $\delta_{ij} = 0,25$, $\delta_{ii}' = 0,125$, $\delta_{ii}'' = 0,0188$, $\delta_{ii}''' = 0,1$.

Отримане у результаті розрахунків, проведених на основі даних із таблиці 2.4, і подальшої статистичної обробки рівняння регресії має вигляд:

$$\Delta m = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{NaOH}} + B_2 \cdot T + B_{12} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot T + B_{11} \cdot c_{\text{NaOH}}^2, \quad (2.5)$$

де $B_0 = -0,041 \%$, $B_1 = -17,777$, $B_2 = 0,087 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$, $B_{12} = -0,077 \text{ K}^{-1}$, $B_{11} = 22,79 \text{ \%}^{-1}$, а значення температури беруться за шкалою Цельсія.

Виконавши розрахунок коефіцієнтів регресії, оцінювали їхню значущість за критерієм Стюдента. Довірчий інтервал визначали за формулою:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0.05; f_y)} \sqrt{\frac{s_y^2}{n}}, \quad (2.6)$$

де $t_{(0.05; f_y)}$ – 5 %-ова точка розподілу Стюдента з f_y ступенями свободи,

s_y^2 – дисперсія відтворюваності (помилка досліду).

У залежності (2.5) наявні доданки з усіма можливими коефіцієнтами квадратичного розкладання, за винятком доданку із квадратом температури. Така ситуація склалася в результаті оцінки значущості доданків рівняння за критерієм Стюдента за рівня значущості 5 %. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями втрати маси становить $\sigma_{\Delta m} = 1,3 \%$.

Отримавши поліноміальну модель, проводили статистичну оцінку. Перевіряли відтворюваність процесу за критерієм Кохрена за формулою:

$$G = \frac{S_{u\max}^2}{\sum_{u=1}^n S_u^2} \leq G_{(0,05;f_n;f_u)}, \quad (2.7)$$

де $s_u^2 = \frac{\sum_{p=1}^m (y_{up} - y_u^-)^2}{m-1}$ – дисперсія, яка характеризує розсіювання

результатів досліджень на u -му рівні факторів;

$p = 1, 2, \dots, m$ – число паралельних дослідів;

$s_{u\max}^2$ – найбільша з дисперсій в рядках;

$G_{(0,05;f_n;f_u)}$ – табличне значення критерію Кохрена при 5 % -му рівні значущості;

$f_n = n$ – число незалежних оцінок дисперсії;

$f_u = m-1$ – число ступенів свободи кожної оцінки.

Адекватність моделей перевіряємо за критерієм Фішера:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_0^2} \leq F_{(0,05;f_{ад};f_y)}, \quad (2.8)$$

де $s_{ад}^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_u^- - y_u)^2}{n-k-1}$;

y_u – розрахункове значення відгуку в u -му досліді;

$F_{(0,05;f_{ад};f_y)}$ – критерій Фішера при 5% -му рівні значущості;

$f_{ад}$ – число ступенів свободи дисперсії адекватності;

f_y – число ступенів свободи дисперсії відтворення.

Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (2.5) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5 % та відтворюваності процесу показала, що $G = 0,652 < G_{(0,05;f_n;f_u)} = 0,807$, $F = 2,7862 < F_{(0,05;f_{ад};f_y)} = 3,9381$, отже рівняння (2.5) є адекватним.

Графічне зображення залежності втрати маси лужного гелю ТЕОС від концентрації каталізатора NaOH і температури нагрівання подано на рис. 2.13 і 2.14.

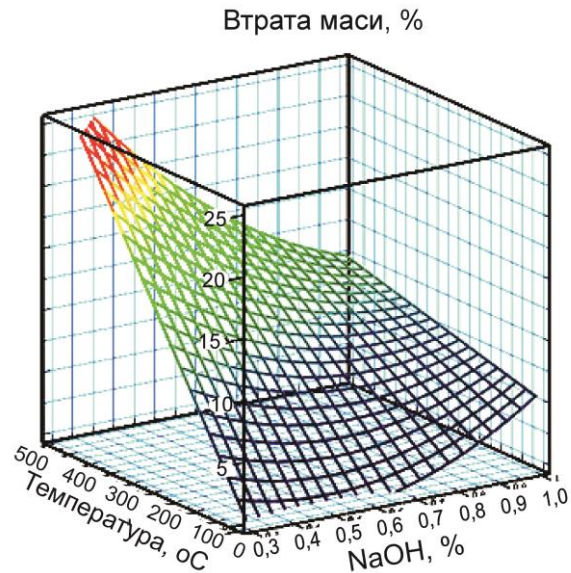


Рис. 2.13 – Графік залежності втрати маси лужного гелю ТЕОС $\Delta m, \%$ від концентрації каталізатора NaOH $c_{\text{NaOH}}, \%$ і температури нагрівання $T, ^\circ\text{C}$

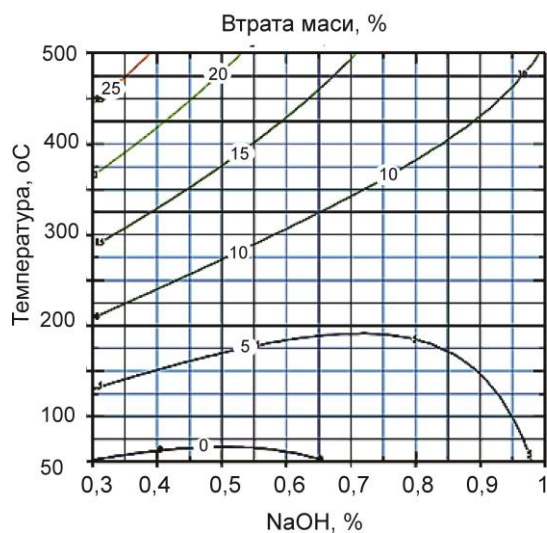


Рис. 2.14 – Номограма для визначення втрати маси лужного гелю ТЕОС під час термообробки залежно від концентрації каталізатора NaOH $c_{\text{NaOH}}, \%$ і температури нагрівання $T, ^\circ\text{C}$

Значення концентрації каталізатора NaOH $c_{\text{NaOH}}^{\text{min}}$, яке за заданої температури відповідає мінімальним втратам маси, можна визначити з умови:

$$\frac{\partial \Delta m}{\partial c_{\text{NaOH}}} = 0.$$

Останнє співвідношення, з урахуванням залежності (2.5), набуває вигляду:

$$B1 + B12 \cdot T + 2 \cdot B11 \cdot c_{\text{NaOH}}^{\text{min}} = 0,$$

якому, з урахуванням числового значення коефіцієнтів $B1 = -17,777$, $B12 = -0,077 \text{ K}^{-1}$, $B11 = 22,79 \text{ \%}^{-1}$ можна надати форму:

$$c_{\text{NaOH}}^{\text{min}}(T) = 0,39 + 0,0017 \cdot T, \% . \quad (2.9)$$

Таким чином, найбільш перспективним є застосування лужного каталізатора з концентрацією 0,8 %, тому що саме така його кількість забезпечує мінімальну зміну маси гелю під час нагрівання в інтервалі температур 200–500 °С.

2.4.2 Вплив типу органічного розчинника на ступінь однорідності лужних гелів

Дослідження впливу розчинників на ступінь однорідності гелів проводили на лужних гелях ТЕОС, отриманих за наявності метанолу, етанолу (70 % і 96 %-ї концентрації) та без органічних розчинників. Під час приготування було помічено, що найбільшою однорідністю характеризувався золь, одержаний за наявності метанолу. Широко відомо,

що метанол забезпечує досить високий ступінь гомогенності композицій, тому реакція гідролізу ТМОС значно випереджає процес поліконденсації [11]. 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 у процесі гідролізу.

Такий ефект спостерігається і в нашому експерименті, тому що в разі неповного видалення метанолу зі структури гелевого покриття відбувалося б його активне загоряння за низьких температур. Але, враховуючи токсичність цього компонента було прийнято рішення не використовувати його в подальших дослідженнях.

Без органічних розчинників золі ТЕОС були непрозорими, швидко втрачали текучість (бо за величиною рН знаходяться у вкрай нестійкій області). Покриття на їх основі були дуже жорсткими, хоча і показали підвищення вогнестійкості під час випробувань. Враховуючи, що основною вимогою до текстильних просочених матеріалів є еластичність, склади золів без органічних розчинників надалі також не використовували.

З огляду на токсичність метанолу, звичайно, доцільніше використовувати менш шкідливі розчинники, наприклад, етанол.

Мета використання органічного розчинника – створити найсприятливіші умови для контакту ТЕОС і води та підвищення швидкості реакції гідролізу. Однак, оскільки етанол завжди містить воду, ступінь однорідності золю може знижуватися залежно від концентрації етанолу. Було встановлено, що використання етанолу більш високої концентрації не забезпечувало потрібного ступеня однорідності золю, а саме: отримані золі були непрозорими, достатньо швидко змінювали свою текучість, з часом спостерігалось їх розшарування. Поясненням може служити невдалий вибір співвідношення ТЕОС/вода (80/20). Ймовірно, кількості води не вистачає для гідролізу етоксильних груп, що призводить до отримання поліетоксисилоксанів у структурі гелю. Тому, незважаючи

на використання чистого етанолу, ступінь однорідності гелю є низьким. За умови гелеутворення в неоднорідному золі, отриманому за наявності 96 %-го спирту, частина розчинника залишається у внутрішньо глобульному просторі. При контакті з вогнем різке нагрівання призводить до часткового розкладання неоднорідного гелю і згоряння розчинника, який виділився. Ймовірно, у процесі проведення гідролізу за лужним механізмом необхідно збільшити кількість води. Цей висновок знайшов підтвердження при використанні 70 %-го спирту: вода з нього бере участь у гідролізі ТЕОС, тому етоксильних груп $[-OC_2H_5]$ на поверхні кремнеземних глобул гелевого покриття значно менше, а ступінь однорідності вище.

Висновки

Основною проблемою у випадку одержання золів ТЕОС у лужній області рН є важкість одержання стабільних результатів за однорідністю гелю. Залежно від концентрації органічного розчинника, концентрації лужного каталізатора, співвідношення ТЕОС/вода в широкому інтервалі змінюється ступінь однорідності золю, його текучість, час гелеутворення.

Але позитивним результатом є визначення можливості не використовувати складні температурні режими для сушіння просочених зразків текстильних матеріалів: було встановлено взаємозв'язок між втратами маси під час термообробки гелів та їх умовами сушіння одержаних гелевих покриттів.

Тому, на наш погляд, доцільніше використовувати золі ТЕОС, одержані в умовах кислотно-основного гідролізу.

2.5 Дослідження процесів гелеутворення в золях тетраетоксисилану, отриманих кислотно-основним гідролізом

Наявність метилтриетоксисилану (МТЕОС) у складі прекурсорю золю забезпечує адгезію отриманого покриття до тканини, гідрофобізує

поверхню покриття, а також не викликає алергічних реакцій у людей при контакті зі шкірою, тому його застосування у складі вогнезахисних композицій було визнано перспективним.

Однак єдиний виробник кремнійорганічних рідин в Україні, завод «Кремнійполімер» (м. Запоріжжя), припинив випуск метилтриетоксисилану і тепер використовує імпортовані марки МТЕОС як сировинний матеріал для виробництва різних високомолекулярних силіконових рідин. У зв'язку з цим є актуальними дослідження з розробки складів кремнійорганічних вогнестійких композицій, які не містять дефіцитний МТЕОС.

Незважаючи на те, що золі на основі тетраетоксисилану дуже широко використовуються в різних галузях промисловості, в технічній літературі основну увагу приділено одержанню або заданого складу покриттів, або певних властивостей покриттів. Не виявлено інформації щодо впливу складу золів ТЕОС на еластичність гелевих покриттів. Залишаються нез'ясованими і тому вимагають додаткового вивчення основні фактори, що впливають на зміну еластичності покриттів на основі гібридних гелів SiO_2 .

2.5.1 Дослідження технологічних параметрів процесу кислотно-основного гідролізу ТЕОС

Опираючись на відомості, наведені в розділі 2.1, можна дійти висновку, що ступінь однорідності золів і гелів визначається механізмом поліконденсації, який залежить від концентрації іонів водню під час гідролізу вихідних кремнійорганічних сполук [45]. За збільшення швидкості гідролізу тетраетоксисилану і за умов уповільнення процесу поліконденсації золь набуває прядомості, а гелі є еластичними.

Як вже було сказано [7], суттєвий вплив на властивості гелю, що утворюється під час гідролітичної поліконденсації етилсилікатів, справляє співвідношення між вмістом у системі води і кремнійорганічної речовини. З підвищенням у реакційній суміші вмісту води швидкість гідролізу

тетраетоксисилану зростає, але введення більше 3 молей води на 1 моль ТЕОС прискорює процес конденсації, у результаті чого утворюється силікагель просторової будови, що не буде володіти еластичними властивостями. Тому для одержання однорідних гелевих покриттів на основі кислотно-основного гідролізу ТЕОС необхідно було вивчити оптимальне співвідношення між ТЕОС і водою. Для цього досліджували умови отримання гелю з оптимальною втратою маси залежно від температури нагрівання під час термообробки гелю та концентрації ТЕОС.

Для оброблення результатів експериментів і побудови математичних моделей використовували математичний метод планування експерименту. Оскільки досліджували вплив тільки двох факторів, то був поставлений експеримент типу 2^2 [323]. Для побудови полінома другого порядку використовували метод, запропонований Боксом і Вільсоном. У роботі використовували ротатабельні плани другого порядку, оскільки вони, на відміну від ортогональних, дозволяють передбачити значення функції відгуку з дисперсією, однаковою на рівних відстанях від центру плану. Для цього додатково проводили експерименти в центрі плану (на нульовому рівні) й на відстані d від центру. У цьому випадку зоряне плече d вибирали з умови інваріантності плану до звернення. В умовах проведення двох факторного експерименту для побудови центрального композиційного ротатабельного плану брали 4 зіркові точки і 5 точок на нульовому рівні. Величина плеча d для зіркових точок дорівнює 1,414.

Матриця двох факторного ротатабельного плану другого порядку представлена в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

Номер досліджу	Фактори в безрозмірній системі координат		Експериментальне значення відгуку
	x_1	x_2	
1	-1	-1	y_1
2	-1	1	y_2
3	1	-1	y_3
4	1	1	y_4
5	$-\sqrt{2}$	0	y_5
6	$\sqrt{2}$	0	y_6
7	0	$-\sqrt{2}$	y_7
8	0	$\sqrt{2}$	y_8
9	0	0	y_9
10	0	0	y_{10}
11	0	0	y_{11}
12	0	0	y_{12}
13	0	0	y_{13}

Безрозмірна змінна x пов'язана із розмірною змінною z співвідношеннями:

$$x = \frac{z - z_m}{\Delta z}, \quad (2.10)$$

або

$$z = x \cdot \Delta z + z_m, \quad (2.11)$$

в яких центральним значенням z_m і характерним масштабом зміни Δz фактора z є

$$z_m = \frac{z_{\text{down}} + z_{\text{up}}}{2}, \quad \Delta z = \frac{z_{\text{up}} - z_{\text{down}}}{2}, \quad (2.12)$$

де z_{down} і z_{up} - основні нижнє і верхнє значення розмірного фактора z .

Першим фактором є концентрація ТЕОС $c_{\text{ТЕОС}}$, %. Для неї, на підставі раніше проведених досліджень [45, 51], в якості нижнього і верхнього рівнів взято значення $c_{\text{ТЕОС}_{\text{down}}} = 65\%$ і $c_{\text{ТЕОС}_{\text{up}}} = 75\%$, через що центральним значенням вказаного фактора є $c_{\text{ТЕОС}_m} = 70\%$, а характерний масштаб зміни складає $\Delta c_{\text{ТЕОС}} = 5\%$.

Другим фактором є температура нагрівання під час термообробки гелів T , °С. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взято значення $T_{\text{down}} = 200\text{ °С}$ і $T_{\text{up}} = 400\text{ °С}$, внаслідок чого центральним значенням вказаного фактора є $T_m = 300\text{ °С}$, а характерний масштаб зміни складає $\Delta T_m = 100\text{ °С}$.

З урахуванням зазначених обставин матриця результатів проведеного експерименту має вигляд (табл. 2.6).

Отримане у результаті розрахунків, проведених на основі даних із таблиці 2.6, рівняння регресії має вигляд:

$$\Delta m = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2, \quad (2.13)$$

де $b_0 = 20,2\%$, $b_1 = 1,176\%$, $b_2 = 3,252\%$, $b_{11} = 0,575\%$, $b_{22} = -2,208\%$.

У залежності (2.13) відсутній доданок з коефіцієнтом b_{12} , який відображає взаємний вплив факторів. За критерієм Стьюдента цей доданок є незначущою величиною за рівня значущості 5 %.

Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (2.13) з використанням критерію Фішера при рівні значимості 5 % також показала, що рівняння (2.13) є адекватним ($F = 2,7862 < F_{(0.05; f_{\text{ад}}; f_y)} = 3,9381$).

Таблиця 2.6

Номер досліджу	Фактори		Експериментальне значення втрати маси
	стеос, %	T, °C	Δm , %
1	65	200	16,88
2	65	400	22,8
3	75	200	14,69
4	75	400	20,63
5	63	300	22,95
6	77	300	19,39
7	70	159	10,6
8	70	441	20,61
9	70	300	20,28
10	70	300	20,48
11	70	300	19,88
12	70	300	20,64
13	70	300	19,72

Таким чином, перевірка адекватності моделі та відтворюваності процесу дала позитивний результат. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями втрати маси становить $\sigma_{\Delta m} = 0,35 \%$.

Поверхня, що відображає залежність (2.13), є «сідлом», центральна точка якого має безрозмірні координати:

$$x1.st = \frac{-b1}{2 \cdot b11} = 1,02, \quad x2.st = \frac{-b2}{2 \cdot b22} = 0,736,$$

і відповідає втраті маси $\Delta m.st = \Delta m(x1.st, x2.st) = 20,8 \%$.

Скориставшись співвідношенням (2.13), можна розрахувати положення сідлової точки у розмірних змінних:

$$c_{\text{TEOS.st}} = c_{\text{TEOS}}(x1.st) = 75,1 \%, \quad T_{\text{st}} = T(x2.st) = 373,6 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Залежність (2.13), скориставшись співвідношенням (2.10), можна представити у розмірному вигляді:

$$\Delta m = B0 + B1 \cdot c_{\text{TEOS}} + B2 \cdot T + B11 \cdot c_{\text{TEOS}}^2 + B22 \cdot T^2, \quad (2.14)$$

де $B0 = 119,81 \%$, $B1 = -3,457$, $B2 = 0,165 \text{ } \%\cdot\text{K}^{-1}$, $B11 = 0,023 \text{ } \%^{-1}$, $B22 = -2,208 \cdot 10^{-4} \text{ } \%\cdot\text{K}^{-2}$.

Графічне зображення залежності втрати маси гелю від концентрації ТЕОС і температури нагрівання подано на рисунку 2.15.

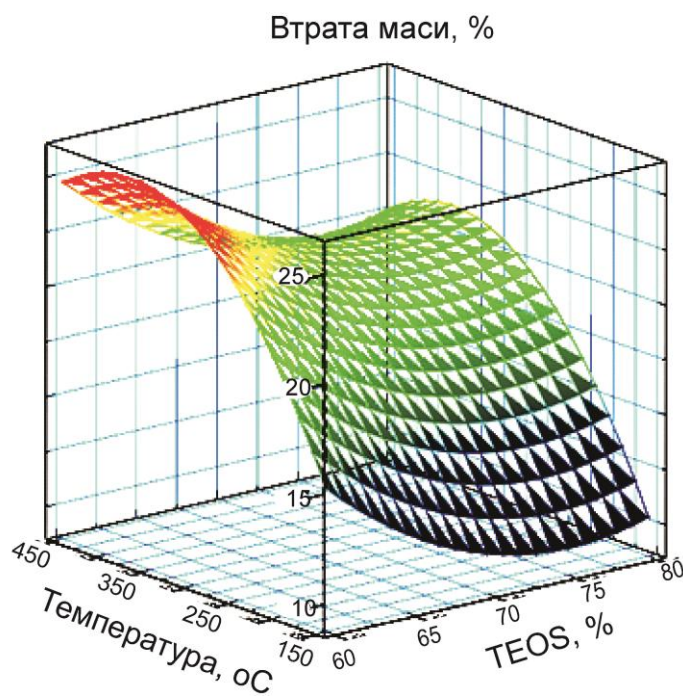


Рис. 2.15 – Графік залежності втрати маси гелю Δm , % від концентрації ТЕОС c_{TEOS} , % і температури нагрівання T , °С

Для більшої наочності на додачу до просторового графіка залежності втрати маси гелю від концентрації ТЕОС і температури нагрівання наведемо контурний варіант цього графіка (рис. 2.16).

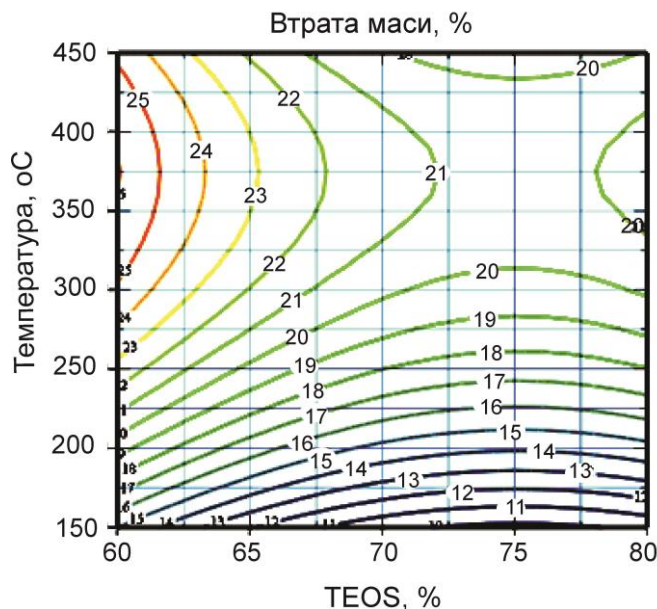


Рис. 2.16 – Номограма визначення втрати маси гелю Δm , % від концентрації ТЕОС $c_{\text{ТЕОС}}$, % і температури нагрівання T , °C

Відповідно до графіка на рис.2.16 за фіксованої температури нагрівання мінімальним втратам маси гелю відповідає умова рівності нулю похідної за концентрацією від рівняння регресії (2.14):

$$\frac{\partial \Delta m}{\partial c_{\text{ТЕОС}}} = B1 + 2 \cdot B11 \cdot c_{\text{ТЕОС}} = 0.$$

Звідки випливає, що $c_{\text{ТЕОС}} = \frac{-B1}{2 \cdot B22} = \frac{3,457}{2 \cdot 0,023} \approx 75,2\%$ і не залежить

від температури.

Отже, оптимальним співвідношенням між кількістю ТЕОС і води є 75:25.

Змінення технологічних параметрів гідролізу за наявності органічних розчинників також викликає або підвищення в'язкості золю, або зниження їх еластичності. Продукти, що виділяються у процесі гідролізу ТЕОС, частково випаровуються (як, наприклад, етанол), частково беруть участь у реакції поліконденсації (силаноли, силандіоли, хлорсиланоли і т.п.), а частина продуктів і напівпродуктів поліконденсації бере участь у продовженні процесу гідролізу (вода, етанол і хлорзаміщені димери- й тетрамери полікремнієвої кислоти) [38, 321]. Змінення співвідношення продуктів і напівпродуктів реакцій гідролізу та поліконденсації за різних технологічних умов проведення гідролізу призводить до отримання золів з різною в'язкістю і терміном гелеутворення, а покриття з них мають різну еластичність [12].

Дослідження тонких покриттів на волокнах тканини є дуже складними, потребують спеціальних методів досліджень (наприклад, скануючої електронної мікроскопії) й тому потребують тривалого часу. Якщо з досліджуваного золю одержувати волокна, їх набагато легше вивчати: морфологічні характеристики легко і швидко можна визначити за допомогою звичайної оптичної мікроскопії. Тому експериментальні золі вивчали, одержуючи з них гелеві волокна.

Волокна з досліджуваних золів з оптимальним співвідношенням тетраетоксисилан / спирт / вода / кислота, доведених до в'язкості, що забезпечує волокноутворювальні властивості, витягувались на лабораторній установці з центрифугою з обертовим диском і сушильною камерою (рис. 2.17).

Утворення волокон відбувалося за рахунок розтягування крапель тонкого струменя золю, який виливався на поверхню диска, що обертається, та їх відриву в момент досягнення кутової швидкості диска (за експериментально встановлених оптимальних значень швидкості обертання диска, а також співвідношення діаметра диска і розміру камери). Отримані волокна сушилися у сушильній шафі за температур 50–80 °С.

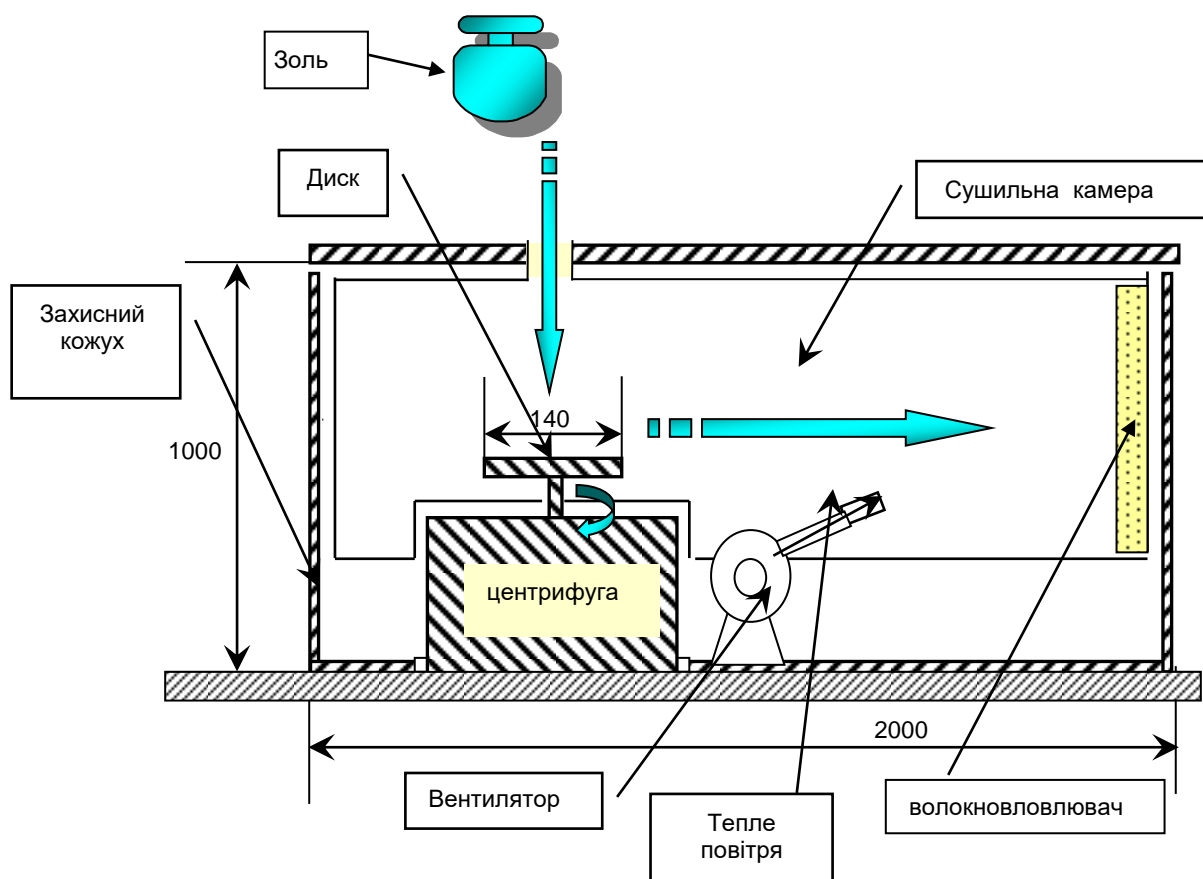


Рис. 2.17 – Схема установки одержання волокон з експериментальних гелів SiO_2

Для досліджень використовували кислі золі тетраетоксисилану, отримані за наявності різних типів органічних розчинників: спиртів (етанол), кетонів (ацетон) і складних ефірів (етилацетат), та їх суміші (складний розчинник) [34].

Експериментальні золі отримували за двома найбільш поширеними в золь-гель технології методами: гідролізом ТЕОС за кімнатної температури (холодний гідроліз) і на водяній бані при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (гарячий гідроліз) у відкритому та/або закритому просторі з комбінацією режимів сушіння. Загальна схема проведення кислотно-основного гідролізу ТЕОС представлена на рис. 2.18.

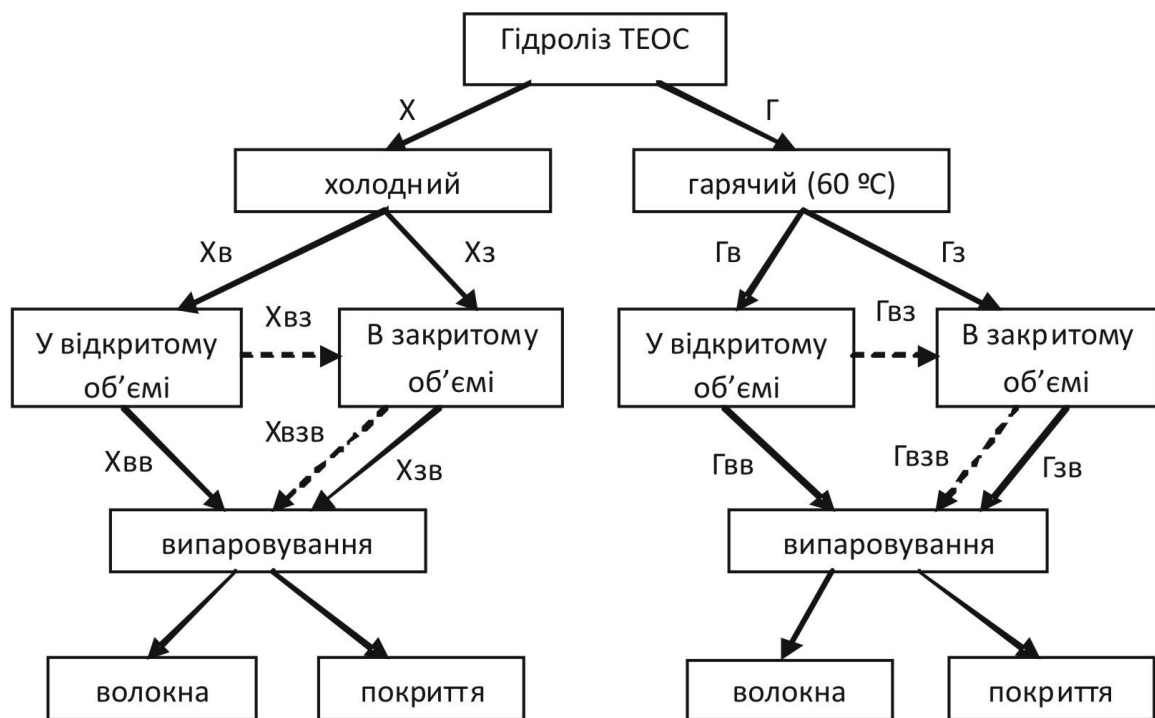


Рис. 2.18 – Схема одержання експериментальних золів та матеріалів

Час дозрівання золю, необхідний для формування еластичності гелю або його волокноутворювальних властивостей, змінювався в широкому інтервалі (від 1 до 12 діб).

В отриманих гелів досліджували вплив технологічних особливостей проведення гідролізу ТЕОС на фазовий склад, мікроструктуру та кількість кислотно-основних активних центрів на поверхні волокон із використанням ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу, термографічного аналізу, методу адсорбції кольорових індикаторів із водних розчинів.

2.5.2 Дослідження фазового складу волокон, одержаних із експериментальних гелів

Структурування в експериментальних гелях, отриманих під час холодного гідролізу ТЕОС із додаванням різних розчинників, досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри експериментальних гелів, отриманих у процесі гідролізу з розчинниками

(ацетон, етанол, етилацетат та комплексним розчинником, що складається із 20 % ацетону + 80 % етилацетату) представлені на рис. 2.19.

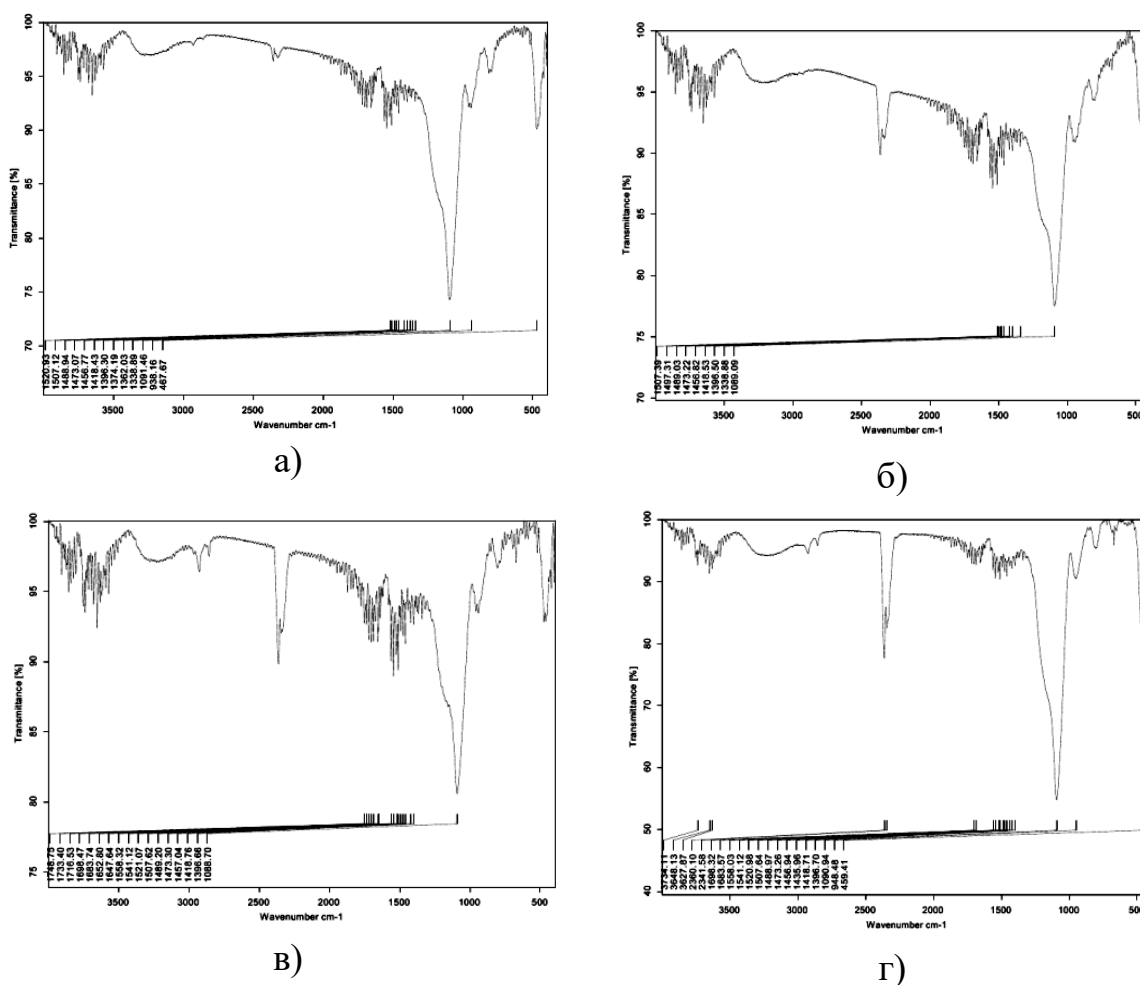


Рис. 2.19 – ІЧ-спектри експериментальних волокнистих гелів
Розчинники: а) ацетон; б) етанол; в) комплексний розчинник; г) етилацетат

Смуги поглинання відповідають коливанням зв'язків полікремнієвої кислоти ($\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), адсорбованої води (H-O-H) та органічного розчинника (зв'язки C-H, C-C). Спектри розрізняються за площею основної смуги поглинання коливання зв'язків $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ та $\equiv\text{Si-OH}$, що вказує на різний ступінь поліконденсації в цих гелях. Тому розраховували відношення інтенсивності характеристичної смуги коливань зв'язків $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ до її напівширини, так само, як це робили для гелів МТЕОС/ТЕОС (табл. 2.7).

Результати обробки ІЧ-спектрів досліджуваних гелів

№	Розчинник	Смуга поглинання Si-O при 1080 см ⁻¹		
		Абс. інтенсивність	Ширина смуги поглинання	Відношення I/d
1	Етилацетат	0,548	170,936	0,0032
2	Етанол	0,775	226,181	0,0034
3	Ацетон	0,743	196,427	0,0038
4	Комплексний розчинник	0,806	205,882	0,0039

Як видно з таблиці, величина співвідношення дещо різниться залежно від типу органічного розчинника й є мінімальною у випадку використання етанолу та етилацетату. Це дає можливість зробити висновок щодо переважно лінійної поліконденсації у процесі гелеутворення, тобто під час витягування волокон та їх сушіння.

На рис. 2.20 наведено результати рентгенофазового аналізу гелевих волокон, термооброблених за температури 700–900 °С.

Враховуючи наявність в експериментальних золях кислотного каталізатора, який також інтенсифікує і поліконденсацію, цілком очікуваним є утворення рентгеноаморфної фази (ймовірно, опалоподібної), яка затримує кристалізацію SiO₂. Це пояснюється тим, що швидкість гідролізу ТЕОС нижче, ніж у сумішах МТЕОС/ТЕОС, отже кислотний каталізатор у меншій кількості потрібен для гідролізу. Тому залишок кислоти ініціює реакцію поліконденсації та створює умови для утворення опалоподібної фази.

З підвищенням температури термообробки зразків площа гало, що відповідає вмісту рентгеноаморфної фази, знижується, а інтенсивність основного піку кристобаліту підвищується.

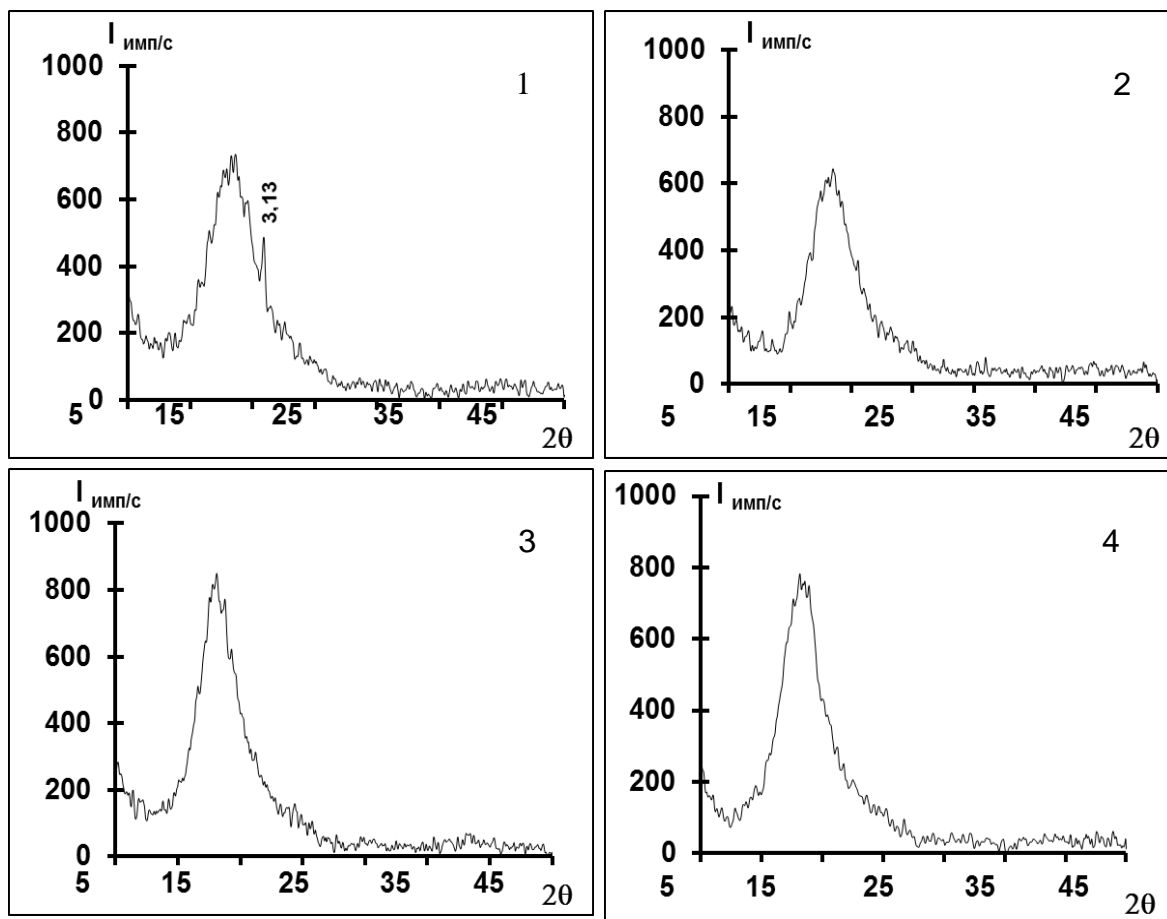


Рис. 2.20 – Результати рентгенофазового аналізу експериментальних гелів: розчинник – етанол, температура термообробки, °С: 1, 4 – 900; 2 – 700; 3 – 800. Режими гідролізу: 1 – холодний; 2, 3, 4 – гарячий

На процес кристалізації також впливає і режим гідролізу: у випадку холодного гідролізу кристалізація в гелі дещо вища, ніж у порошку, одержаного за умови гарячого гідролізу. На рис. 2.20 (1) видно, що гало поступово оформлюється у дифракційні максимуми в області основного піку кристобаліту.

2.5.3 Дослідження кислотно-основних властивостей поверхні глобул експериментальних гелів

Відомо, що поверхня твердого тіла є біфункціональною. Відповідно до теорії Бренстеда – Льюїса поверхня містить активні центри, що здатні

приймати або віддавати протон (центри Бренстеда) або, у разі наявності гетероатомів, приймати або віддавати пару електронів (центри Льюїса) [324]. Саме наявність активних центрів на поверхні зумовлює адсорбційну активність та адгезійну спроможність матеріалу.

У роботі було досліджено адсорбційну активність гелевих частинок на спектрофотометрі Specord-200 PC. Результати визначення кислотно-основних властивостей поверхні глобул експериментальних гелів наведені в табл. 2.8 і на рис. 2.21 та 2.22.

Таблиця 2.8

Активні центри на поверхні експериментальних гелів, одержаних за різних умов гідролізу

Зразок	Розчинник	Кількість активних центрів $q \cdot 10^{-6}$ моль/г при рКа:											
		-0,29 (Ло)	+1,5	+3,46	+5	+6,4	Σ Бк	+7,3	+8,0	+10,5	+12,8	Σ Бо	Всього
ГВЗВ	Етилацетат	4,96	8,04	7,08	1,47	1,53	18,12	5,09	1,27	0,66	1,68	8,7	31,78
ГЗВ		3,33	0,24	0,39	2,64	0,03	3,3	2,13	3,73	0,28	0,54	6,68	13,31
ХЗ		7,91	5,75	1,15	2,34	0,3	9,54	7,01	2,12	0,69	2,41	12,23	29,68
ГЗ		4,2	6,28	0,91	0,30	1,23	8,72	6,67	2,39	0,45	2,73	12,24	25,16
ГВВ		3,34	0,11	0,74	5,89	1,55	8,29	1,36	1,86	0,21	0,32	7,09	15,38
ХВЗ		13,53	0,33	0,92	4,09	1,56	6,9	1,41	0,31	0,29	2,67	4,68	25,11
ХВ		8,65	0,25	0,76	3,46	1,74	6,21	2,4	8,51	0,81	1,94	13,66	28,52
ХВЗВ		1,81	-	-	-	-	-	-	-	0,14	0,56	2,7	4,51
ХЗВ		10,71	0,36	1,83	1,98	0,74	4,91	1,27	3,02	1,49	1,56	7,34	22,96
ХЗВ		ацетон	10,53	0,69	1,48	6,25	1,98	10,4	1,68	2,05	0,82	2,89	14,78
ХЗВ	етанол	5,46	0,32	0,73	2,07	2,07	5,19	2,61	0,38	0,25	1,25	4,49	15,14

Аналізуючи процеси, що протікають під час отримання гібридних гелів SiO_2 , можна виділити на поверхні глобул гелю наступні групи атомів: $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-OH-Si}\equiv$ (ол-групи), $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$, $\equiv\text{Si-Cl}$, H-OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$.

До жорстких основ Льюїса (Ло) відносяться: H_2O , Cl^- (в нашому випадку Si-Cl), OH^- (Si-OH), $\equiv\text{SiO}^-$ ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), ROH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, що утворюється при гідролізі ТЕОС), RO^- ($-\text{OC}_2\text{H}_5$ – негідролізовані групи в ТЕОС). У всіх групах наявні гетероатоми, які мають на зовнішній оболонці неподілену пару електронів.

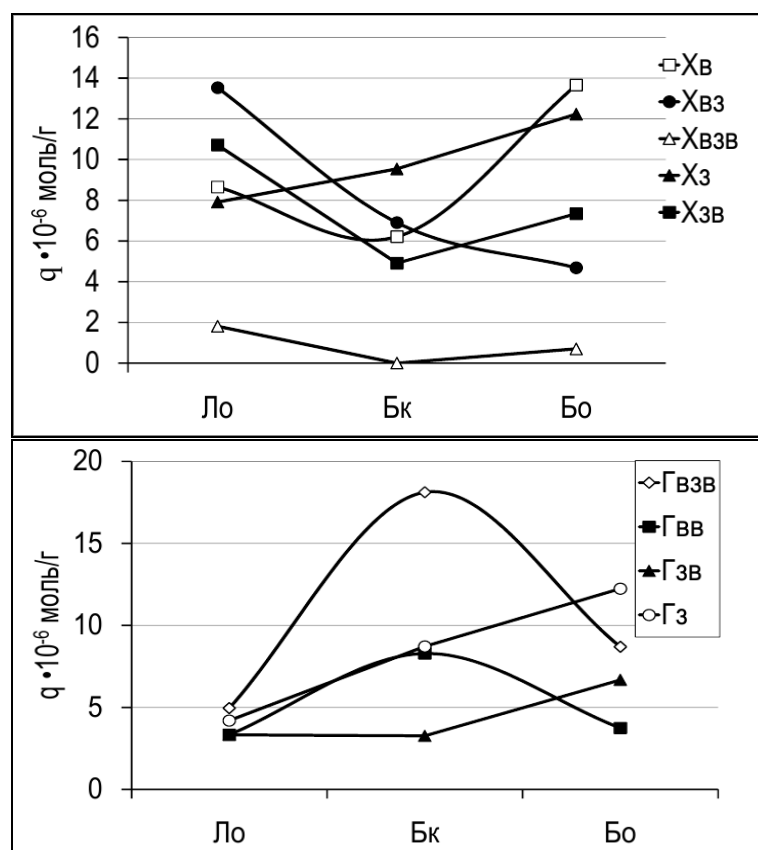
Кислотні центри Бренстеда (Бк) легко віддають протон. До них можна віднести наступні групи на поверхні глобул гелю: $\equiv\text{Si-OH}$, ROH , ол-групи, які, віддаючи протон, переходять в оксогрупи (процес оксоляції).

Основні центри Бренстеда (Бо) можуть приймати протон. До них відносяться: RO^- , $\equiv\text{Si-OH-Si}\equiv$ (ол-групи, які, приймаючи протон, утворюють аква-групи).

Таким чином, різне поєднання кислотних і основних центрів може дати додаткову інформацію про ступінь активності поверхні, можливості утворення хімічних зв'язків між глобулами гелю. Для вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах необхідно, щоб поверхня була пасивованою або містила гідрофобні ділянки для того, щоб тканина не втрачала своєї рухливості й м'якості [53, 55].

При гарячому гідролізі в закритому об'ємі на поверхні гелю, в основному, наявні центри Бренстеда: основні (OR^- , ол-групи) та кислотні ($\equiv\text{Si-OH}$, ROH , ол-групи), що свідчить про неповне проходження гідролізу ТЕОС (рис. 2.21).

Гідроліз у разі нагрівання у відкритому об'ємі (Гвв) призводить до зміни хімії поверхні гелю: на графіку видно переважне утворення кислотних центрів Бк, а кількість основних центрів Бо знижується, відповідно гідроліз здійснюється найбільш повно.



Розчинник – етилацетат

Рис. 2.21 – Зміна кількості активних центрів на поверхні глобул гелів залежно від способу проведення гідролізу ТЕОС

Гідроліз у комбінованому режимі (Гвзв) супроводжується різким збільшенням кількості кислих центрів Бк, що є наслідком утворених неоднорідностей в гелях за рахунок активізації поліконденсації в неповністю гідролізованій суміші ТЕОС і його напівпродуктів та продуктів гідролізу. Це підтверджується результатами ІЧ-спектроскопії: в гелях, отриманих у відкритому об'ємі, співвідношення висоти і ширини (I/d) смуги поглинання коливання зв'язків Si-O при 1080 см^{-1} є мінімальним, що свідчить про деяке збільшення кількості лінійних силіконових ланцюгів і скорочення сітчастих полімерів.

Гідроліз без нагрівання протікає практично повністю, тому кількість кислих центрів Бк є помітно нижчою, ніж у гелях, отриманих гарячим гідролізом. Проведення гідролізу в закритому об'ємі утримує продукти реакції від випаровування, тому, перебуваючи в реакційній суміші,

сприяють утворенню основних центрів Бо, які легко гідратуються з утворенням різних комплексів і перехідних станів, що також призводить до злипання волокон при витягуванні та утворення зрощених пучків.

Занадто тривалий гідроліз призводить до утворення підвищеної кількості центрів Бо: у процесі сушіння витягнутих волокон і просочених тканин спостерігається їх злипання і еластичність знижується. Отримані результати узгоджуються з даними ІЧ-спектроскопії: найменше значення I/d було зафіксовано в золях, отриманих нетривалим холодним гідролізом у відкритому об'ємі. У випадку подальшого сушіння такого золю кількість активних центрів Бренстеда на поверхні глобул гелю є мінімальною. Льюїсовські основні центри, що містять в якості гетероатома кисень, за нормальних умов хімічної активності не виявляють, проте під дією температури схильні до перебудови, що негативно позначається на вогнестійкості покриттів і термостабільності волокон.

Наведений спосіб аналізу поверхні також дозволяє коригувати інші технологічні параметри отримання еластичних волокон і покриттів. Так, на рис. 2.22 показано, що найбільш ефективним розчинником для гідролізатів ТЕОС є етанол.

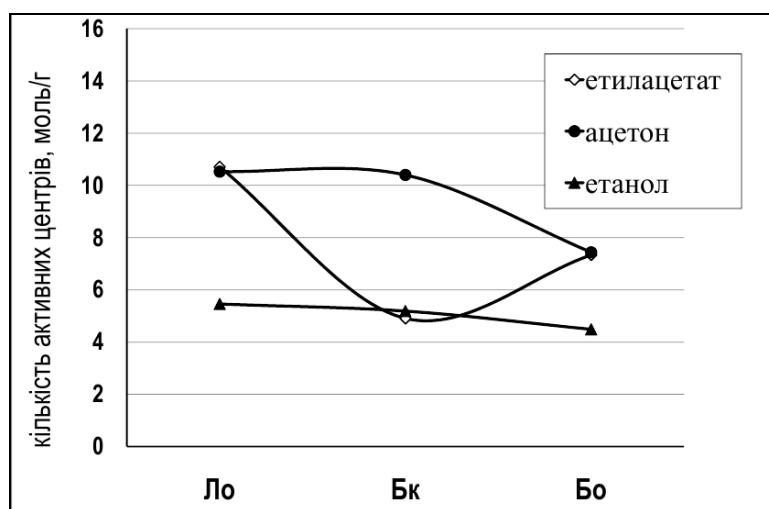


Рис. 2.22 – Зміна кількості активних центрів на поверхні глобул гелів залежно від типу розчинника

Таким чином, у результаті проведених досліджень визначено тип і кількість кислотно-основних активних центрів на поверхні глобул гелів SiO_2 . Вивчено вплив технологічних особливостей проведення гідролізу тетраетоксисилану на фазовий склад, мікроструктуру та кількість кислотно-основних активних центрів на поверхні волокон та покриттів. В якості оптимального режиму гідролізу обраний холодний гідроліз у комбінованому режимі Хвзв, за якого кількість активних основних центрів Льюїса Ло є мінімальною. Отримані результати є основою для подальшого вивчення комплексних гелів SiO_2 з різним співвідношенням антипіренів та модифікаторів.

2.5.4 Дослідження процесів термодеструкції експериментальних кислотно-основних гелів тетраетоксисилану

Результати термографічного аналізу гелів, одержаних в умовах кислотно-основного гідролізу ТЕОС з розчинником етанол, наведено на рис. 2.23.

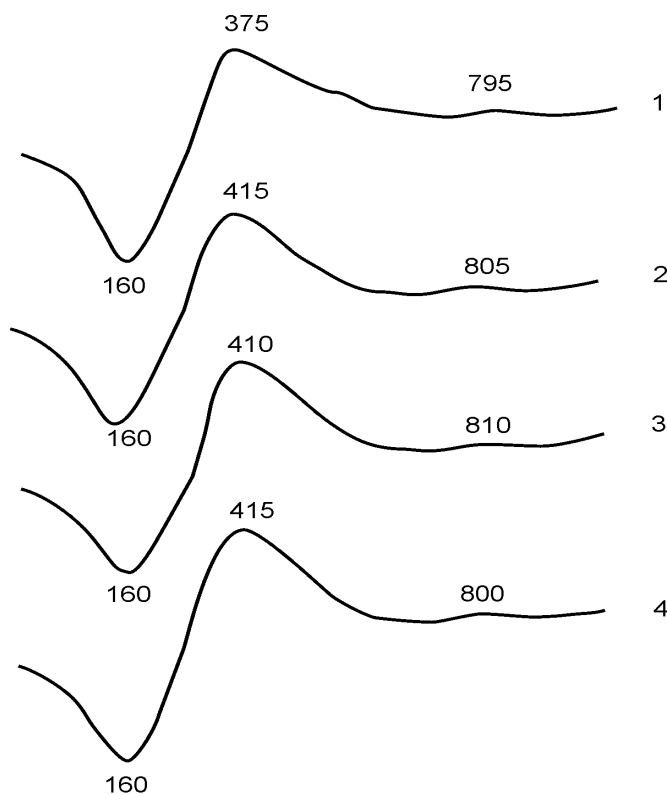


Рис. 2.23 – Термограми гелів, одержаних у різних умовах холодного гідролізу: 1 – Хв, 2 – Хвв, 3 – Хвзв, 4 – Хзв

Криві нагрівання є подібними і складаються з одного глибокого піку, що відповідає ендотермічному ефекту за температури 160 °С, та двох піків, що відповідають екзотермічним ефектам в інтервалах температур 375–415 °С та 795–810 °С. Площі піків дещо розрізняються залежно від умов проведення гідролізу тетраетоксисилану [34]. Результати диференційно-термічного аналізу експериментальних гелів представлені в табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Обробка результатів диференційно-термічного та мікроскопічного аналізу експериментальних гелів

№	Умови проведення холодного гідролізу	Температура піка, °С	Втрати маси в точці піка		Діаметр волокна,
			Загальні втрати, %	Приріст втрат, %	
X _в	Відкритий об'єм 5,5 год. без випаровування	160	8,56	0	56 мкм – 56 % 43 мкм – 44 %
		410	19,18	10,62	
		810	23,63	4,45	
X _{вв}	Відкритий об'єм 5,5 год. випаровування 3 год.	160	6,51	0	Н.д.
		410	19,52	13,01	
		810	24,38	4,86	
X _{взв}	Відкритий об'єм 3,5 год., закритий об'єм 2 год., випаровування 3 год.	160	9,32	0	28 мкм – 43 %
		410	20,21	10,89	56 мкм – 29 % 70 мкм – 14 %
		810	25,34	5,14	98 мкм – 14 %
X _{зв}	Закритий об'єм 3 год., випаровування 3 год.	160	7,19	0	14 мкм – 20 %
		410	19,52	12,33	28 мкм – 20 % 42 мкм – 20 %
		810	24,66	5,14	140 мкм – 40 %

Загальний аналіз кривих ДТА та ДТГ дозволив дійти висновку: ендотермічний ефект є загальним ефектом процесів, що протікають за температур від 150 до 220 °С і супроводжують виділення вільних води, спирту та розчинника і часткову термодеструкцію гелю. Втрати маси в точці ендотермічного ефекту становлять 6,5–9 %, що пояснюється впливом технології отримання золів.

У процесі гідролізу у відкритому об'ємі етанол, що виділяється, вільно випаровується (втрати 6–7 мас. %), за умови проведення гідролізу у закритому об'ємі основна маса етанолу залишається в золі, тому втрати маси в інтервалі температур 150–220 °С збільшуються. Найбільш активно розкладаються гелі в температурному інтервалі 375–415 °С, що відповідає першому екзотермічному ефекту. У цьому інтервалі спостерігається протікання термоокислювальної деструкції, що супроводжується руйнуванням макрорешітки гелю, виділенням із внутрішньоглобульного простору води й етанолу, конденсацією поверхневих силанольних груп на глобулах гелю з утворенням нових просторових структур, а також частковим руйнуванням цих структур до аморфного SiO₂.

При цьому принципово важливою є технологія отримання гелю. У разі передчасного видалення розчинника і одного із продуктів гідролізу етанолу відбувається уповільнення реакції гідролізу й активізація поліконденсації, що призводить до утворення клатратів спирту і води у структурі гелю та зниження додаткових втрат маси в точці екзотермічного ефекту в області температур 400 °С.

У разі збереження максимально можливої кількості розчинника у процесі приготування золю методом X_{взв} (холодний гідроліз у відкритому об'ємі протягом 1,5 год., у закритому об'ємі – 2 год.) гідроліз протікає найбільш повно, а поліконденсація стримується наявністю розчинника аж до стадії випаровування. При цьому формується тонкодисперсна структура макрорешітки гелю, яка досить легко розкладається у процесі

термоокислювальної деструкції з утворенням аморфного SiO_2 , а приріст втрати маси в точці екзотермічного ефекту збільшується.

Зроблені припущення підтверджуються мікроскопічним методом аналізу. Дослідження мікроструктури гелів і волокон із них було проведено за допомогою скануючої мікроскопії на електронному скануючому мікроскопі SEM.

Під час проведення холодного гідролізу було отримано тонкодисперсну структуру гелю, що забезпечує отримання тонких і еластичних волокон із рівною, гладкою поверхнею, без корольків і посічок (рис. 2.24). Під час термообробки при $600\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається початок утворення лусочок кристобаліту в місцях розвитку напруг.

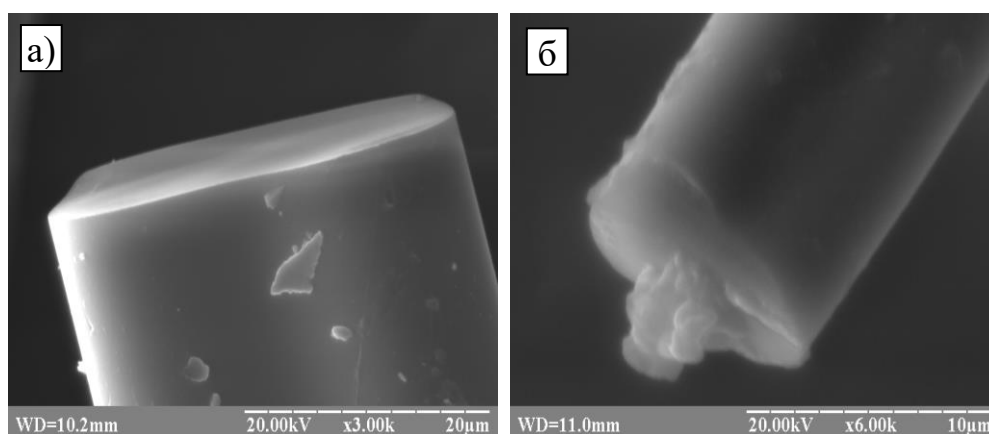


Рис. 2.24 – Мікроструктура волокон з гелю, отриманого з використанням холодного гідролізу:

а – загальний вигляд і структура волокон;

б – утворення кристобаліту на волокні під час термообробки

Використання гарячого гідролізу призвело до збільшення діаметра волокон і зниження їхньої еластичності.

Висновки

У результаті проведених досліджень властивостей гелів, отриманих кислотно-основним гідролізом тетраетоксисилану, було обґрунтовано оптимальний режим гідролізу ТЕОС і тип розчинника. Показано, що

оптимальним розчинником є етанол, а холодний режим гідролізу є більш доцільним у поєднанні з додатковими технологічними операціями (гідроліз у відкритому та закритому об'ємах, наявність випарювання) з точки зору отримання переважно лінійної поліконденсації в золях ТЕОС. На основі аналізу хімічної активності поверхні глобул гелів SiO_2 встановлено взаємозв'язок технологічних параметрів отримання золю, хімії поверхні гелів SiO_2 і фізико-хімічних властивостей отриманих на їх основі покриттів. Показано, що еластичність волокон і покриттів залежить від хімії їх поверхні й є максимальною за умови мінімальної кількості центрів Ло, Бк і Бо.

Але отримані гелі мають недостатній ступінь еластичності. Тому вважаємо доцільним об'єднати здобутки від вивчення гібридних, лужних та кислих гелів SiO_2 з метою отримання гелевих покриттів із підвищеною еластичністю на основі етилсилікатів технічної чистоти.

2.6 Дослідження золів, отриманих кислотно-основним гідролізом технічних етилсилікатів

Технічний етилсилікат являє собою гомогенну суміш олігоетоксисилоксанів із загальною емпіричною формулою $\text{RO}[-\text{Si}(\text{OR})_2-\text{O}]_m-\text{R}$, де $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$. Одержують технічні етилсилікати за реакцією між тетрахлоридом кремнію й етиловим спиртом, тому в кінцевому продукті контролюють вміст етилового спирту (не більше 0,7 мас. %) і хлористого водню (не більше 0,1 мас. %). Різні марки технічного етилсилікату містять, крім мономера тетраетоксисилану $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, олігомерні похідні ефірів ортокремнієвої кислоти: ди-, три- і тетраметри [325]. Решта в етилсилікаті представлена конденсованою частиною у вигляді поліетоксисилоксанів, що містять лінійні, циклолінійні й розгалужені фрагменти [326]. Всі компоненти технічного етилсилікату внаслідок стеричних особливостей мають різну схильність до гідролізу і конденсації.

У таблиці 2.10 наведено склади технічних етилсилікатів ЕТС-32 і ЕТС-40 [327].

Таблиця 2.10

Склад вітчизняних технічних етилсилікатів

Марка етилсилікату	Вміст компонентів, мас. %				
	етанол	мономер	димер	тример	тетрамер
ЕТС-40	0,7	14,8	15,5	8,0	3,3
ЕТС-32	0,4	50,5	20,6	7,2	3,0

Етилсилікат-32 практично не змінює своїх властивостей із плином часу, за умови герметичного зберігання. У разі доступу вологого повітря він повільно гідролізується, утворюючи осад.

В етилсилікату-40 близько 90 % становить конденсована частина, з якої приблизно половина представлена поліетоксисилоксанами циклопросторової будови. Ця марка етилсилікату також може зберігатися тривалий час без помітної зміни властивостей (за технічними характеристиками час гелеутворення складає 180–280 хв.).

Гідроліз етилсилікату, що ініціюється наявністю кислотного каталізатора, проходить практично одночасно з реакцією поліконденсації як олігомерів малої молекулярної маси, так і поліетоксисилоксанів. Перебіг реакції поліконденсації з великою швидкістю призводить до утворення клатратів води у структурі гелевого покриття. Тому для запобігання ініціації поліконденсації наявних у ньому частково конденсованих олігомерів під дією сильної кислоти запропоновано різко підвищувати рН середовища після проведення часткового гідролізу етилсилікату. Для цього до суміші технічного етилсилікату, води і соляної кислоти, що нагрілася у процесі гідролізу до температури близько 40-44 °С, додавали водний розчин 1 % лугу краплями при постійному перемішуванні до досягнення рН = 6–7. При цьому гідроліз триває у

слабко кислому середовищі, а процес поліконденсації уповільнюється, завдяки чому в отриманому гелі наявна мінімальна кількість клатратів води, тобто гель можна одержати більш однорідним.

Проте в інтервалі $\text{pH} = 5-8$ золь характеризується мінімальною стабільністю, тому необхідно визначити термін гелеутворення золів на основі етилсилікатів різних марок та їх реологічні характеристики, а саме величину в'язкості або текучості золів, щоби зробити висновок про можливість використання сировини технічної чистоти для одержання кремнеземистих вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Текучість золів визначали за часом витікання 10 мл золю з градуйованої трубки з отвором діаметром 3 мм.

Для досліджень використовували золі такого складу:

- 1) 75 % тетраетоксисилану, 25 % води, 0,4 % соляної кислоти і 44 % етанолу понад 100 %;
- 2) 88 % етилсилікату марки ЕТС-40, 12 % води, 0,4 % соляної кислоти і 44 % етанолу понад 100 %;
- 3) 80 % етилсилікату марки ЕТС-32, 20 % води, 0,4 % соляної кислоти і 40 % етанолу понад 100 %.

Отримані золі мали $\text{pH} = 3-4$. Для ініціації коагуляції додавали при постійному перемішуванні водний розчин NaOH краплями до досягнення $\text{pH} = 6-7$. Після видалення бульбашок повітря починали вимірювання часу витікання 10 мл досліджуваного золю із трубки через кожну хвилину протягом 15 хвилин після отримання золю. Результати вимірювань наведені на рис. 2.25–2.27.

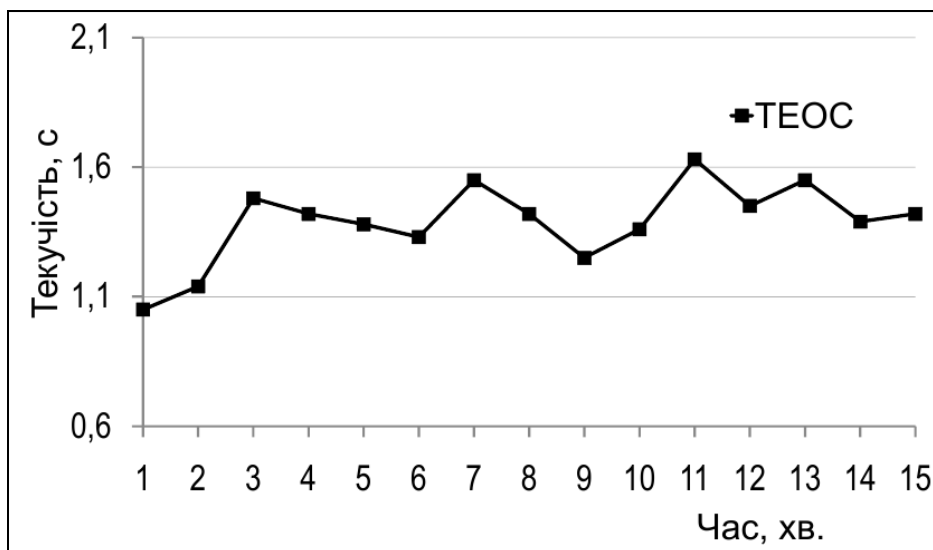


Рис. 2.25 – Змінення текучості золю тетраетоксисилану в часі

Як видно з рисунка 2.24, золі тетраетоксисилану були схильні до коагуляції й утворення агломератів частинок. Форма кривої демонструє різке зниження текучості золю в результаті утворення зв'язків між первинними глобулами гелю в разі перебування золю у спокої й підвищення текучості золю в результаті розриву цих зв'язків при механічному впливі (в момент наповнення трубки і виливання з неї).

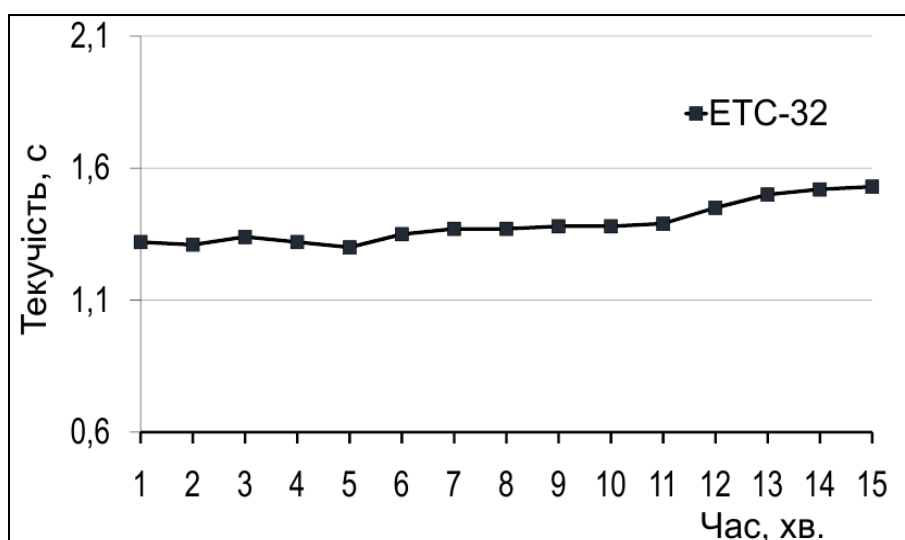


Рис. 2.26 – Змінення текучості золю етилсилікату-32 в часі

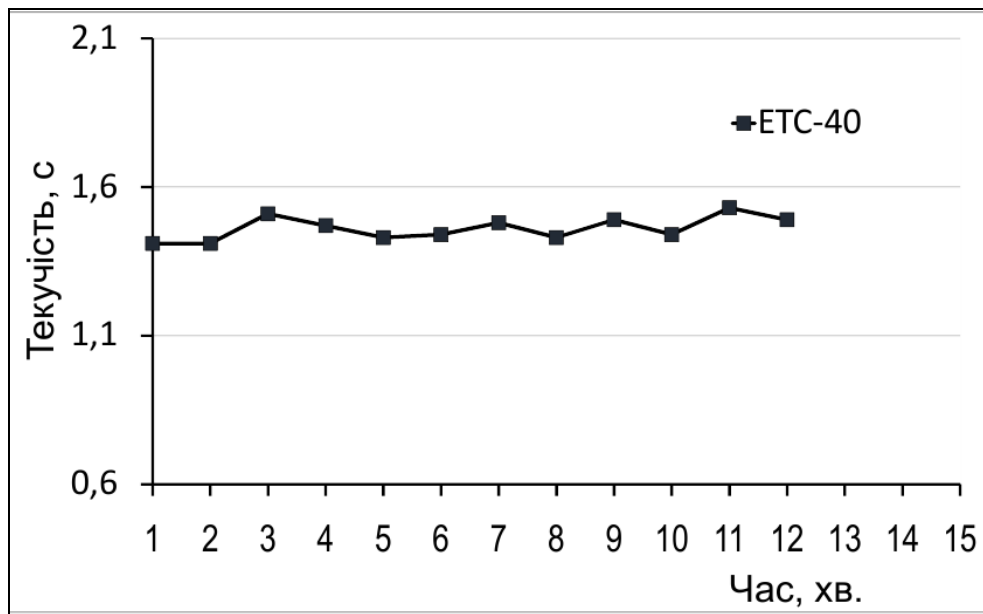


Рис. 2.27 – Змінення тежучості золю етилсилікату-40 в часі

Технічні етилсилікати більш стабільні в частині утворення гелевих агломератів, ніж золи ТЕОС, тому їх плинність у перші 15 хв. після утворення практично не змінюється. Це пояснюється тим, що через наявність у складі технічних етилсилікатів ЕТС-32 і ЕТС-40, крім мономера конденсованої частини, яка некеровано прагне до гелеутворення, до їх складу у процесі виробництва додають модифікатори, які запобігають процесу поліконденсації, так звані «обривачі ланцюга». Тому в перші півгодини життя золи етилсилікатів не змінюють своєї плинності. При дозріванні в умовах $\text{pH} = 3-4$ такі золи не втрачають своєї плинності протягом 2-3 діб.

Переведення золю в нестійку область (при $\text{pH} = 6-7$) сприяє початку коагуляції та втрати плинності, тому кількість і концентрація коагулятора є дуже важливими. Згідно результатів досліджень розчин водного луку повинен не перевищувати концентрацію 10 %, а pH суміші має перебувати в інтервалі 6-7. У цьому випадку підвищення в'язкості золю на основі ЕТС-32 спостерігається після 25 хв. Тежучість золю ЕТС-40 трохи нижче, ніж у золю ЕТС-32, що пояснюється більшою кількістю конденсованої частини.

2.7 Висновки за розділом 2

У результаті проведених досліджень визначено вплив механізму гідролізу різних кремнійорганічних сполук на процес гелеутворення й отримання еластичних покриттів по текстильних матеріалах. Установлено оптимальний склад золю і технологічні умови утворення гелевих еластичних покриттів у гібридних системах МТЕОС/ТЕОС. Показано, що збільшення вмісту МТЕОС в суміші призводить до втрати еластичності покриття за рахунок активізації спільної поліконденсації продуктів і напівпродуктів гідролізу МТЕОС і ТЕОС та, як наслідок, утворення клатратів у структурі гелю й об'єднання глобул гелю в більші агрегати.

Обґрунтовано оптимальний режим гідролізу ТЕОС і тип розчинника. Показано, що холодний режим гідролізу з розчинником етанол є більш доцільним у поєднанні з додатковими технологічними операціями (гідроліз у відкритому та закритому об'ємах, наявність випаровування) з точки зору отримання переважно лінійної поліконденсації в золях ТЕОС, а також наявності активних кислотно-основних центрів на поверхні покриттів.

Показано, що технологічні параметри одержання золів технічних етилсилікатів у значній мірі впливають на процеси поліконденсації гідролізату. Для одержання тонких еластичних покриттів із етилсилікатів технічної чистоти необхідно проводити холодний кислотно-основний гідроліз із розчинником етиловий спирт та заданим співвідношенням ЕТС/вода.

Сформульовано теоретичні уявлення щодо процесів одержання еластичних гелів шляхом корегування параметрів дозрівання кремнійорганічних золів в індукційному періоді, що зумовлює ефективність їх застосування для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів. Установлено, що еластичність волокон і покриттів залежать від хімії їх поверхні й є максимальною за умови мінімальної кількості активних центрів. Обов'язковою умовою одержання еластичності покриття є рівномірне розподілення гідрофобних етильних радикалів на поверхні гелевого покриття.

РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДІВ ВОГНЕСТІЙКИХ ЕЛАСТИЧНИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

Кремнійорганічні гелі характеризуються високою адгезією до різних поверхонь (металевих, керамічних, скляних, дерев'яних, текстильних тощо), однак не володіють еластичністю, а міцність їх зчеплення з матеріалом основи залежить від величини усадки при тривалому нагріванні [306, 316].

Основними вимогами до вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах є еластичність, висока адгезія до волокон тканини, стійкість до стирання, вогнестійкість, гідрофобність. Склад і характер поверхні волокон тканини диктують вибір вогнезахисних складів, найбільш придатних для забезпечення максимально можливої адгезії покриття по волокнах тканини і захист їх від термічного впливу [316]. Тому в роботі досліджували ступінь вогнезахисту різних типів текстильних матеріалів залежно від складу золь-гель композиції; технологічних параметрів нанесення таких композицій на матеріал, що захищається; додаткової хімічної модифікації захисних гелевих покриттів.

Вогнезахисні покриття по тканинах готувались методом просочення зразків різних текстильних матеріалів експериментальними золями після їх дозрівання протягом 15–20 хв. Композицію наносили на зразки тканини (бавовняні, змішані, які застосовуються для виготовлення захисних костюмів та рятувальних нош, вовняні, гобеленові – для оббивки меблів та виготовлення захисних завіс), видаляли зайвий золь та сушили в сушильній шафі СНОЛ-3,5. 3,5. 3,5 - И1 за температури 60–80 °С протягом 20 хвилин. Нанесення дво- і тришарового покриття здійснювали після підсушування попереднього шару.

Водостійкість гелевих покриттів вивчали за умов перемішування просочених зразків у воді електричною мішалкою на малих обертах з

подальшим визначенням оптичної щільності розчину за допомогою спектрофотометра КФК-2-УХЛ за довжин хвилі світла $\lambda = 490$ нм. За еталон було взято розчини, одержані під час перемішування непросочених зразків кожного типу тканин.

Для дослідження вогнестійкості зразків різних типів текстильних матеріалів при дії відкритого вогню використовували лабораторну установку, наведену на рис. 3.1.



Рис. 3.1 – Лабораторна установка для випробувань зразків текстильних матеріалів на вогнестійкість

Випробуванню піддавали зразки матеріалу розмірами 120x120 мм з покриттям та без нього.

Тканину закріплювали на звороті захисного екрана напроти отвору для пальника діаметром 55 мм. Пальник перед екраном був встановлений таким чином, щоб зразок тканини в отворі повністю контактував із вогнем. Зразки витримували у верхній частині кінетичного полум'я газового пальника та визначали час займання тканини (τ_3), або час початку зуглювання ($\tau_{по}$), час залишкового горіння ($\tau_{зг}$) та час тління ($\tau_{тл}$). Для вимірювання часу використовували секундомір СОПр-2а-2.

Температуру матеріалу в місці впливу полум'я вимірювали за допомогою термопари, температуру нагрівання зворотного боку експериментальних зразків тканини вимірювали за допомогою лазерного пірометра Non-contact High Temperature Infrared thermometer НТ-6889.

Площу загального і глибокого пошкодження тканин визначали за допомогою програмного забезпечення Cooling Tech v.2.0., відносну площу пошкодження обчислювали у відсотках від загальної площі зразка, що знаходиться в зоні дії вогню від час випробувань.

Як паливо використовували пропан-бутанову суміш, згідно з [328], зі ступенем очищення не менше, ніж 95 %.

На першому етапі досліджень вивчали поведінку під впливом відкритого вогню необроблених текстильних матеріалів різного призначення. Для досліджень було взято зразки шовкової, вовняної, бавовняної та гобеленової змішаної тканин, зовнішній вигляд і склад яких представлено на рис. 3.2.

Шовкова тканина у разі термічного впливу починала плавитися і горіти вже за температури 80 °С, тому для подальших досліджень використовували бавовняні, гобеленову і вовняну оббивні тканини.

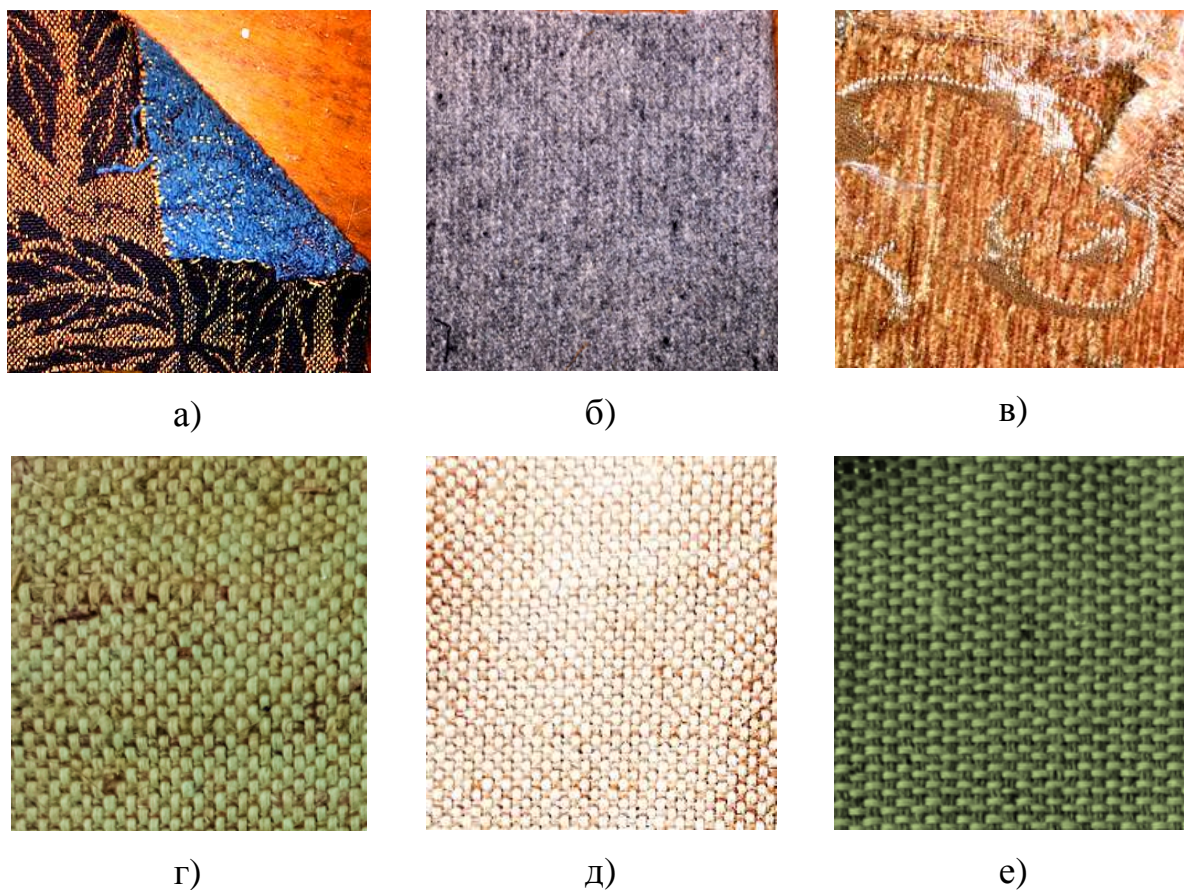


Рис. 3.2 – Зовнішній вигляд та характеристики необроблених тканин:
 а) гобеленова тканина «Гобелен-99» (склад: 35 % бавовни, 65 % поліестеру; щільність – 261 г/пог.м);
 б) вовняна тканина (щільність – 825 г/пог.м); в) шовкова тканина;
 г) бавовняна тканина Б1 (щільність – 125 г/пог.м);
 д) бавовняна тканина Б2 (домішки: 1 % еластану і 20 % поліестеру, щільність – 125 г/пог.м),
 е) бавовняна тканина Б3 (щільність – 90 г/пог.м)

Результати вимірювань температури зворотного боку непросочених оббивних тканин, залежно від часу впливу відкритого вогню, наведені в табл. 3.1 і на рис. 3.3.

Таблиця 3.1

Результати вимірювань температури нагрівання зворотного боку
непросочених оббивних тканин під дією вогню

Номер зразка		Час впливу, с							
		0	4	8	12	16	20	24	28
Зразок gobеленової тканини	1	21	82	120	240	273	317	352	377
	2	21	78	128	241	289	305	298	300
	3	23	73	107	221	249	283	259	260
	4	22	80	115	200	295	348	356	363
	5	23	81	125	252	305	350	351	361
	сер	22	79	119	230	282	320	323	340
Зразок вовняної тканини	6	23	74	100	187	296	338	384	431
	7	23	71	86	183	203	409	347	400
	8	23	81	163	275	323	380	414	479
	9	25	83	112	222	306	372	498	488
	сер	23	77	115	217	282	340	410	457
Зразок бавовняної тканини Б1	10	23	116	228	350	457	597	619	618
	11	22	143	254	426	509	628	655	648
	12	23	123	286	407	457	596	630	640
	13	23	131	264	391	470	613	641	625
	сер	23	127	256	394	474	607	635	635

Криві нагрівання мають два основних перегини: у разі дії вогню протягом 8 і 20 с. Різке збільшення температури виворітного боку тканини свідчить про початок руйнування тканини (початок зуглювання). У разі продовження дії вогню температура тканини зростає повільніше і після 20 с припиняє зростати. Це пояснюється тим, що часткова деструкція тканини призводить до утворення великих проміжків між нитками тканини, і теплопередача через зруйновану тканину відбувається з

практично постійною швидкістю. Через 28 с зразки бавовняної тканини загорялися і практично повністю руйнувалися.

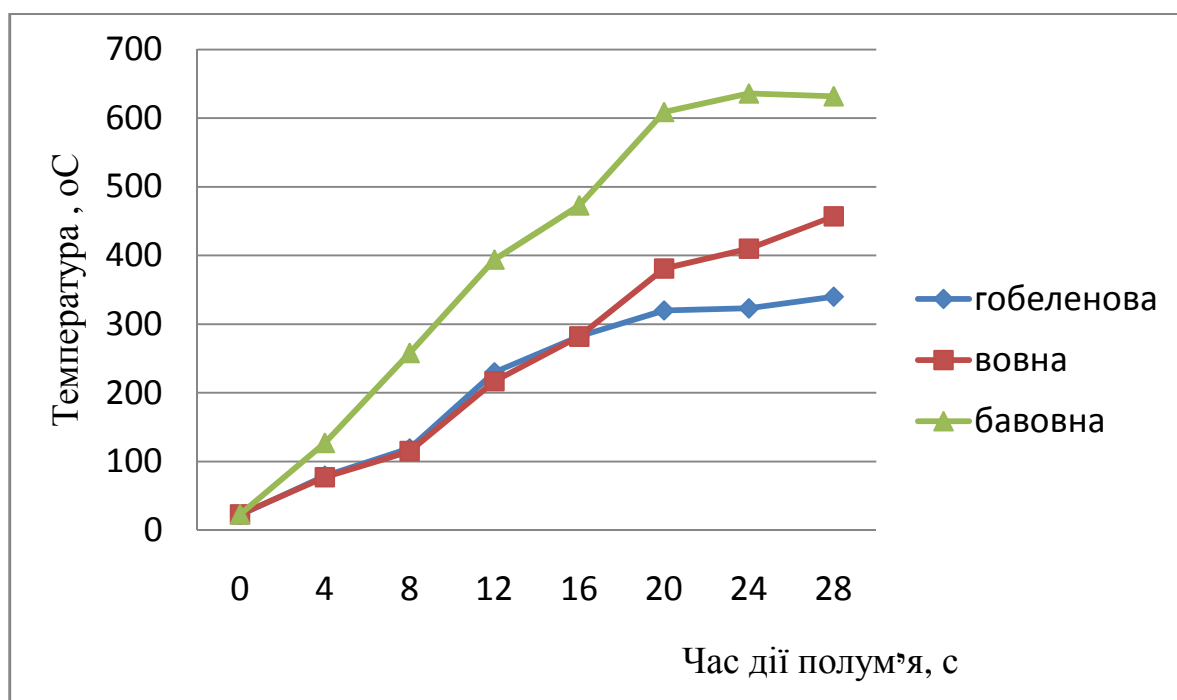


Рис. 3.3 – Змінення температури зворотного боку зразків тканини під дією відкритого полум'я пальника

На рисунках 3.4–3.6 представлено мікроструктуру непросочених зразків оббивних тканин до і після випробувань протягом 28 с (збільшення 1000^x , світло відбите).

На лицьовій стороні тканин добре видно зуглювання і руйнування під дією вогню. Із виворітного боку в ході випробувань тканина змінювала своє забарвлення на світло-коричневе, а в місцях глибокого пошкодження – на темно-коричневе.

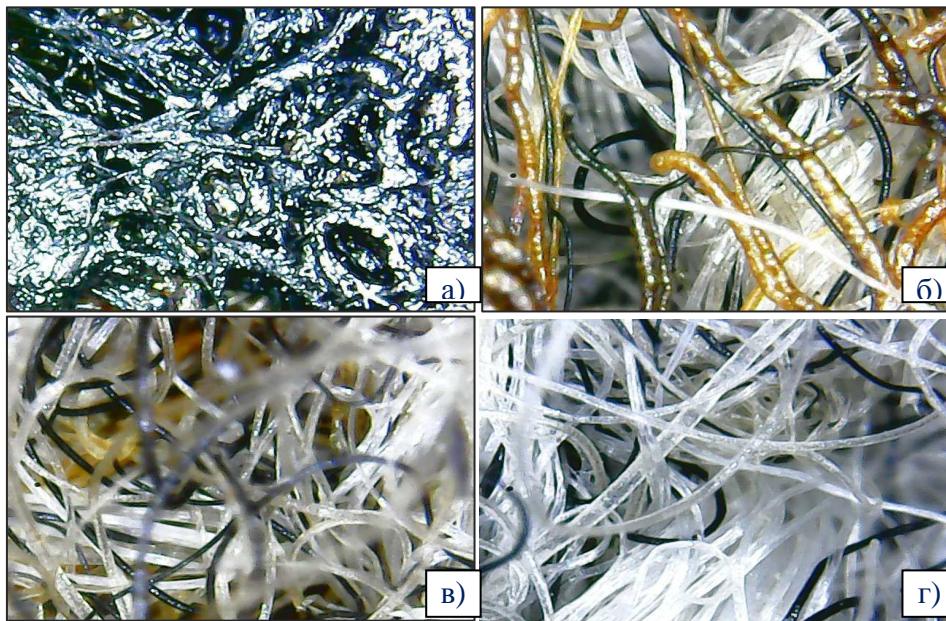


Рис. 3.4 – Мікроструктура непросоченої вовняної тканини:
 а) лицьовий бік в зоні дії вогню; б) лицьовий бік на межі дії вогню;
 в) зворотний бік; г) до випробувань

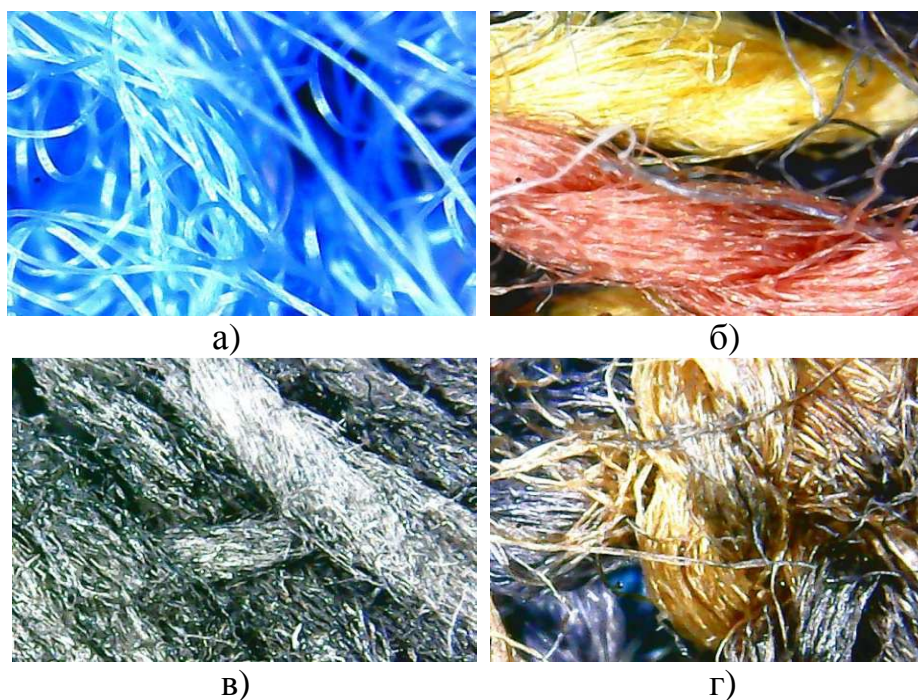


Рис. 3.5 – Мікроструктура непросоченої гобеленової тканини:
 до випробувань: а) лицьовий бік; б) зворотній бік;
 після випробувань: в) лицьовий бік у зоні дії вогню; г) зворотній бік на
 межі дії вогню

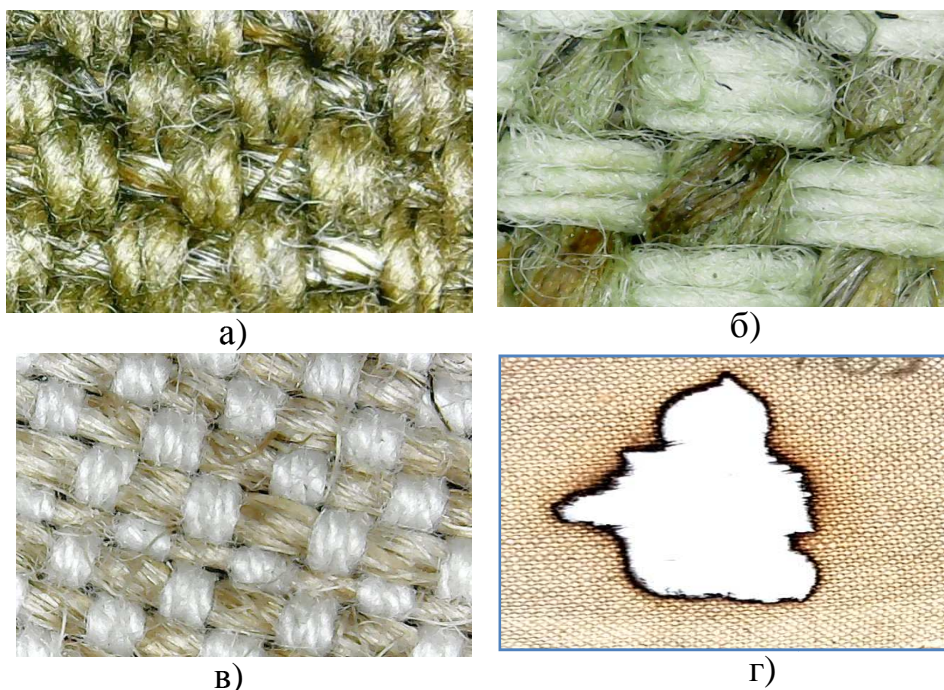


Рис. 3.6 – Мікроструктура непросочених бавовняних тканин до випробувань: а) лицьовий бік Б1; б) лицьовий бік Б2; в) лицьовий бік Б3; г) зворотній бік Б3 після випробувань

3.1 Дослідження вогнезахисної дії покриттів на основі гібридного золю метилтриетоксисилану і тетраетоксисилану

3.1.1 Дослідження впливу технологічних параметрів нанесення золю МТЕОС-ТЕОС на процес формування мікроструктури покриття

Досліджували вплив технології просочення текстильних матеріалів золем системи МТЕОС-ТЕОС (співвідношення 2:1) на структуру і властивості одержаних захисних покриттів.

Зразки бавовняних і гобеленових текстильних матеріалів просочували гібридним золем МТЕОС-ТЕОС = 2:1, після чого сушили в сушильній шафі за температури 60–80 °С протягом 20 хвилин. Дослідження просочених тканин під мікроскопом показало, що гібридний золь рівномірно покривав кожне окреме волокно бавовняної й синтетичної ниток тонким шаром.

Адгезію покриття по волокнах оцінювали опосередковано за ступенем осипання покриття у разі багаторазового механічного впливу. Експериментальні зразки тканини з покриттями сушили за температури 70 °С протягом 2 год., зважували на електронних вагах марки ВЛА-200 з точністю до 0,0001 г. Зразки піддавали вигину (20 вигинів), стиранню на поверхні абразивного диска (10 обертів) і комплексному навантаженню (20 вигинів і 10 обертів). Після випробувань зразки струшували для видалення частинок покриття, що відшарувалися, знову зважували і визначали втрати маси у відсотках [32]. Результати впливу виду механічного навантаження на цілісність експериментальних покриттів представлено на рис. 3.7.

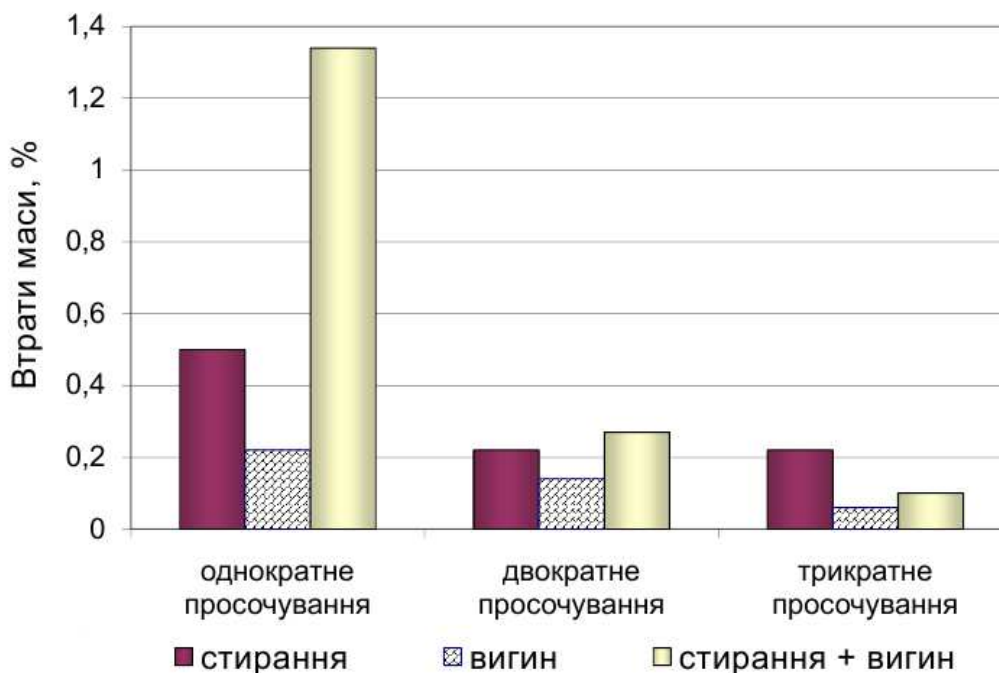


Рис. 3.7 – Втрати маси захисних покриттів після механічного навантаження просочених бавовняних зразків

Втрати маси зразків знижуються за умови збільшення кількості шарів покриттів, причому у дво- і тришарового покриття вони різняться у незначній мірі. У середньому втрати маси у дво- і тришарових покриттях становили приблизно 0,2 %. Такий низький відсоток втрат маси пояснюється наявністю метильних груп на поверхні гібридного гелевого

покриття, що додає йому часткової гідрофобності. У випадку навантаження стирання частинки покриття, що відшарувалися, ймовірно, залишаються між нитками і можуть адсорбуватися активованою поверхнею в порах покриття.

Вивчали стійкість розробленого покриття до дії водних розчинів агресивних речовин. Для досліджень використовували розчин соляної кислоти, який характеризувався $\text{pH} = 1,8\text{--}2,0$. Точну наважку подрібненого гелю, висушеного за температури 60 та 100 °С, вводили до розчину кислоти і витримували в ньому протягом 0,5–2 год. За умови постійного перемішування на магнітній мішалці. Відібрану порцію розчину витримували упродовж 10 хв. для осадження частинок гелю і визначали оптичну щільність освітленого розчину. Результати аналізу наведено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Змінення оптичної щільності розчину соляної кислоти залежно від часу витримування гелю

Тривалість витримування гелю в розчині кислоти, год.	Відносна оптична щільність
Температура сушіння гелю 60 °С	
0,5	1,5
1	1,5
1,5	1,5
2	1,5
Температура сушіння гелю 100 °С	
0,5	1,5
1	1,5
1,5	1,55
2	1,55

Як видно з таблиці, сильно кисле середовище не справляє помітної дії на гелеве покриття, що дає змогу зробити висновок про перспективність використання розроблених гібридних кремнеземистих покриттів для просочення захисних костюмів.

3.1.2 Дослідження вогнестійкості органо-неорганічних покриттів

Вогнестійкість отриманих покриттів досліджували на лабораторній установці (рис. 3.1) після витримування в полум'ї газового пальника протягом 5 с оброблених зразків текстильних матеріалів різного призначення. Глибину та розміри пошкодження просочених бавовняних зразків визначали за величиною площі зугленої плями на лицьовому боці тканини, а також визначали площу пошкодження тканини на зворотній стороні за зміною її кольору за значення часу загоряння непросоченої тканини та за значення часу загоряння просочених зразків. Ступінь пошкодження тканини визначали у відсотковому відношенні від загальної площі зразка, яка перебувала в зоні дії вогню.

На рис. 3.8 наведено експериментальні дані стосовно площі глибокого пошкодження зразків бавовняної тканини з лицьової та зворотної сторін залежно від кратності нанесення захисного покриття.

На зворотному боці тканини без просочення в центрі плями термічно зміненого кольору знаходилася темно-коричнева пляма глибокого термічного руйнування тканини. Як видно з рис. 3.8, використання просочення помітно знижує площу пошкодження тканини. Одношарове просочення тканини забезпечувало зниження площі плями глибокого пошкодження більше, ніж у 2 рази, у порівнянні з тканиною без просочення. Використання дворазового просочення найбільш надійно захищає тканину, так як значно знижується загальна площа пошкодження тканини і не відбувається глибокого пошкодження (на виворітній стороні змін кольору не спостерігається).

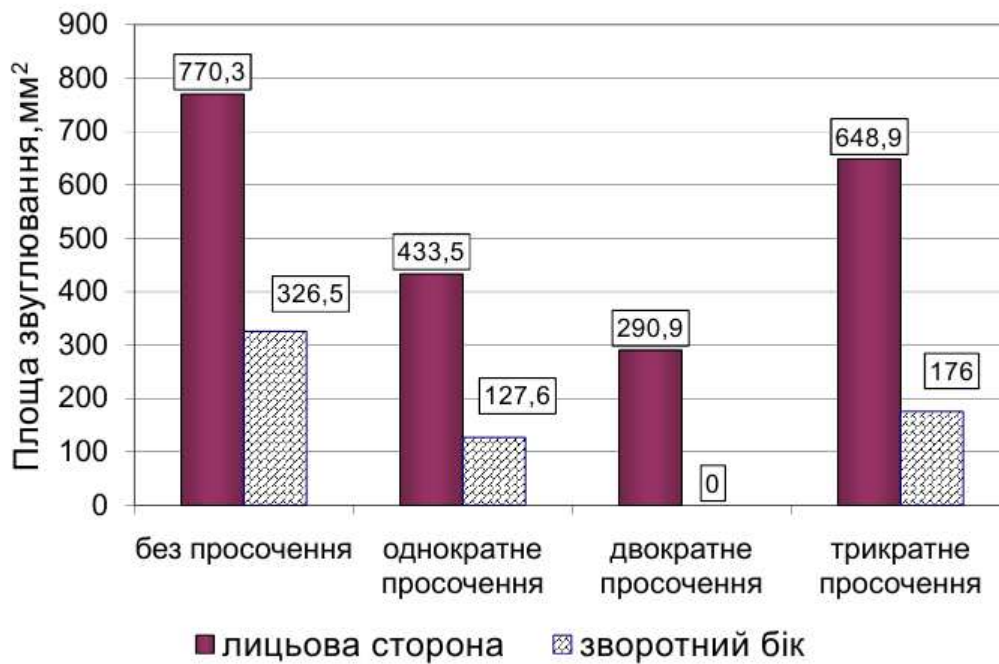


Рис. 3.8 – Залежність площі звуглювання бавовняної тканини від кратності нанесення захисного покриття

За збільшення кількості шарів до 3 площа пошкодження зростає, ймовірно, внаслідок неповного видалення розчинника під час сушіння проміжних шарів у процесі нанесення покриття.

Після випробувань покриття не втрачають еластичності й офарблення. На рис. 3.9 показано мікрофотографії синтетичних тканин та бавовни без просочення, а також після одноразового і дворазового просочення гібридним гелем. Світло відбите. Збільшення – 56^x. Покриття практично не видно навіть під мікроскопом.

Визначали ступінь пошкодження просочених бавовняних тканин після механічного навантаження (рис. 3.10) за умови впливу вогню протягом 5 с. Використання двошарового покриття значно знижує загальне пошкодження від дії полум'я пальника.

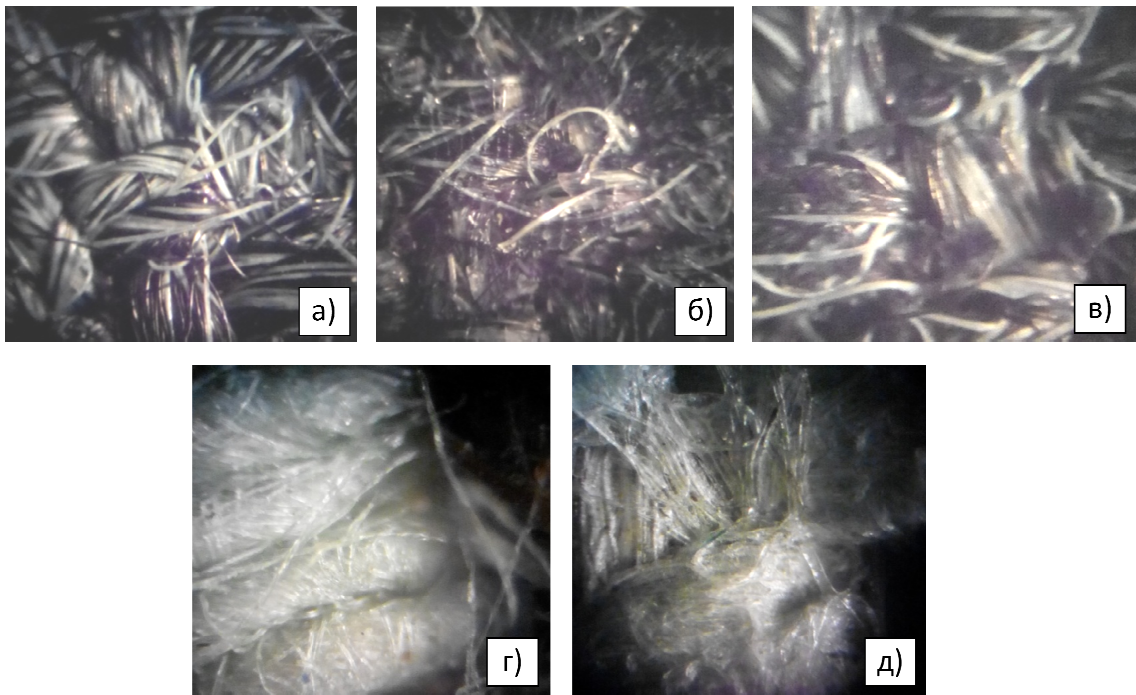


Рис. 3.9 – Мікроструктура просочених зразків тканин:
 а, б, в – бавовна Б2; г, д – бавовна Б1,
 а, г – непросочені тканини; б, д – одноразове просочення;
 в – дворазове просочення

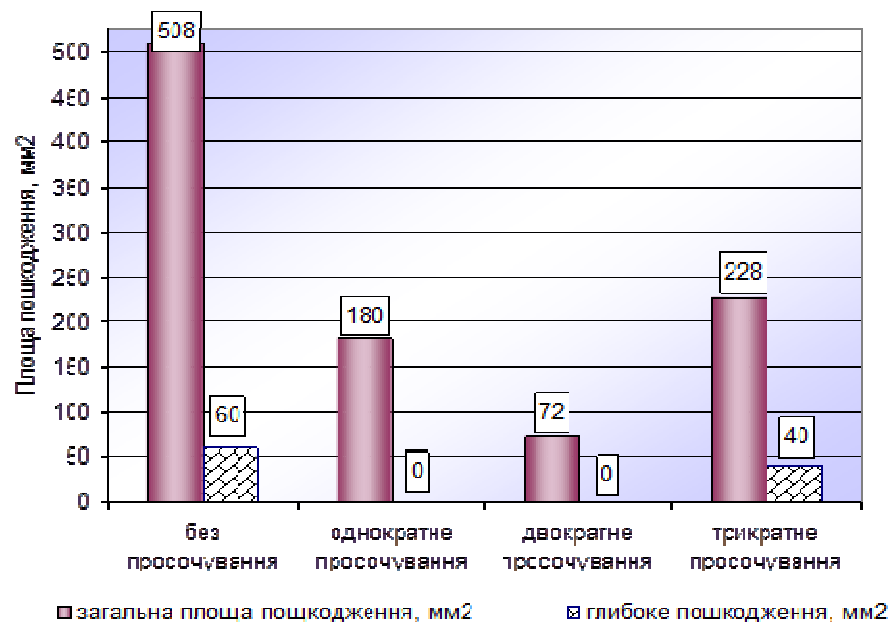


Рис. 3.10 – Залежність площі термічного пошкодження бавовняної тканини від кількості нанесених шарів захисного покриття.

Попереднє комплексне механічне навантаження – вигин та стирання

Отримані результати дозволяють дійти висновку, що покриття мають достатню адгезію до целюлозних волокон тканин, тому після механічних навантажень просочені тканини не знижують своїх вогнезахисних властивостей.

Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено, що гібридні покриття системи МТЕОС-ТЕОС відрізняються високою адгезією до целюлозного волокна. Незважаючи на те, що покриття являє собою тонку м'яку плівку, воно не відшаровується від тканини навіть після механічного навантаження. Завдяки тому, що нанесення гібридних покриттів захищає тканину від пошкодження від дії вогню навіть після механічного навантаження, розроблені склади покриттів можуть бути використані для просочення захисних костюмів. Покриття практично не видно навіть під мікроскопом. Після вогневих випробувань покриття не втрачають еластичності й кольору.

3.2 Дослідження вогнезахисної дії покриттів, отриманих із лужних золів тетраетоксисилану

3.2.1 Дослідження впливу режиму сушіння гелевих покриттів на вогнестійкість просочених текстильних матеріалів

Вогнестійкість просочених експериментальними лужними золями тетраетоксисилану тканин досліджували на лабораторній установці, схему якої представлено на рис. 3.1. Після кожного просочення зразки бавовняних тканин сушили за двома режимами: м'яким та жорстким. М'яке сушіння виконували за кімнатної температури в закритому об'ємі для поступового і повільного видалення розчинника з гелевого покриття для запобігання утворенню усадочних тріщин. У процесі жорсткого сушіння просочені зразки тканини поміщали в сушильну шафу, нагріту до

60–80 °С. Висушені зразки піддавали дії вогню та фіксували час початку зуглювання $\tau_{п.о}$ обробленого зразка тканини, а також площу загального та глибокого пошкодження (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Результати визначення вогнестійкості експериментальних покриттів

№ зр.	Кількість шарів	Умови сушіння	$\tau_{п.о}$, с	Площа пошкодження, мм ²		Примітка
				глибоке	загальне	
1	1	Закритий об'єм, 20 °С	8,8	54	296	Тканини м'які, покриття не осипається
3	2		8	88	248	
5	3		8,5	59	238	
2	1	60 °С	8	155	234	Тканини м'які, покриття не осипається
4	2		12	92	126	
6	3		18	56	189	
7	Без просочення	–	8	161	381	–

Сушіння покриттів при 60 °С сприяє підвищенню вогнестійкості покриттів: час початку зуглювання зразків збільшується від 8 до 18 с. Але збільшення вогнестійкості спостерігається тільки за умов жорсткого сушіння при 60 °С. Площа пошкодження на цих зразках помітно менше, ніж у непросоченого зразка. За збільшення кількості шарів покриття площа пошкодження зразків під час випробувань знижується незалежно від умов сушіння покриттів. Можливість сушіння тканини при 60 °С дозволяє значно прискорити процес вогнезахисту матеріалу. Нанесення дво- та тришарового покриттів дозволяє значно знизити загальну площу

пошкодження тканини за умов жорсткого сушіння – на 50–65 %, а площу глибокого пошкодження – на 34–65 %.

Після випробування на вогнестійкість зразки просочених тканин вивчали під мікроскопом у відбивному світлі за збільшення 1000^x (рис. 3.11).

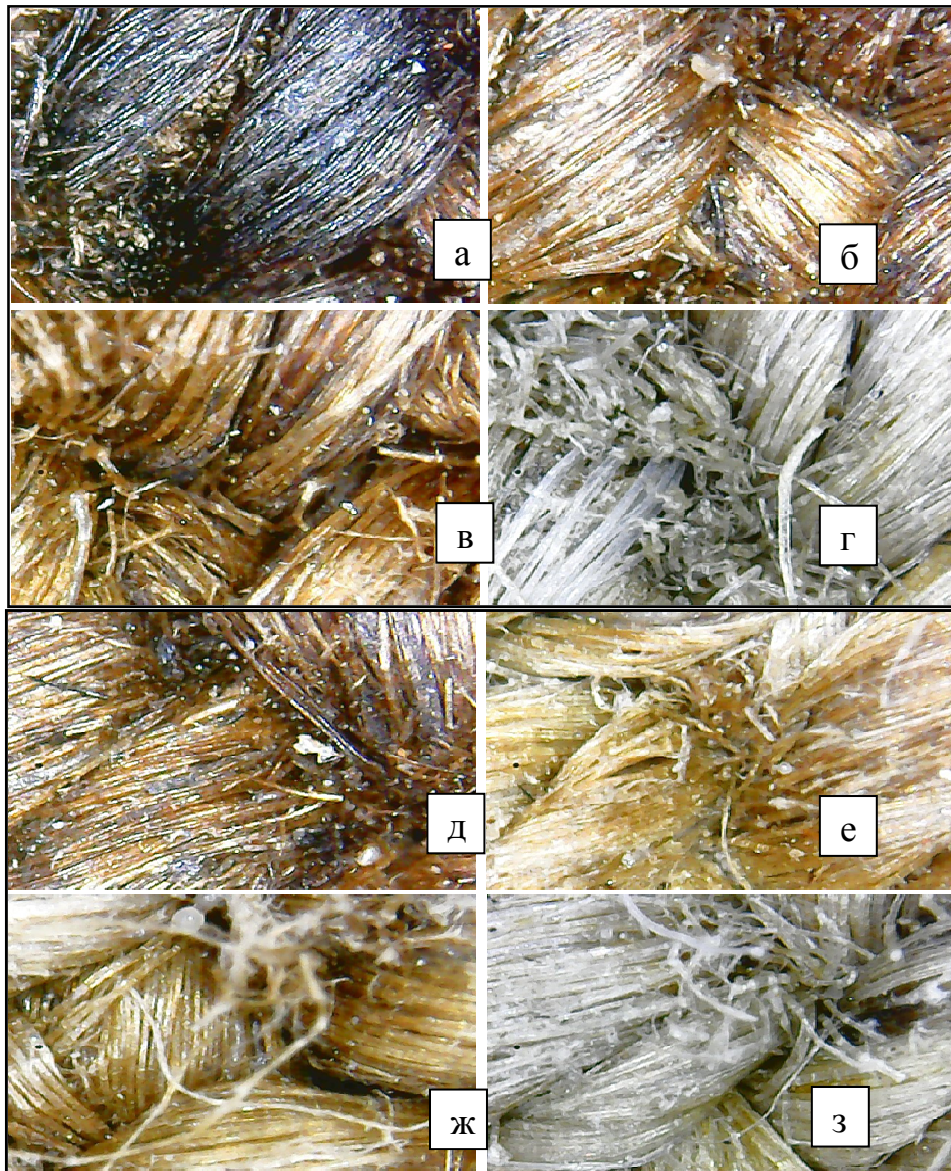


Рис. 3.11 – Зразки тканин із тришаровим покриттям після випробувань на вогнестійкість

температура сушіння, °С: а–г) 20 °С; д–з) 60 °С;

а, д) лицьовий бік у зоні дії вогню; б, е) лицьовий бік на границі дії вогню; в, ж) зворотний бік; г, з) до випробувань

Незважаючи на те, що зразки оброблених тканин піддавали дії вогню до початку зуглювання, їх цілісність не була порушена, на відміну від непросоченої тканини. З виворітного боку добре видно, що покриття не зруйноване, а міцно тримається на волокнах ниток тканини.

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що золі тетраетоксисилану, отримані в лужній області рН, можуть бути використані як захисні вогнестійкі покриття по текстильних матеріалах. Можливість сушіння тканини при 60 °С дозволяє значно прискорити процес вогнезахисту матеріалу. Тришарове покриття не погіршує зовнішнього вигляду тканини і не знижує її м'якості. Оскільки під час сушіння органічний розчинник легко випаровується, можна збільшити кількість просочень більше 3, що додатково підвищить вогнестійкість тканини.

3.2.2 Вивчення впливу органічних розчинників на фізико-хімічні властивості лужних гелів ТЕОС

Досить велика кількість досліджень присвячена підвищенню вогнестійкості за рахунок введення до складу композицій вогнетривких компонентів, однак це призводить до повної втрати еластичності тканин [329]. Якщо ж до складу композиції вводити пластифікуючі компоненти, що підвищують еластичність покриття, це призводить до зниження їх вогнестійкості [330].

Захисні покриття, крім основної найважливішої властивості, зменшення горючості текстильного матеріалу, повинні також забезпечувати комфортні умови роботи людини в захисному одязі. Автори [331] 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, прийнятної для даного пакета матеріалів і температури зовнішнього середовища, проте не враховують дію високих температур.

Кремнійорганічні золі в силу своїх особливостей вдало поєднують у собі вогнестійкість і еластичність, однак досягається це шляхом контролю процесів гідролізу і поліконденсації алкоксисилоксанів [330].

Можливість використання лужних гелів тетраетоксисилану для створення вогнестійких покриттів по тканинах було вивчено в розділі 2.4. Було встановлено оптимальне співвідношення ТЕОС/вода для гідролізу, вид і кількість лужного каталізатора. Однак залишається нез'ясованим питання про вплив органічного розчинника на фізико-хімічні властивості захисних покриттів.

Експериментальні золі отримували гідролізом тетраетоксисилану за наявності органічного розчинника та без нього в лужній області рН. Як органічні розчинники використовували водний розчин етанолу різної концентрації та метанол.

Використовуючи вибране раніше співвідношення ТЕОС/вода = 75/25, а як каталізатор – NaOH у кількості 0,8 % [10], досліджували вплив типу органічного розчинника на час початку зуглювання оброблених зразків тканини. Для порівняння готували золі з таким же співвідношенням ТЕОС/вода без органічного розчинника, використовуючи як каталізатор концентрований розчин NaOH або NH₄OH. Результати випробувань наведено в табл. 3.4 і на рис. 3.12. Індексом «0» позначений не просочений зразок бавовни.

Таблиця 3.4

Визначення часу загоряння просочених зразків тканини

Кількість просочень	Час початку зуглювання $\tau_{п.о}$, с					
	«0»	Етанол 96 %	Етанол 70 %	Метанол	Без розчинника	
					NaOH	NH ₄ OH
1	9	9	12	10	13	13
2	-	11	13	11	10	14
3	-	10	12	12	-	-

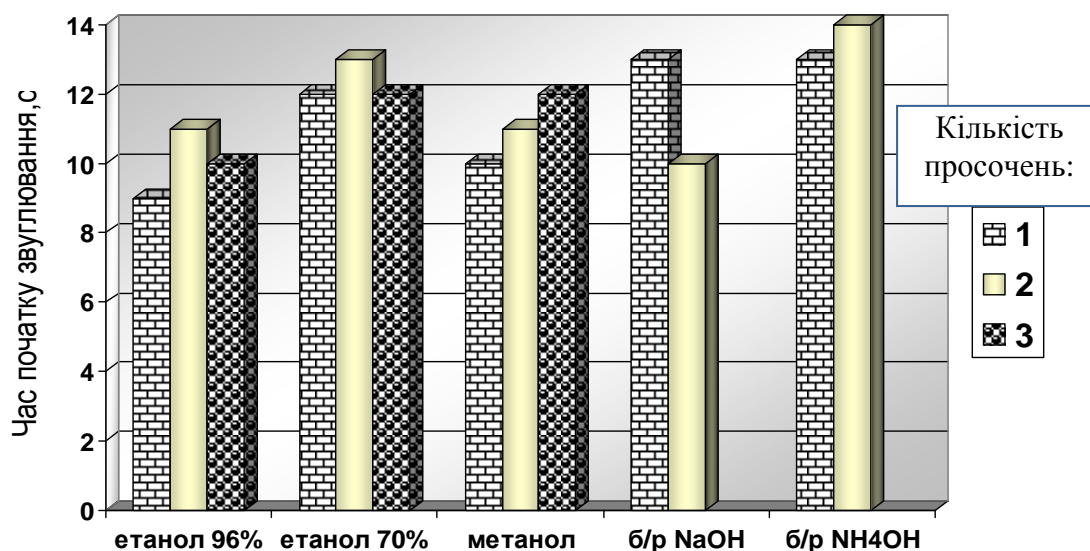


Рис. 3.12 – Вплив типу органічного розчинника на вогнестійкість просочених зразків бавовни з різною кількістю просочень

Товщина покриття, регульована числом просочень тканини, впливає на її вогнезахисну дію: за збільшення товщини покриття (збільшення числа просочень до трьох) час початку зуглювання підвищується (рис. 3.12). Причому чим менше в розчиннику горючих компонентів (як, наприклад, в 70 %-му водному розчині етанолу), тим вище вогнезахисні властивості покриття. Це підтверджують результати випробувань тканин, просочених золями ТЕОС, отриманими без органічних розчинників: вогнестійкість у них вище, але зовнішній вигляд є незадовільним, тканини стають помітно жорсткішими. Отже існує оптимальне значення товщини покриття, характерне для кожного складу просочувальних композицій.

Оскільки змінним фактором у золь-гель композиціях є тільки тип органічного розчинника, то можна зробити висновок, що саме структура молекул розчинників і пов'язані з нею хімічні властивості впливають на вогнезахисну дію покриттів. Дійсно, відомі публікації, в яких наводяться відомості про використання метанолу при гідролізі тетраметоксисилану (ТМОС) і його вплив на отримання заданого фазового та дисперсного складів гелевих порошків і матеріалів [332, 333]. Широко відомо, що

метанол забезпечує досить високий ступінь гомогенності композицій, тому реакція гідролізу ТМОС значно випереджає процес поліконденсації [334]. 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 під час гідролізу.

Такий ефект спостерігається і в нашому експерименті, тому що в разі неповного видалення метанолу зі структури гелевого покриття відбувалося б його активне загоряння за низьких температур і малого часу $\tau_{\text{по}}$. Зроблений висновок підтверджує рис. 3.12: вогнестійкість покриття зі збільшенням числа просочень зростає.

Температура початку зуглювання оброблених тканин також зростає зі збільшенням товщини гелевого покриття (числа просочень), що свідчить про повне видалення метанолу з покриття ще на стадії гелеутворення. Залежність температури початку зуглювання від виду розчинника, використовуваного при гідролізі ТЕОС, представлено на рис. 3.13.

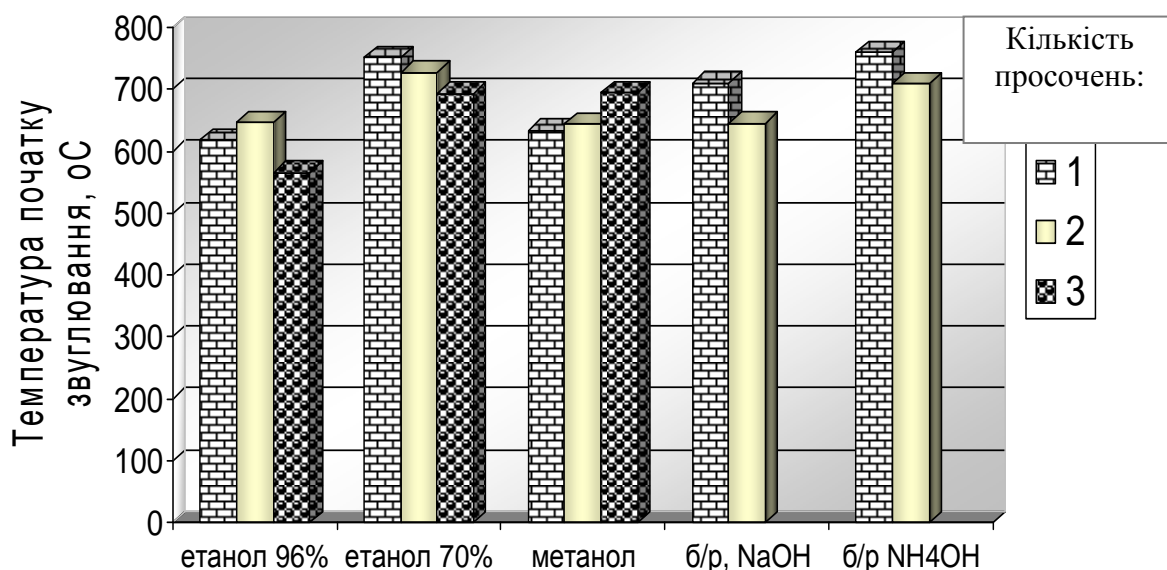


Рис. 3.13 – Вплив типу органічного розчинника на температуру початку зуглювання просочених зразків бавовни

З огляду на токсичність метанолу, звичайно, доцільніше використовувати менш шкідливі розчинники, наприклад, етанол. Однак, оскільки етанол завжди містить воду, ступінь однорідності золю знижується. У випадку гелеутворення в неоднорідному золі, отриманому за наявності 96 %-го спирту, частина розчинника залишається у внутрішньоглобульному просторі. При контакті з вогнем різкий нагрів призводить до часткового розкладання неоднорідного гелю і згоряння розчинника, який виділився, тому вогнестійкість оброблених зразків тканин і температура початку їх зуглювання знижуються.

У разі використання 70 %-го 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 початку зуглювання.

Висновок

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що вогнезахисна дія кремнеземистих покриттів залежить від фазового складу гелю, що утворюється за наявності органічного розчинника. Встановлено, що етанол 70 %-й сприяє одержанню достатньо однорідної структури гелю ТЕОС, за рахунок чого вміст остаточних етоксильних груп на поверхні глобул гелю є мінімальним, що сприяє підвищенню вогнестійкості й температури займання оброблених зразків.

3.3 Розроблення складу комплексних гелів ТЕОС в умовах кислотно-основного гідролізу

Основна захисна дія гелевого покриття – утворення силікатної суцільної плівки на волокнах ниток тканини, що частково охолоджує текстильний матеріал за рахунок протікання ендотермічних процесів під час теплового впливу, а також обмежує доступ кисню до поверхні волокон при дії відкритого полум'я.

Враховуючи, що покриття по волокнах тканини має товщину не більше 60 мкм і досить високу теплопровідність, не можна очікувати різкого підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів у разі використання в якості захисту виключно золю ТЕОС. Тому видавалося доцільним розробити склади комплексних золів ТЕОС, які містять різні модифікуючі добавки, що володіють додатковими ефектами, наприклад, мають інгібуючий вплив на процеси термоокислювальної деструкції у вуглецевому матеріалі волокна, а також гальмування реакції окиснення в газовій фазі. До таких речовин можна віднести антипірени. Для забезпечення комплексної дії добавок (охолодження, інгібування і формування додаткової захисної плівки) використовували різні фосфати амонію й натрію. Для підвищення еластичності покриттів після сушіння використовували лимоннокислий амоній, оскільки його широко використовують для формування волокноутворювальних властивостей золю SiO_2 і отримання тонких еластичних плівок.

У розділі 2 було встановлено, що для отримання щільних еластичних покриттів необхідно коагуляцію золю тетраетоксисилану ініціювати м'яко. У зв'язку з цим коагуляцію експериментальних золів здійснювали після завершення реакції гідролізу, додаючи водні розчини добавок антипіренів у золь до досягнення рН золю 6–7. Для досліджень використовували розведені розчини 5 %-ї концентрації діамоній гідрофосфату $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ДАГФ), лимоннокислого амонію $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (ЛКА) та

гексаметафосфату натрію $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (ГМФ). Склади отриманих гелів наведені в табл. 3.5.

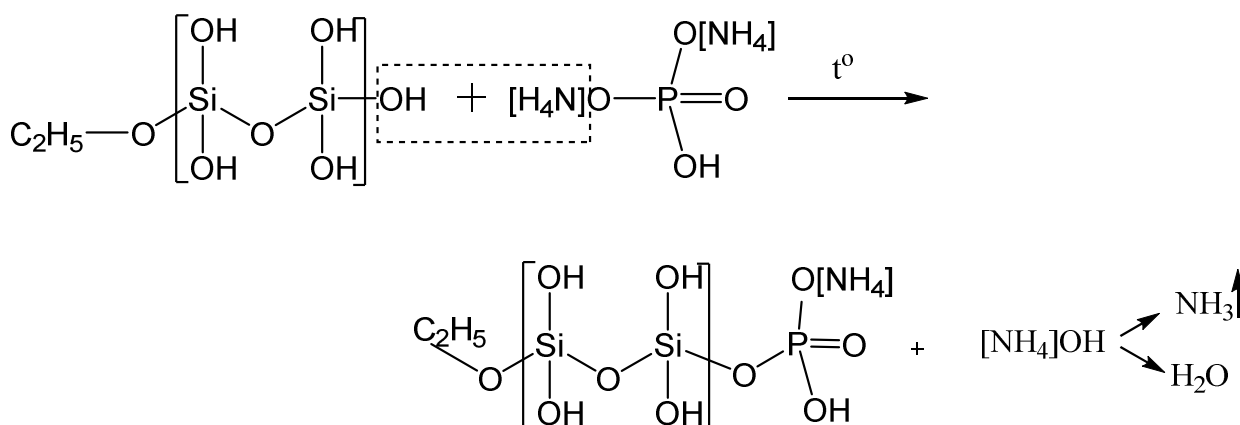
Таблиця 3.5

Склади експериментальних комплексних золей

№	Склад, мас. %		Добавки понад 100 %		Добавки понад 100 %		
	ТЕОС	вода	спирт (96 %)	кислота НСІ	ДАГФ	ЛКА	ГМФ
1	75	25	38	0,4	1,17	-	-
2	75	25	38	0,4	0,34	0,55	-
3	75	25	38	0,4	0,17	0,55	0,17

3.3.1 Дослідження вогнестійкості зразків тканин бавовни, просочених комплексними золями ТЕОС – антипірен

Зразки тканин, просочених комплексними золями, після сушіння були дуже жорсткими. З огляду на те, що тканини, просочені чистим золем ТЕОС і розчинами солей фосфатів окремо, не втрачають своєї еластичності, можна дійти висновку, що в комплексному золі відбувається часткове проникнення груп $[\text{PO}_4]^{3-}$ в силіоксановий каркас гелю ТЕОС з утворенням силікофосфатного полімеру [14] приблизної будови $[\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_{5-n}(\text{PO}_4)_n]_m$, який утворюється, ймовірно, за схемою:



Згідно цієї схеми взаємодія діамоній гідрофосфату з поверхневими силанольними групами може «прошивати» силоксанові ланцюги поперечними містковими групами $-O-[POON]-O-$, що знижує еластичність покриття й ефективність дії діамоній гідрофосфату як антипірену. Тому можливі два шляхи запобігання втраті еластичності покриття: 1) знизити концентрацію золю ТЕОС, наприклад розведенням у воді; 2) знизити концентрацію ДАГФ, але це може впливати на доцільність його використання як антипірену. Більш логічним є перший шлях.

Для підвищення еластичності комплексний золь розбавляли водою у співвідношенні 1:1 та 1:2, а також спиртом у співвідношенні золь/спирт = 2:1.

Вогнестійкість зразків просочених тканин досліджували на лабораторній установці (рис. 3.1). Вогнестійкість матеріалів характеризували часом початку зуглювання тканини зі зворотного боку. Для порівняння визначали вогнестійкість зразків тканин, просочених тільки водними розчинами антипіренів у тих же співвідношеннях і концентраціях, які були використані в комплексних золях (рис. 3.14).

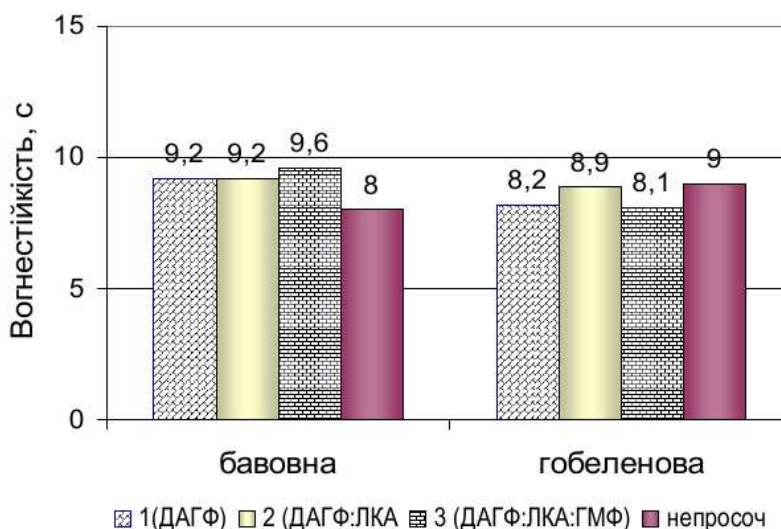


Рис. 3.14 – Вогнестійкість зразків бавовни, просочених водними розчинами антипіренів

Як видно з рис. 3.14, розведені розчини солей амонію практично не змінюють вогнестійкості тканин.

Просочення комплексним золю сприяє збільшенню вогнестійкості тканини з 8 до 12–13 с (в 1,5 рази), незалежно від типу тканини. На рисунках 3.15 і 3.16 подано вогнестійкість відповідно зразків бавовни Б1 і гобелену, просочених нерозбавленим комплексним золю і розбавленими золями у різних співвідношеннях.

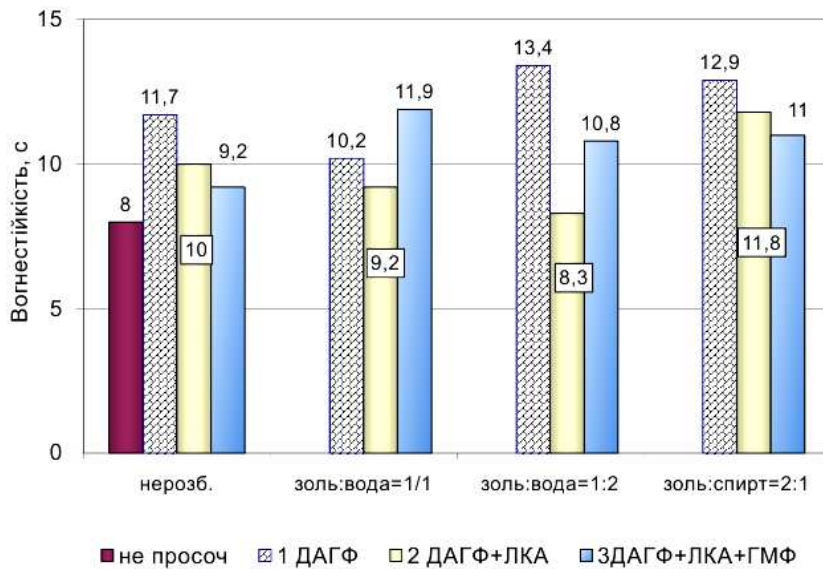


Рис. 3.15 – Вплив ступеня розбавлення комплексного золю на вогнестійкість просочених зразків бавовни

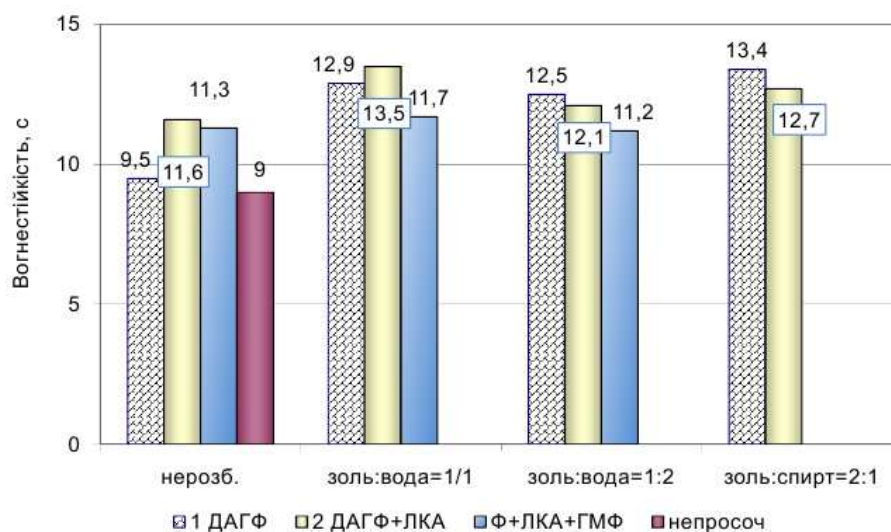


Рис. 3.16 – Залежність вогнестійкості просоченої гобеленової тканини від ступеня розбавлення комплексного золю

Найбільшу ефективність проявляє добавка ДАГФ, особливо за умови використання розбавлених золів.

Маючи час початку зуглювання непросоченої тканини (τ_0) із даних, наведених у табл. 3.1, визначали площу пошкодження зразків просочених тканин при дії вогню протягом саме цього часу τ_0 . Відносну площу загального і глибокого пошкодження з виворітного боку тканин після випробувань виражали у відсотках від загальної площі контакту тканини з вогнем. Результати визначення площі загального і глибокого пошкодження бавовни Б1 при дії вогню протягом $\tau_0 = 8$ с наведені на рис. 3.17, 3.18.

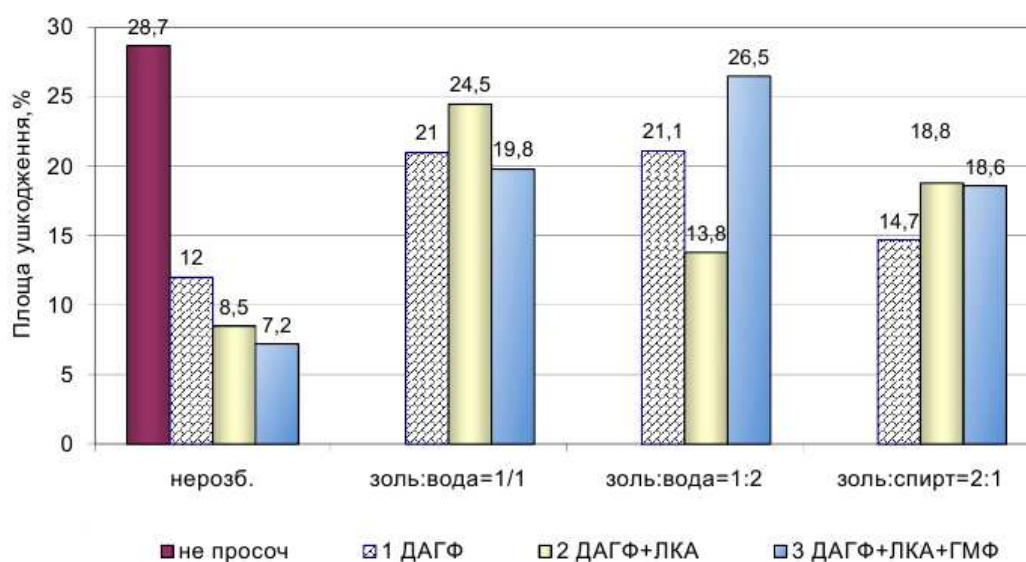


Рис. 3.17 – Відносна загальна площа пошкодження тканини від дії полум'я протягом 8 с

На діаграмах видно, що застосування нерозбавленого комплексного золю знижує відносну площу загального пошкодження тканини в 2,5-4 рази залежно від складу покриття.

Відносна площа глибокого пошкодження з виворітного боку тканини, просоченої комплексним золем, також є значно нижчою, ніж у непросоченої тканини, і мінімальною у разі використання добавки ДАГФ (склад №1) при розведенні золь/спирт = 2:1 або суміші добавок ДАГФ і ЛКА (склад №2) при розведенні золь/вода = 1:2.

Розведення золю спиртом значно знижує поверхневий натяг золю та поліпшує просочення тканини. Але недоліком є підвищений вміст спирту, який у разі неповного видалення під час сушіння покриття може спалахувати. Тому більш детально розглядалися варіанти розведення золю водою.

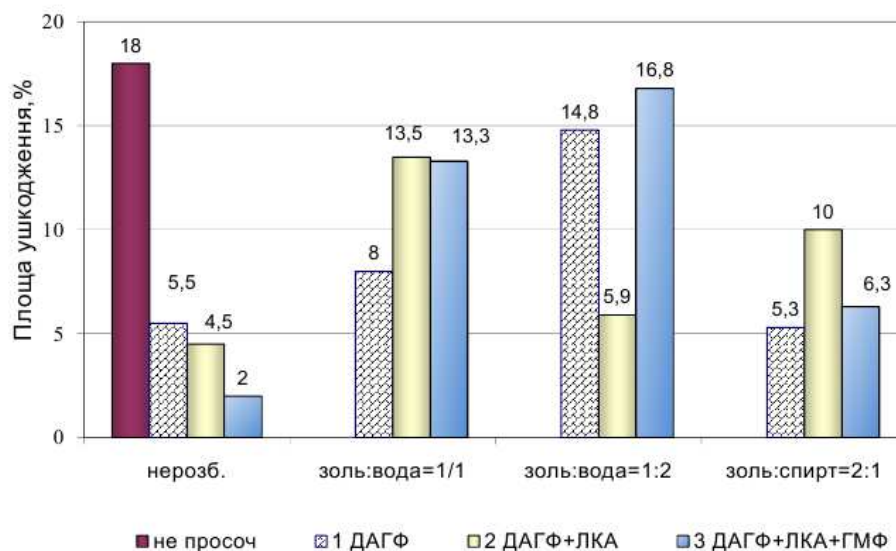


Рис. 3.18 – Відносна площа глибокого ушкодження тканини під дією полум'я протягом 8 с

При використанні добавки ДАГФ (склад №1) площа глибокого пошкодження незначно підвищується при розведенні золю водою у співвідношенні 1:1 (з 5 до 8 %). Достатньо низький рівень пошкодження показав склад №2 покриття, який містить окрім ДАГФ лимоннокислий амоній. Але за співвідношення золю:вода = 1:1 спостерігалось різке підвищення площі глибокого пошкодження, що можна пояснити наступним чином. Розведення золю водою удвічі переводить його у нестійку область: невеликий надлишок води, адсорбованої на глобулах гелю, у процесі сушіння сприяє утворенню твердих агрегатів за рахунок конденсації поверхневих силанольних груп і, як наслідок, до утворення неоднорідного гелю. На тканинах це проявлялося у вигляді неоднорідних висолів. При цьому під мікроскопом добре видно великі агрегати гелю,

закріплені на волокнах тканини окремо (рис. 3.19), які після дії полум'я дають значну усадку, внаслідок чого загальна площа пошкодження зростає.

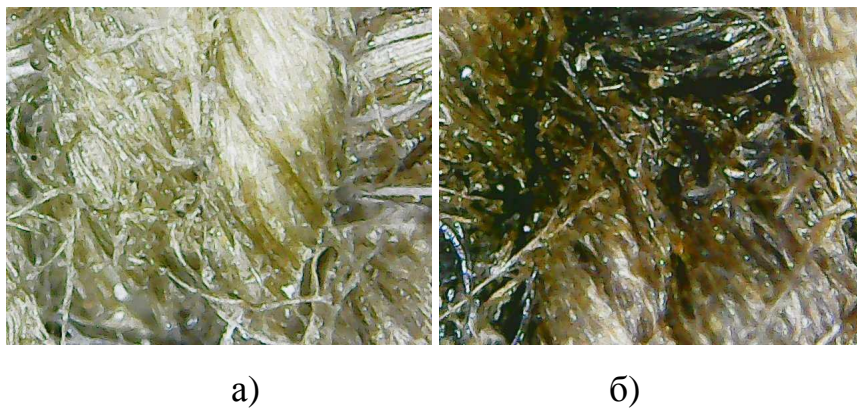


Рис. 3.19 – Мікроструктура гелевого покриття на зразках бавовни, просоченої складом № 2 (золь ТЕОС + ДАГФ + ЛКА), розбавленим водою у співвідношенні 1:1: а – до випробувань, б – після випробувань

У разі розведення золю великою кількістю води утворюються м'які агрегати, які рівномірно гідратовані й поступово віддають воду під час сушіння. При цьому цілісність покриття не порушується (рис. 3.20) і вогнестійкість покриття підвищується.

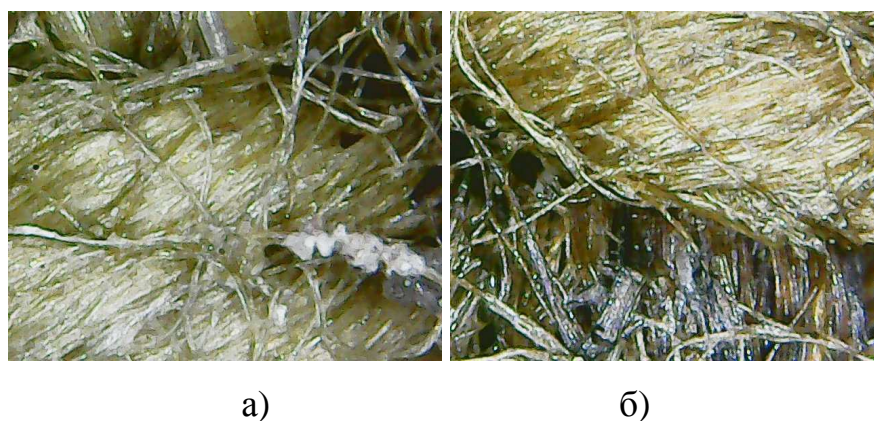


Рис. 3.20 – Мікроструктура гелевого покриття на зразках бавовни, просоченої складом № 2 (золь ТЕОС + ДАГФ + ЛКА), розбавленим водою у співвідношенні 1:2: а – до випробувань, б – після випробувань

Поступове випаровування води з покриття також справляє додатковий охолоджувальний ефект, тому температура зворотного боку тканини під час дії вогню протягом τ_0 нижче, ніж у покриттях на основі гелю, розведеного водою у співвідношенні 1:1 (рис. 3.21).

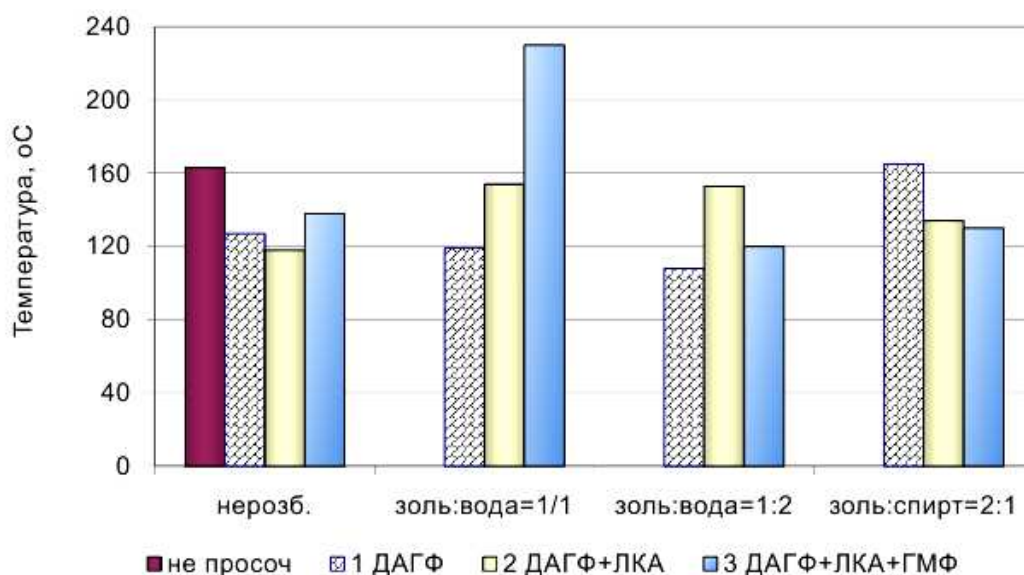


Рис. 3.21 – Змінення температури зворотного боку тканин при дії вогню протягом 8 с

Таким чином, у результаті проведених досліджень розроблено склад комплексного золю системи «ТЕОС – антипірени» з використанням фосфатів амонію та натрію як коагуляторів кремнійорганічного золю.

Запропоновано механізм взаємодії розбавлених розчинів фосфатів амонію та натрію, що використовуються як коагулятори золю, з поверхнею силоксанового каркаса гелю ТЕОС з утворенням силікофосфатного полімеру приблизної будови $[\text{SiO}(\text{OH})_{3-n}(\text{PO}_4)_n]_m$.

Показано, що для підвищення еластичності просочених тканин необхідно використовувати розбавлені комплексні золі складів №1 або 2 у співвідношенні вода/золю = 1:2, або у співвідношенні спирт/золю = 2:1.

Вивчено вплив типу фосфатовмісної добавки на вогнестійкість та площу пошкодження. Встановлено, що найбільш ефективним хімічно

активним модифікатором для підвищення вогнестійкості просочених текстильних матеріалів є діамоній гідрофосфат, використання якого в гелях забезпечує підвищення вогнестійкості тканин в 1,5 рази і зменшення відносної площі їх пошкодження в 2,3–3,4 рази.

3.3.2 Дослідження впливу дигідрофосфату натрію на вогнестійкість гобеленових та вовняних тканин, просочених комплексними золями ТЕОС – антипірен

Досліджували вплив додавання до золю ТЕОС розчину дигідрофосфату натрію. Було встановлено, що при рН = 6-7 в'язкість золю є занадто великою для отримання тонких покриттів по волокнах ниток тканин. Текстильний матеріал, просочений таким розчином, є дуже жорстким і може застосовуватися для виготовлення протипожежних покривал або завіс, проте є непридатним для використання в якості оббивного матеріалу. У зв'язку з цим отриманий золь розбавляли водою у співвідношенні золь:вода = 1:1 та 1:2. Для зниження в'язкості золю його також розчиняли в етанолі у співвідношенні золь: спирт = 2:1. Отримані зразки сушили за температури 80–100 °С до повного висихання, а потім знову просочували золем і знову сушили. Подвійне просочення призводило також до отримання жорстких тканин, тому в подальшому використовували одноразове просочення зразків.

Зразки гобеленового і вовняного матеріалу обробляли комплексним золем та досліджували їх вогнестійкість у порівнянні з необробленим зразком тканини, взятим за еталон [13]. Результати вимірювання температури зворотної сторони експериментальних зразків тканин гобелену наведені в табл. 3.6 і на рис. 3.22.

У порівнянні з непросоченою тканиною, температура просочених зразків була дещо нижчою, тобто кремнійорганічні покриття здійснюють теплоізолюючу дію.

Таблиця 3.6

Змінення температури зворотного боку гобеленової тканини, просоченої комплексним золем ТЕОС, під дією вогню в часі

Час дії вогню, с	Температура зворотного боку гобеленової тканини, °С			
	еталон	золь: вода = 1:1	золь: вода = 1:2	золь: спирт = 2:1
0	22	22	23	22
4	86	83	67	84
8	149	121	91	108
12	202	238	114	179
16	327	337	219	268
20	364	353	300	336
24	446	426	309	381
28	562	479	340	454

Найменші температури нагрівання спостерігалися у зразків, просочених комплексним золем, розведеним водою у співвідношенні 1:2 і спиртом у співвідношенні 2:1.

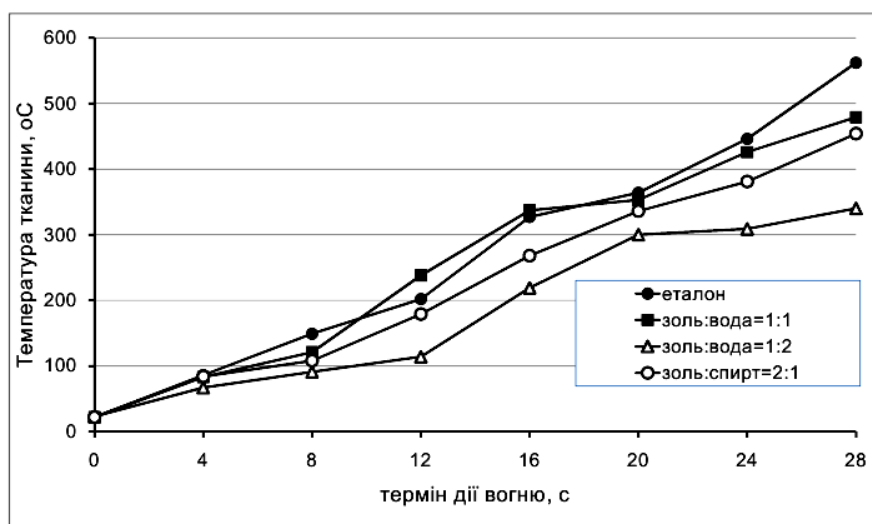


Рис. 3.22 – Змінення температури зворотного боку просоченої гобеленової тканини під дією відкритого полум'я

Перегин на температурній кривій спостерігається за умови часу дії вогню 12 с. З огляду на те, що на непросочених тканинах початок зуглювання тканини спостерігався при 8 с (див. рис. 3.3), на наступному етапі визначали площу пошкодження зворотного боку зразків тканин при дії на них відкритого вогню протягом 8 с. Площу тканини, яка змінила забарвлення на зворотній стороні, вважали загальною площею пошкодження після випробувань. У центрі плями зміненого кольору спостерігали темно-коричневу пляму, що відповідало більш глибокому зуглюванню матеріалу, отже цю площу приймали за площу глибокого пошкодження тканини після дії полум'я (табл. 3.7, рис. 3.23 і 3.24).

Таблиця 3.7

Площа пошкодження лицьового боку тканин, просочених комплексними золями (час дії вогню – 8 с)

Тип тканини	Ступінь розбавлення золю	Загальна площа пошкодження, мм²	Площа глибокого пошкодження, мм²
гобелен	золь:вода = 1:1	110	38
	золь: вода=1:2	172	38
	золь: спирт = 2:1	114	28
	непросочена (Е)	188	96
вовна	золь:вода = 1:1	0	0
	золь: вода=1:2	0	0
	золь: спирт = 2:1	0	0
	непросочена (Е)	44	0

У випадку просочування гобеленової тканини золем, розведеним спиртом у співвідношенні 2:1, на виворітному боці площа пошкодження тканини значно менше.

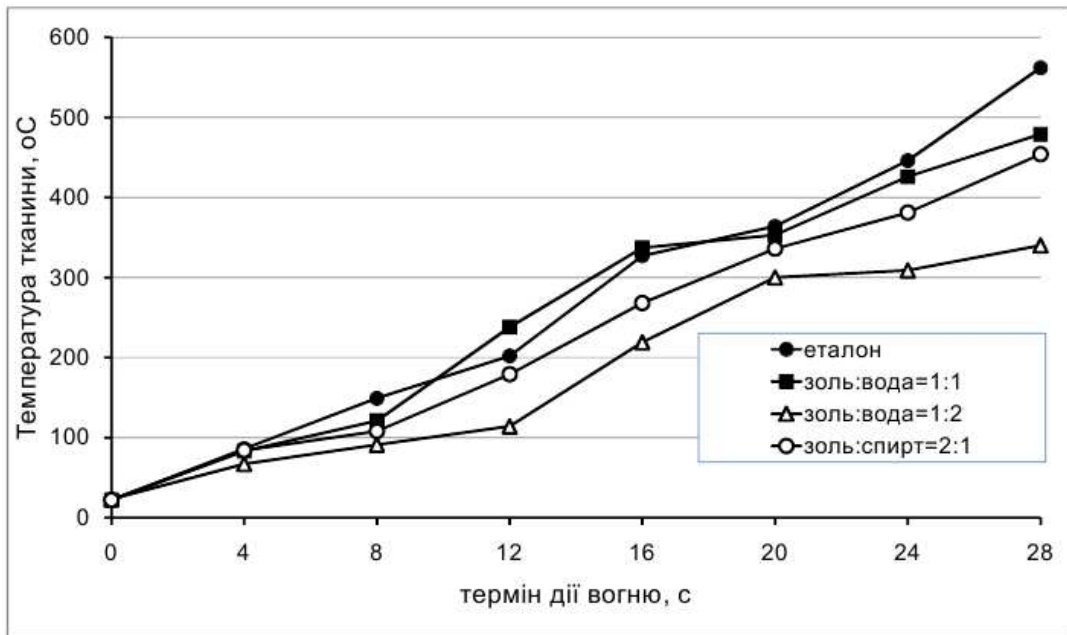


Рис. 3.23 – Вплив ступеня розбавлення золю на площу пошкодження зворотного боку гобеленової тканини після дії вогню протягом 8 с

З рис. 3.23 видно, що зниження в'язкості золю за рахунок його розведення краще захищає гобеленову тканину від вогню, ймовірно, за рахунок більш якісного просочення тканини: проникаючи в нитки тканини, золь рівномірно покриває кожне волокно. Однак, за збільшення ступеня розведення водою спостерігається зворотний ефект: незважаючи на те, що площа глибокого пошкодження є досить низькою, величина загальної площі термічного пошкодження практично дорівнює площі пошкодження непросоченої тканини.

Вовняна тканина характеризується більш високою щільністю (825 г/пог.м), у порівнянні з гобеленовою тканиною (261 г/пог.м), має волокнисту будову, більшу товщину, тому зразки вовняної тканини прогриваються повільніше. На рис. 3.24 представлено результати визначення площі пошкодження вовняної тканини на лицьовому та зворотному боках.

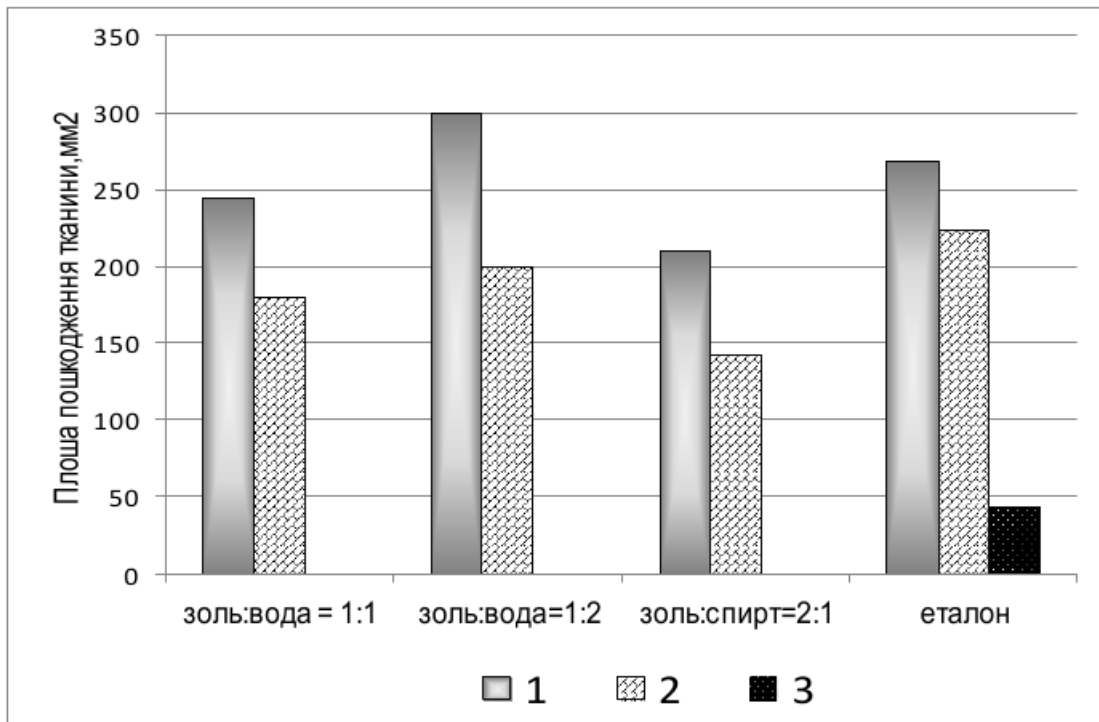


Рис. 3.24 – Вплив ступеня розбавлення золю на площу пошкодження вовняної тканини після дії вогню протягом 8 с

загальна площа пошкодження: 1 – лицевий бік, 3 – зворотний бік;
2 – площа глибокого пошкодження лицьового боку

Як видно з рисунка 3.24, незважаючи на значне пошкодження лицьового боку внаслідок дії відкритого вогню, на виворітному боці у непросоченого зразка спостерігається невелика пляма світло-коричневого кольору, а у просочених зразків ніяких змін не виявлено.

Цей висновок підтверджується мікроскопічним методом аналізу. У разі прямої дії вогню спостерігається деструкція вовняних ниток (рис. 3.25). Покриття розділяється на окремі шматочки тільки за умови повного руйнування тканини. Це видно на рис. 3.25, б: на границі дії вогню видно початок розкладання волокон вовни (жовті й чорні волокна). Білі волокна, не пошкоджені вогнем, покриті тонким шаром гелю.

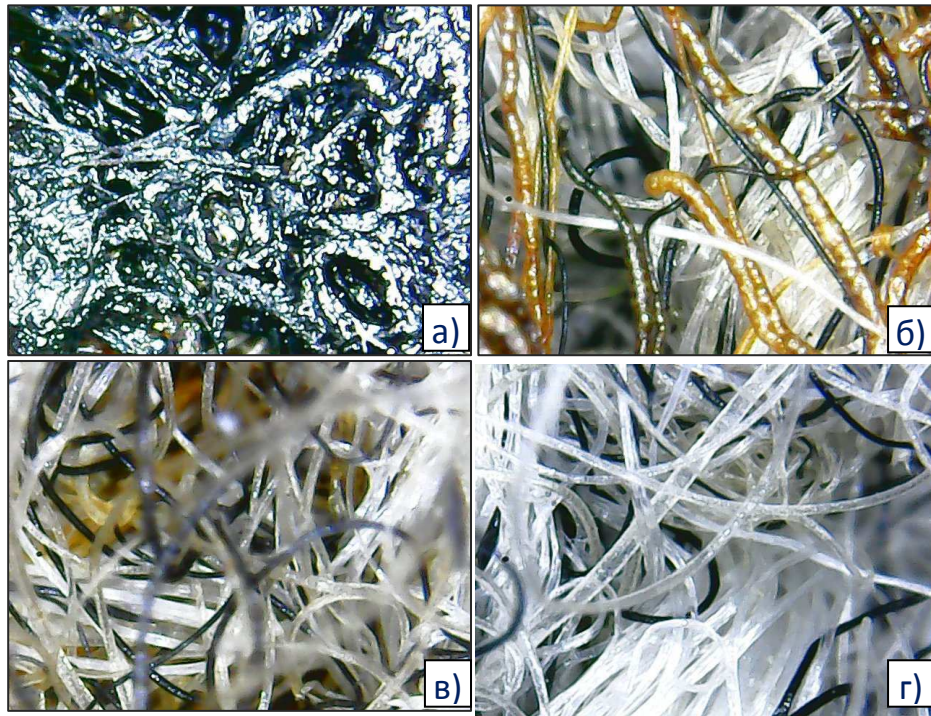


Рис. 3.25 – Мікроструктура непросоченої вовняної тканини:

Збільшення 1000^x . Світло відбите

- а) лицьовий бік у зоні дії вогню;
- б) лицьовий бік на границі дії вогню;
- в) зворотний бік; г) до випробувань

Завдяки волокнистій структурі вовняної тканини і більшій товщині, ніж у гобеленових зразків, в зоні дії вогню з виворітного боку практично не помітно пошкоджень. На волокнах міцно закріплено покриття (рис. 3.26). Покриття дає деяку усадку під дією вогню, але не відшаровується із тканини. У порівнянні з непросоченим вовняним зразком, тканина, просочена золем у співвідношенні золь:вода = 1:2, зазнала більше ушкоджень, ніж тканина, просочена золем, розведеним спиртом.

За збільшення ступеня розведення золю водою кількість обвуглених волокон збільшується, зразок мовби «спікається» – волокна тканини частково злипаються, тому теплопровідність зразка збільшується, і, як наслідок, температура та пошкодження виворітного боку зростають.

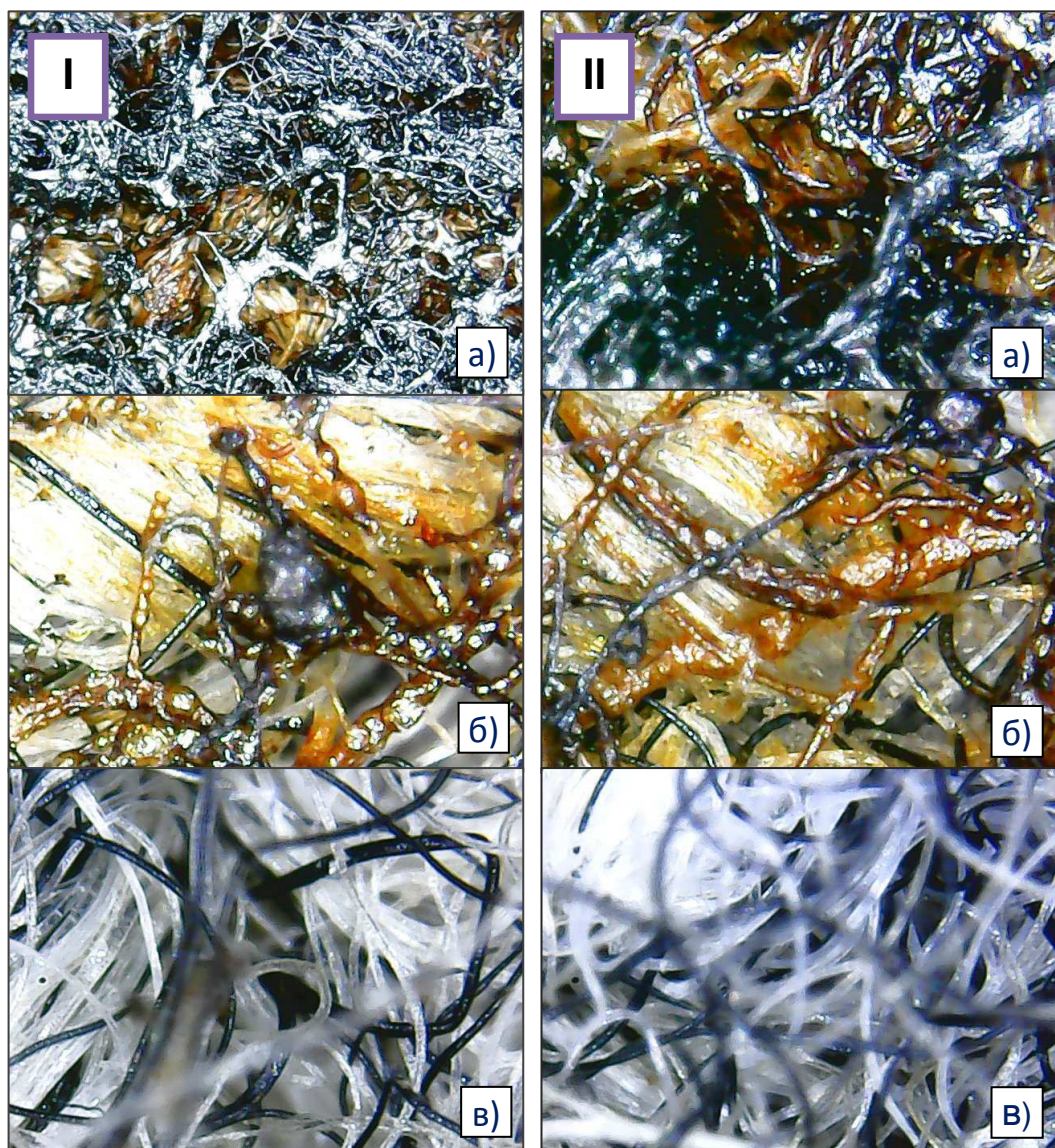


Рис. 3.26 – Мікроструктура вовняної тканини, просоченої золем ТЕОС:

Збільшення 1000^x . Світло відбите.

I – золь:вода = 1:2 ; II – золь:спирт = 2:1

а) лицьовий бік у зоні дії вогню; б) лицьовий бік на границі дії вогню; в) зворотний бік

На мікрофотографіях зразків гобеленової тканини, зроблених у відбитому світлі зі збільшенням $1000x$, видно, що покриття покриває кожне волокно ниток тканини. Колір тканини після просочення не змінюється. Тканини не втрачають своїх естетичних якостей (рис. 3.27 та 3.28).

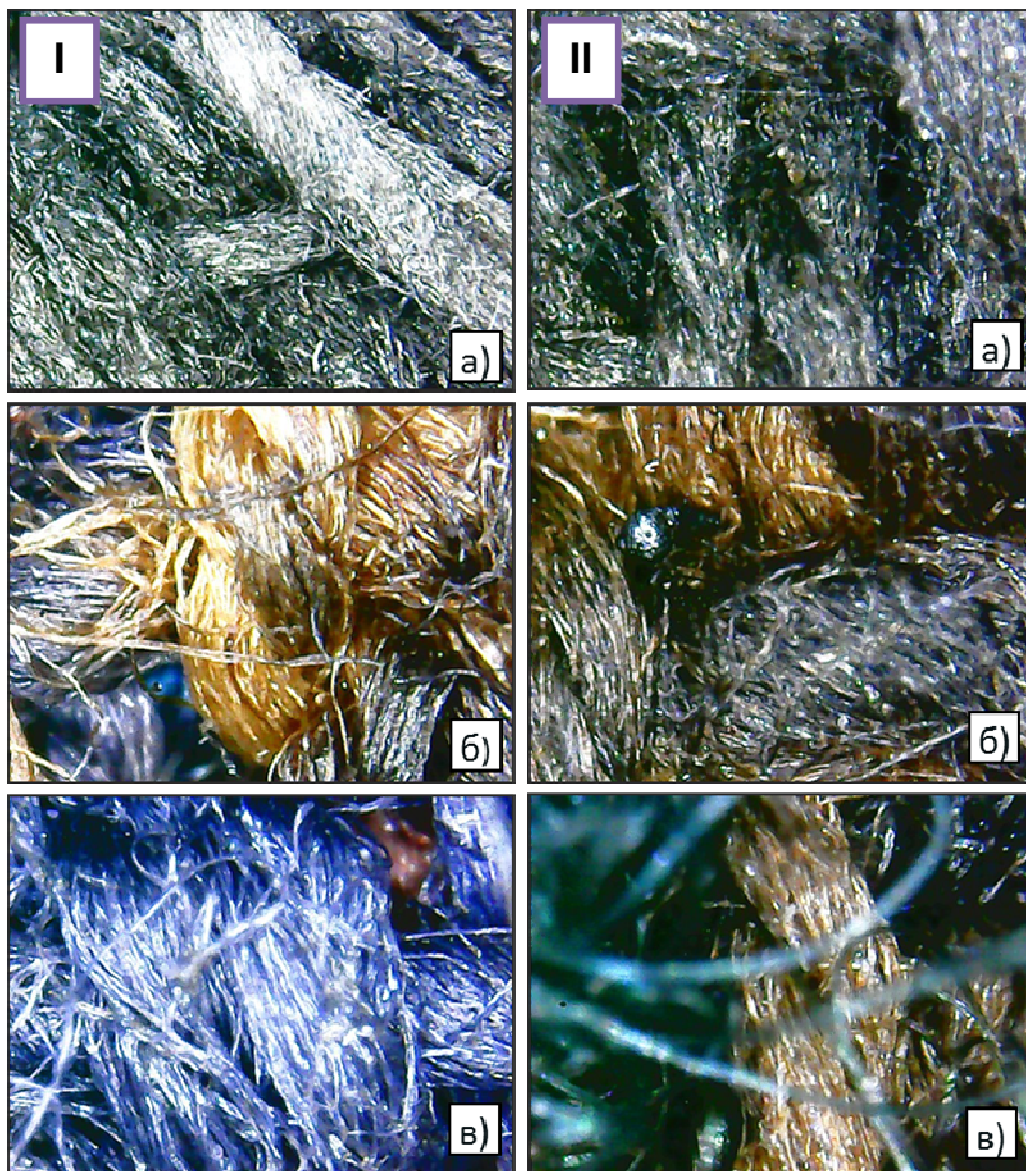


Рис. 3.27 – Мікроструктура гобеленової тканини, просоченої золем ТЕОС:

Збільшення 1000^{\times} . Світло відбите.

I – золь: вода = 1:2 ; II – золь: вода = 1:1.

а) лицьовий бік в зоні дії вогню; б) лицьовий бік на границі дії вогню; в) зворотний бік

У зоні дії відкритого вогню спостерігається деструкція ниток, але частинки покриття не відшаровуються із тканини, вони в ній закріплені. На рис. 3.28, б добре видно, що покриття залишилося і на пошкодженій частині тканини, і на непошкодженій.

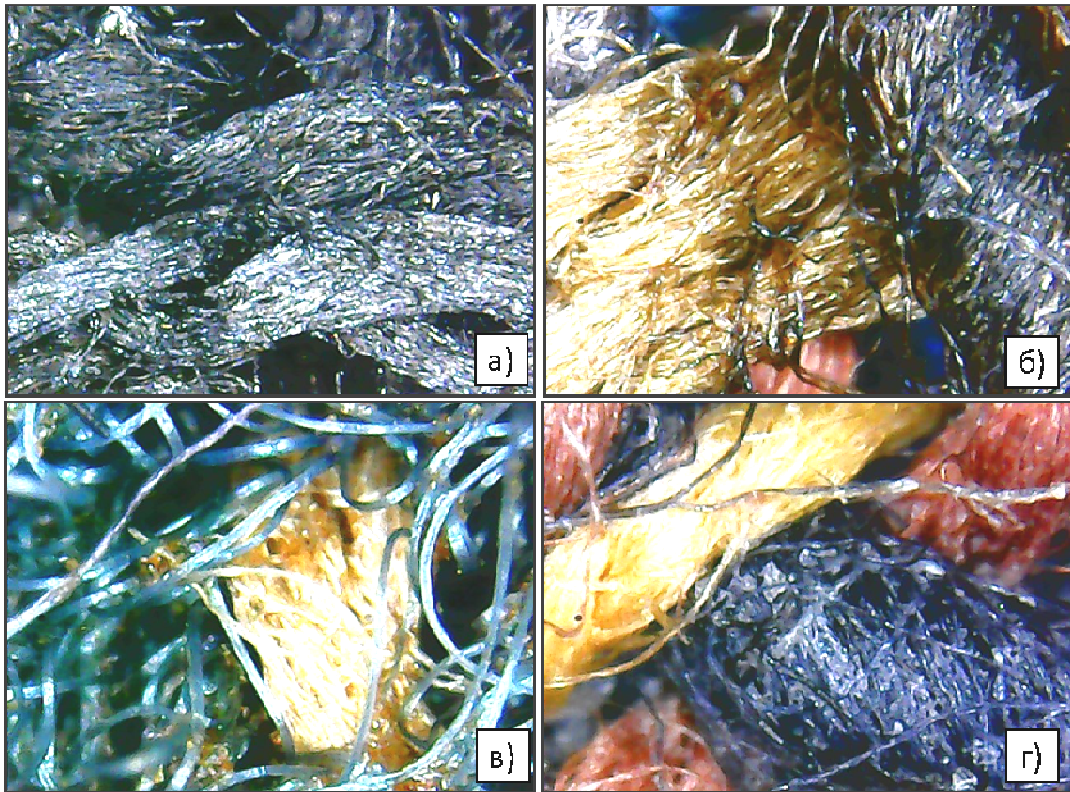


Рис. 3.28 – Мікроструктура просоченої гобеленової тканини:
 золь:спирт = 2:1. Збільшення $1000\times$. Світло відбите.

- а) лицьовий бік у зоні дії вогню;
- б) лицьовий бік на границі дії вогню;
- в) зворотний бік; г) до випробувань

У результаті проведених досліджень виявлено вплив фосфат-іону, що міститься у комплексному золю ТЕОС, на вогнестійкість і температуру нагрівання оббивних текстильних матеріалів.

Встановлено, що вогнестійкість тканин збільшується (від 8 до 12 с) у разі використання золів з низьким поверхневим натягом (розбавлених водою до 1:1 або спиртом у співвідношенні 2:1).

Показано, що щільність і товщина текстильного матеріалу істотно позначаються на його вогнестійкості.

3.3.3 Дослідження впливу концентрації діамоній гідрофосфату та методу нанесення покриттів на вогнестійкість просочених текстильних матеріалів

Досліджували вплив концентрації водного розчину діамоній гідрофосфату (ДАГФ) на вогнестійкість просочених матеріалів бавовни та температуру зворотного боку зразків у момент початку зуглювання зразків T_k [15]. Вогнестійкість зразків характеризували часом початку зуглювання тканини, часом залишкового горіння і тління (табл. 3.8 і рис. 3.29).

Таблиця 3.8

Дослідження впливу концентрації розчину антипірену ДАГФ на вогнестійкість просочених зразків бавовняної тканини Б2

Концентрація антипірену, мас. %	Час початку зуглювання $\tau_{по}, c$	Середній час початку зуглювання, c	Час залишкового горіння $\tau_{зг}, c$	Час тління $\tau_{тл}, c$	$T_k, ^\circ C$
10	6,9	6,7	14,5	-	386
	7,1		14	-	332
	6,2		12,8	-	264
15	7,5	7,8	-	-	306
	7,2		-	-	300
	8,7		-	-	315
20	7,2	7,1	-	-	266
	6,8		-	-	230
	7,2		-	-	258
-	6,0	6,5	17,8	96	409
	6,9		17,9	123	398

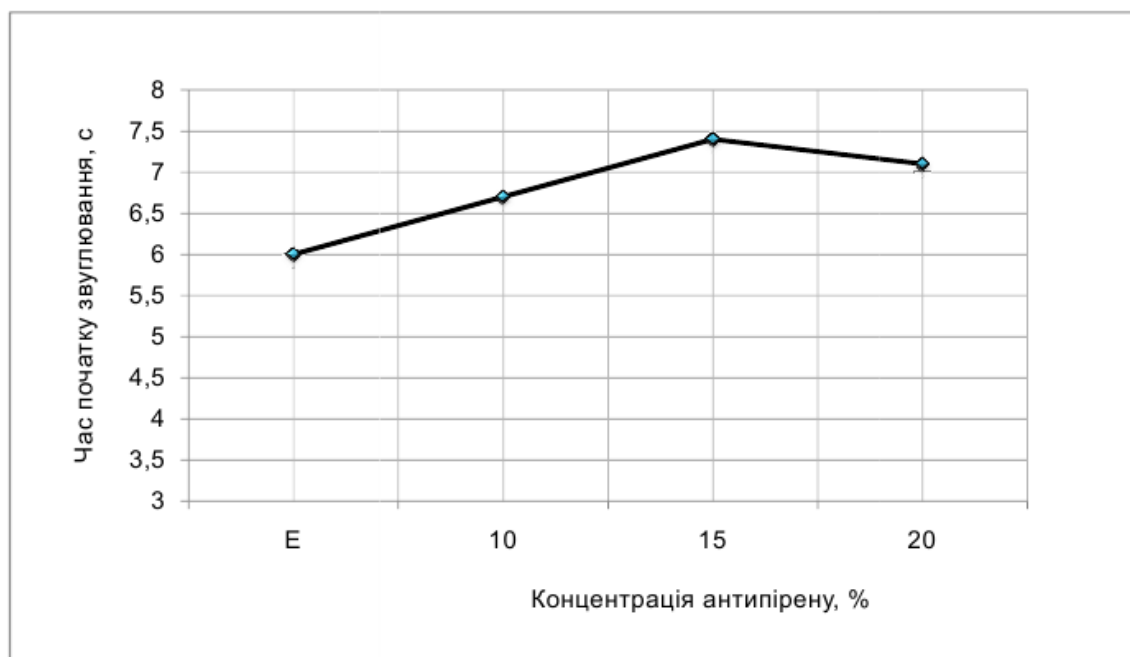


Рис. 3.29 – Вплив концентрації антипірену на вогнестійкість просочених зразків тканини

Дані табл. 3.8 і рис. 3.29 показують, що вогнестійкість просочених зразків практично не залежить від концентрації розчину ДАГФ і коливається в інтервалі 6–7 с. Непросочені зразки тканини у разі видалення джерела вогню продовжували горіти (час залишкового горіння перебільшує 17 с, час тління – 1,5–2 хв.). У випадку використання 10 %-го розчину ДАГФ тління зразків не спостерігалось, а час залишкового горіння дещо знижувався. У разі використання більш високих концентрацій антипірену для просочення тканин залишкового горіння не спостерігалось.

У розділі 3.3.1 було показано, що введення до складу кремнійорганічного золю водних розчинів фосфатів як антипіренів призводило до утворення силікофосфатних зв'язків, що у значній мірі позначалося на еластичності покриттів. Тому було розглянуто кілька методів отримання покриттів з урахуванням роздільного використання золь SiO₂ і антипіренів для запобігання передчасному утворенню силікофосфатних зв'язків.

Основним завданням досліджень було виявити вплив черговості нанесення золю і розчину антипірену, а також способу їх нанесення

(просоченням або розпиленням) на попередньо висушену або вологу поверхню першого шару покриття. Загальну схему одержання різних покриттів представлено на рис. 3.30.



Рис. 3.30 – Методи нанесення покриттів та їх умовне позначення:

АСЗП – тканина просочена антипіреном, сушіння, просочена золем;

АВЗП – тканина просочена антипіреном, без сушіння, просочена золем;

ЗСАП – тканина просочена золем, сушіння, просочена антипіреном;

ЗСАР – тканина просочена золем, сушіння, антипірен нанесений розпиленням;

ЗВАП – тканина просочена золем, без сушіння, антипірен нанесений просоченням;

ЗВАР – тканина просочена золем, без сушіння, антипірен нанесений розпиленням

Одну групу зразків спочатку просочували антипіренами, іншу групу – кремнеземистим золев. Після цього частину зразків сушили і після сушіння наносили наступний шар покриття; іншу частину зразків у вологому стані обробляли наступним шаром покриття. Крім того, розчин антипірену на гелеве покриття наносили або методом просочення, або розпиленням.

Було встановлено, що у разі використання різних методів нанесення еластичність зразків тканин була різною. Використання методу просочення антипіренами на вологу, просочену золев, тканину (метод ЗВАП) приводе до отримання дуже жорстких зразків, на поверхні яких утворюється велика кількість нальоту (рис. 3.31).



Рис. 3.31 – Покриття, отримане у випадку використання методу ЗВАП

Це значно погіршує еластичність тканини, а під час контакту з вогнем дає значну усадку покриття та збільшує площу пошкодження зразка. Отже, цей метод використовувати недоцільно.

Отримані зразки досліджували на вогнестійкість, з метою визначення найбільш ефективного способу нанесення комплексного вогнезахисного покриття. Визначали час початку звуглювання тканини, час залишкового горіння і тління, температуру зворотного боку зразків у

момент початку зуглювання зразків T_k . Результати вогневих випробувань оброблених зразків бавовни Б1 наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Результати випробувань оброблених зразків бавовни на вогнестійкість

№ спо- собу	Конц. анти- пірену, мас. %	Метод нанесення покриття	Середній час початку зуглювання $\tau_{по}, c$	Час залиш- кового горіння, c	Час тління, с	$T_k, ^\circ C$
E ₀	-	не просоч.	6,5	15,8	2,14	450
E ₁	-	просочення	8,3	18,4	1,06	-
E ₂	20		7,9	-	-	-
E ₃	30		10,3	-	-	-
1	20	АСЗП	6,7			
2		АВЗП	6,5			280
3		ЗСАП	8,7			346
4		ЗСАР	8,2			336
5		ЗВАП	7,5			340
6	30	АСЗП	7,9			362
7		АВЗП	9,3			480
8		ЗСАП	10,3			384
9		ЗСАР	7,6	15,2	1,25	410
10		ЗВАП	7,5			450
11	15	АЗСП	6,5	6,0		450
12		ЗСАП	7	19,2	1,2	405
13		ЗСАР	8,4			472
14	10	АЗСП	6,3	8,2		325
15		ЗСАП	8	21,3	1,4	394
16		ЗСАР	7,7	13,2	7,4	368

Зразок E₀ являє собою зразок бавовни Б1 без оброблення будь-яким засобом; E1 – зразок бавовни Б1, просочений лише гелем ТЕОС; E2 – зразок бавовни Б1, просочений 20 %-м розчином ДАГФ без попереднього просочення золев; E3 – зразок бавовни Б1, просочений 30 %-м розчином ДАГФ без попереднього просочення золев. Зразки 1–16 піддавали комплексному обробленню і золев, і розчином антипірену ДАГФ згідно схеми, що представлена на рис. 3.30.

Вплив концентрації антипірену на вогнестійкість і температуру зворотного боку оброблених зразків наведено на рис. 3.32 і 3.33.

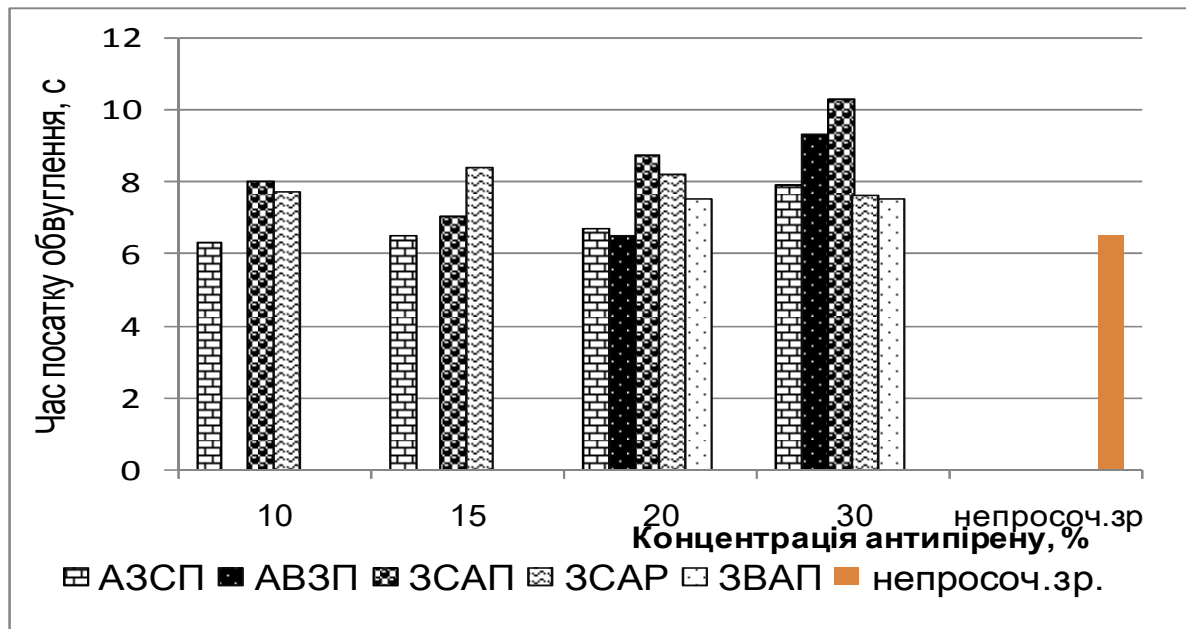


Рис. 3.32 – Вплив концентрації антипірену на вогнестійкість просочених зразків бавовни

З рис. 3.32 видно, що підвищену вогнестійкість мають зразки, на які спочатку наносили золь ТЕОС, потім їх сушили, і на сухий зразок наносили розчин антипірену з концентрацією 20 або 30 % ДАГФ.

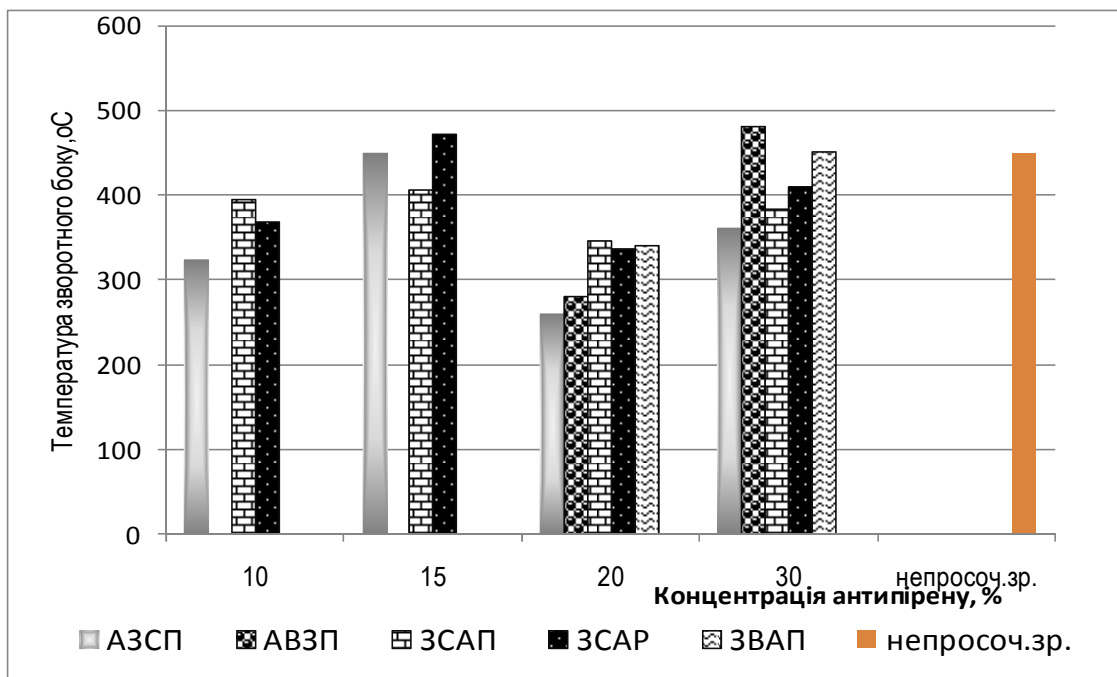


Рис. 3.33 – Залежність температури зворотного боку просочених зразків бавовни від концентрації розчинів антипірену

Результати вогневих випробувань наведені на рис. 3.34 і 3.35.

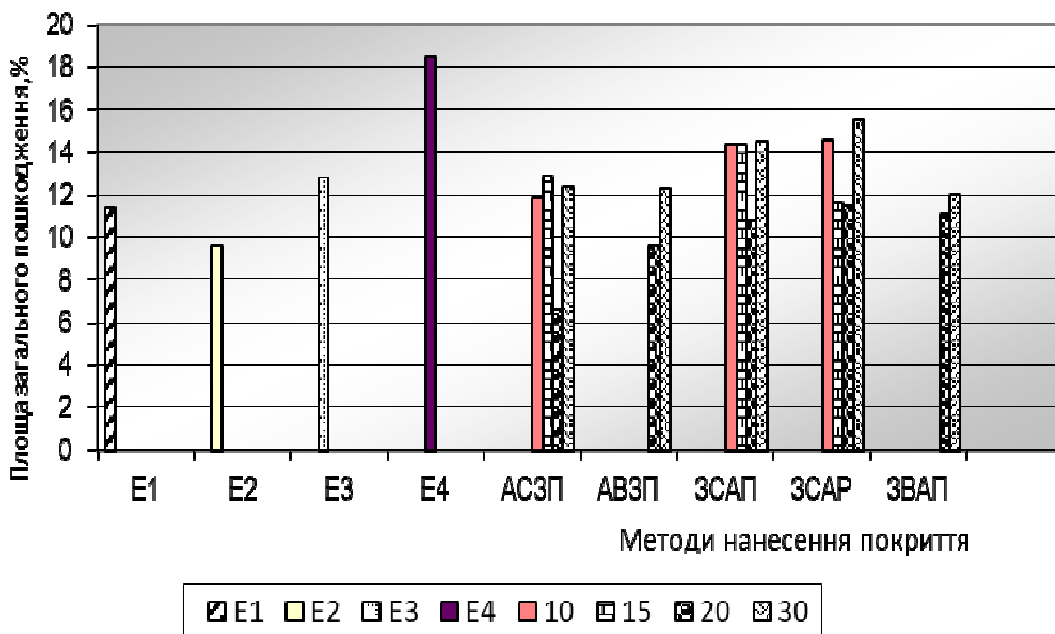


Рис. 3.34 – Вплив методу нанесення покриттів на загальну площу пошкодження зразків тканин після випробувань на вогнестійкість:

Зразки просочені: E1 – золем; E2 – 20 %-м розчином антипірену; E3 – 30 %-м розчином антипірену; E4 – непросочений зразок

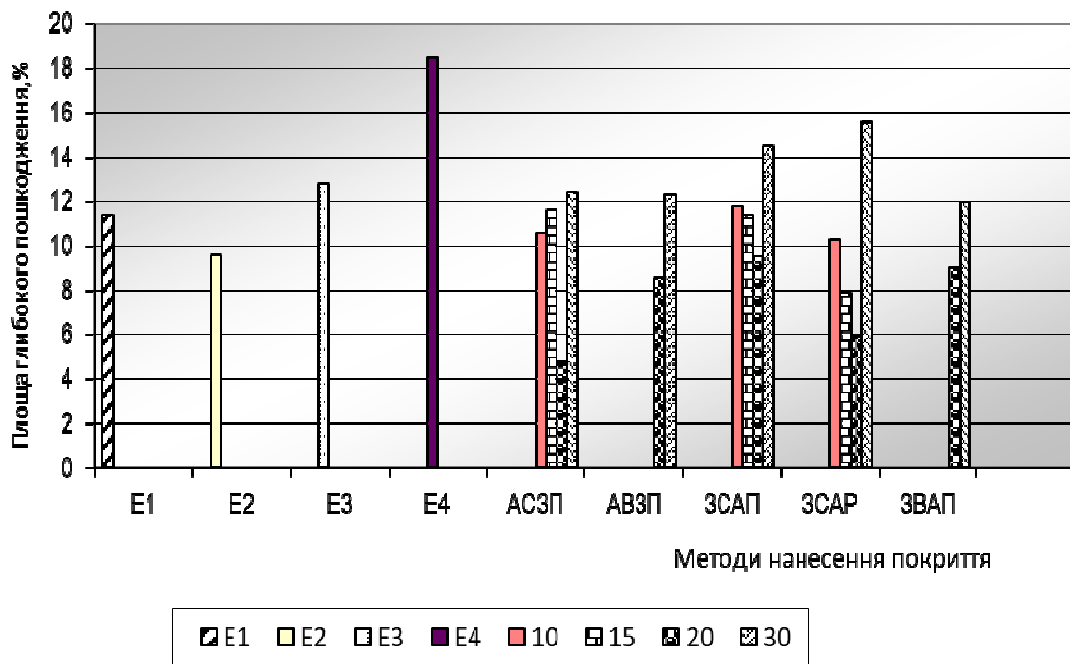


Рис. 3.35 – Вплив методу нанесення покриттів на площу глибокого пошкодження зразків тканин після випробувань на вогнестійкість:

Зразки просочені: E1 – золем; E2 – 20 %-м розчином антипірену;

E3 – 30 %-м розчином антипірену; E4 – непросочений зразок

Як видно з рис. 3.34, площа загального пошкодження зразків просочених тканин помітно нижче, ніж у непросочених тканин, причому в разі використання 20 %-го розчину ДАГФ різниця найбільш яскраво проявляється, особливо за умови використання стадії сушіння нижнього шару покриття (АСЗП, ЗСАП, ЗСАР). Використання бінарного покриття демонструє синергетичний ефект від дії кремнійорганічного покриття (зразок E1) і дії антипірену (зразки E2 і E3).

У випадку використання перерахованих методів нанесення покриттів площа глибокого пошкодження тканини в 2–3 рази нижче, ніж у непросоченого зразка. Найменша площа пошкодження тканини спостерігається в разі використання методів АСЗП і ЗСАР. З огляду на те, що покриття, отримані за методом АСЗП, є більш жорсткими і менш еластичними, ніж покриття, отримані за методом ЗСАР, для подальших

досліджень пропонується використовувати нанесення 20 %-го розчину ДАГФ розпиленням на висушену поверхню гелевого покриття.

Отже, на підставі проведених досліджень можна дійти висновку, що вогнестійкість просочених зразків тканини залежить не тільки від концентрації розчину антипірену, але і від методу нанесення: помітне збільшення вогнестійкості спостерігається в разі нанесення 20 %-го розчину ДАГФ на висушене кремнійорганічне покриття просоченням (ЗСАП) або розпиленням (ЗСАР). При цьому температура зворотного боку зразків помітно нижче у випадку використання 20 % -го розчину ДАГФ.

3.3.4 Дослідження впливу методу нанесення покриттів на мікроструктуру і зовнішній вигляд просочених текстильних матеріалів

Нанесення другого шару покриття на вологу поверхню першого шару є нераціональним, оскільки призводить до отримання неоднорідного покриття, що добре видно на фотографіях мікроструктури цих покриттів (рис. 3.31).

Різновисхідні покриття під час вогневих випробувань зазнають деформаційних напруг, що призводить до утворення усадкових тріщин і відшарувань та, як наслідок, до збільшення площі пошкодження тканини. Неоднорідності у структурі таких покриттів пов'язані з утворенням силікофосфатного шару гелю на кордоні контакту двох шарів покриття.

Принципово важливими є також еластичність і зовнішній вигляд просочених зразків, який залежить від методу нанесення покриття (табл. 3.10, рис. 3.36).

Тканини, просочені розчинами антипірену 10 і 15 %-ї концентрації, не втрачають свого зовнішнього вигляду, зберігають м'якість і еластичність, а бінарне покриття є непомітним.

Таблиця 3.10

Зовнішній вигляд та еластичність зразків, просочених експериментальними гелями

№ зразка	Концентрація антипірену, мас. %	Метод нанесення покриття	Зовнішній вигляд, еластичність просочених зразків
E ₀	-	не просоч.	
E ₁	-	просочення	м'які, покриття не помітне
E ₂	20		жорсткі
E ₃	30		жорсткі
1	20	АСЗП	жорсткі
2		АВЗП	жорсткі, слабкий білий наліт
3		ЗСАП	жорсткі
4		ЗСАР	м'які
5		ЗВАП	жорсткі, сильний наліт
6	30	АСЗП	жорсткі
7		АВЗП	жорсткі, сильний наліт
8		ЗСАП	дуже жорсткі, слабкий наліт
9		ЗСАР	м'які
10		ЗВАП	жорсткі, дуже сильний наліт
11	15	АЗСП	м'які, покриття не помітне
12		ЗСАП	менш м'які, покриття не помітне
13		ЗСАР	м'які, покриття не помітне
14	10	АЗСП	м'які, покриття не помітне
15		ЗСАП	м'які, покриття не помітне
16		ЗСАР	м'які, покриття не помітне

У разі використання більш високих концентрацій антипірену жорсткість тканин підвищується, причому метод нанесення другого шару (просоченням або розпиленням) і черговість шарів вже мають значення.

Мікроструктура просочених зразків при різних методах нанесення комплексного покриття наведена на рис. 3.36.

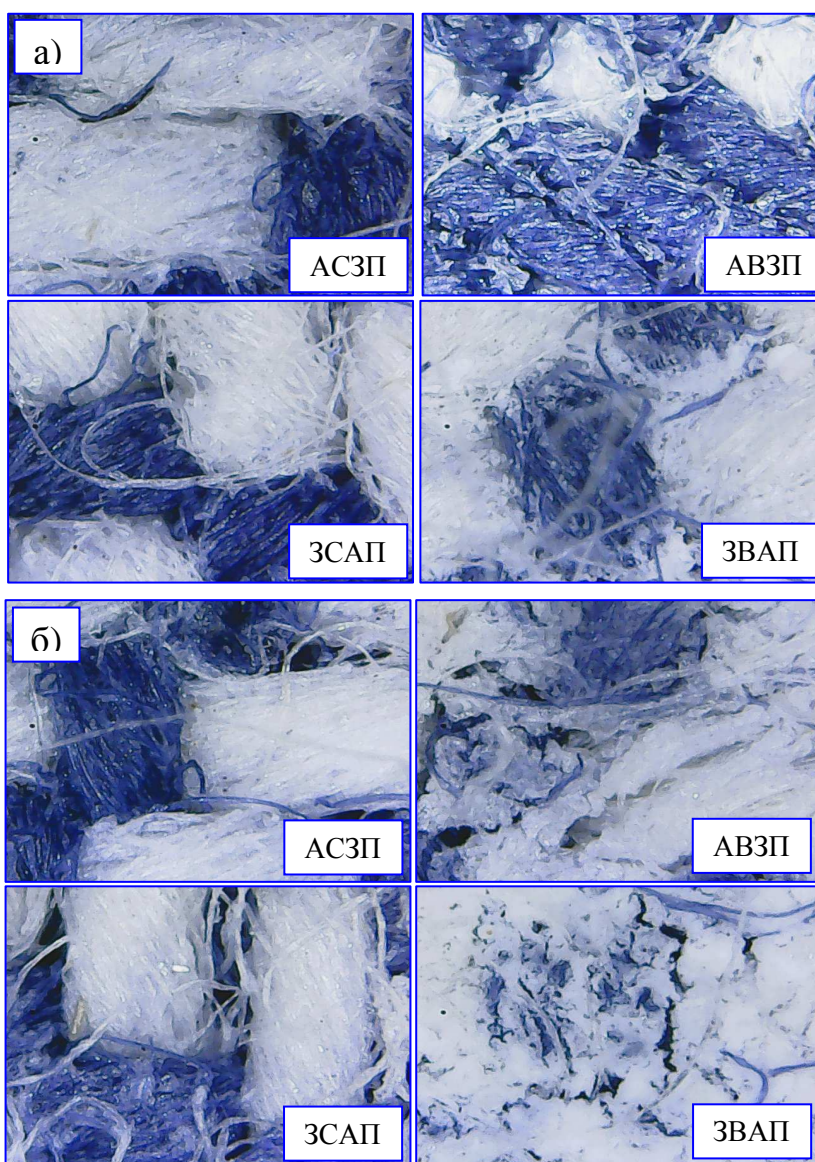


Рис. 3.36 – Мікроструктура просочених зразків.

Концентрація антипірену: а) 20 %; б) 30 %

За умови використання 30 %-го розчину ДАГФ на зразках наявний яскраво виражений білий неоднорідний наліт у разі нанесення другого шару на вологий попередній шар. Така ж тенденція простежується й у разі використання 20 %-го розчину ДАГФ.

У випадку нанесення 20 і 30 % -го розчину антипірену на висушений шар кремнійорганічного покриття методом розпилення еластичність і м'якість тканини зберігається, а білий наліт відсутній. При цьому вогнезахисна дія таких покриттів вище (рис. 3.34, 3.35).

Таким чином, вивчення мікроструктури і зовнішнього вигляду покриттів дозволило вибрати найбільш ефективний метод нанесення вогнезахисного покриття – на висушений шар кремнійорганічного гелю наноситься антипірен розпиленням (ЗСАР).

Висновки

Вивчено вплив типу фосфатовмісної добавки до складу комплексного покриття на вогнестійкість та площу пошкодження просочених текстильних матеріалів. Встановлено, що найбільш ефективним хімічно активним модифікатором для підвищення вогнестійкості просочених текстильних матеріалів є діамоній гідрофосфату, використання якого в гелях забезпечує підвищення вогнестійкості тканин в 1,5 рази і знижує площу їх термічного пошкодження в 2,3–3,4 рази.

Показано, що для підвищення еластичності просочених тканин необхідно використовувати розбавлені комплексні золі (водою або спиртом у співвідношенні відповідно 1:2 та 2:1).

Використання комплексного покриття демонструє синергетичний ефект від дії кремнійорганічного гелю й дії антипірену, причому у разі використання 20 %-го розчину ДАГФ різниця найбільш яскраво проявляється – площа термічного пошкодження зразків просочених тканин у 2-3 рази нижче, ніж у непросочених тканин.

Принципово важливим є метод нанесення покриття. Помітне збільшення вогнестійкості спостерігається в разі нанесення 20 %-го розчину ДАГФ на висушену поверхню кремнійорганічного покриття просоченням (ЗСАП) або розпиленням (ЗСАР). Тканини, оброблені таким комплексним покриттям, зберігають еластичність, не втрачають свого зовнішнього вигляду (бінарне покриття не помітно).

3.4 Дослідження використання кремнійорганічних речовин технічного рівня чистоти для одержання вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах

Для досліджень використовували гелі, отримані кислотно-лужним гідролізом технічних етилсилікатів ЕТС-32, що містить ~ 50 % тетраетоксисилану, та ЕТС-40, що містить ~ 13 % тетраетоксисилану. Решта в етилсилікаті представлена конденсованою частиною у вигляді поліетоксисилоксанів. Всі компоненти технічного етилсилікату внаслідок стеричних особливостей мають різну схильність до гідролізу і конденсації.

Етилсилікат-32 практично не змінює своїх властивостей з плином часу, за умови герметичного зберігання. За умови доступу вологого повітря він повільно гідролізується, утворюючи осад. У етилсилікату-40 близько 90 % становить конденсована частина, з якої приблизно половина представлена поліетоксисилоксанами циклопросторової будови. Ця марка етилсилікату також може зберігатися тривалий час без помітної зміни властивостей.

Докладно процес гідролізу етилсилікатів і отримання еластичних гелів було вивчено у розділі 2.6.

3.4.1 Дослідження вогнестійкості зразків тканини, просочених композиціями етилсилікат - антипірен

Золі на основі різних марок етилсилікатів готували згідно схеми, наведеної на рис. 2.1 у розділі 2.2. Враховуючи, що в'язкість золів ЕТС-40 є вищою, ніж у золів ЕТС-32, додатково досліджували вплив ступеня розбавлення золю на вогнестійкість просочених зразків тканин [16, 55].

Склади експериментальних просочувальних композицій наведені у таблиці 3.11. Для дослідження використовували тканини зі 100 %-ї бавовни (Б1), а також сумішові тканини (Б2), які містять, окрім бавовни, 1 % еластану і 20 % поліестеру.

Таблиця 3.11

Експериментальні склади та способи нанесення комплексних покриттів по текстильних матеріалах

№ зр.	Тип тканини	Марка ЕТС	Розбавлення золю	Спосіб нанесення і концентрація ДАГФ, %	
				Розпилення	Просочення
1	Бавовна Б1	–		–	–
2	Бавовна Б1	ЕТС-32	н/р	10	–
3				15	–
4				20	–
5				-	10
6				-	15
7				-	20
8	Бавовна Б1	ЕТС-40	н/р	10	-
9				15	-
10				20	-
11				-	10
12				-	15
13				-	20
14	Бавовна Б2	–	–	-	-
15	Бавовна Б2	ЕТС-40	1/1	20	-
16			1/2	20	-
17			1/1	-	20
18			1/2	-	20

Просочені зразки тканини випробували на вогнестійкість на лабораторній установці, наведеній на рис. 3.1. Кожну серію зразків порівнювали з непросоченим (еталонним) зразком тканини, яка проходила

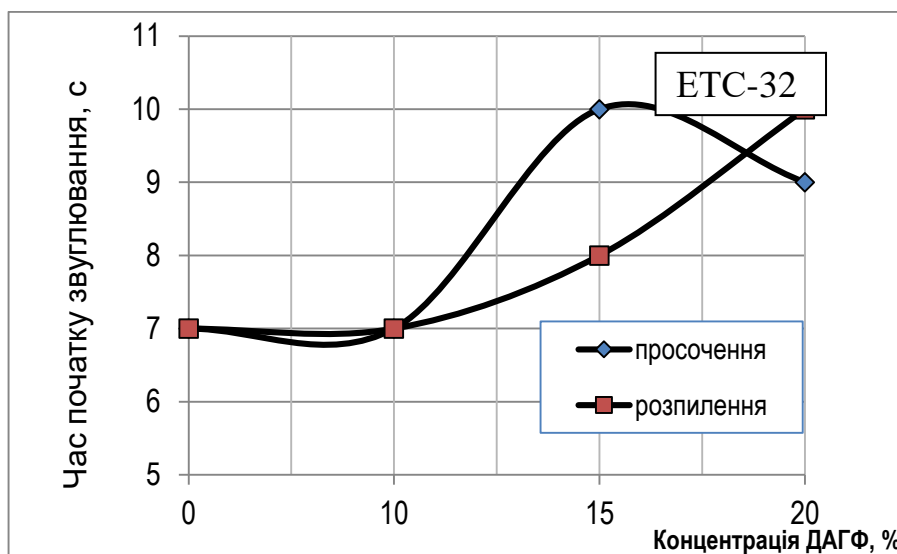
випробування одночасно із просоченими зразками в однакових умовах експерименту. Визначали час початку зуглювання, час залишкового горіння, час тління, площу загального і глибокого пошкодження та час повного прогорання. Результати випробувань наведено в табл. 3.12.

Таблиця 3.12

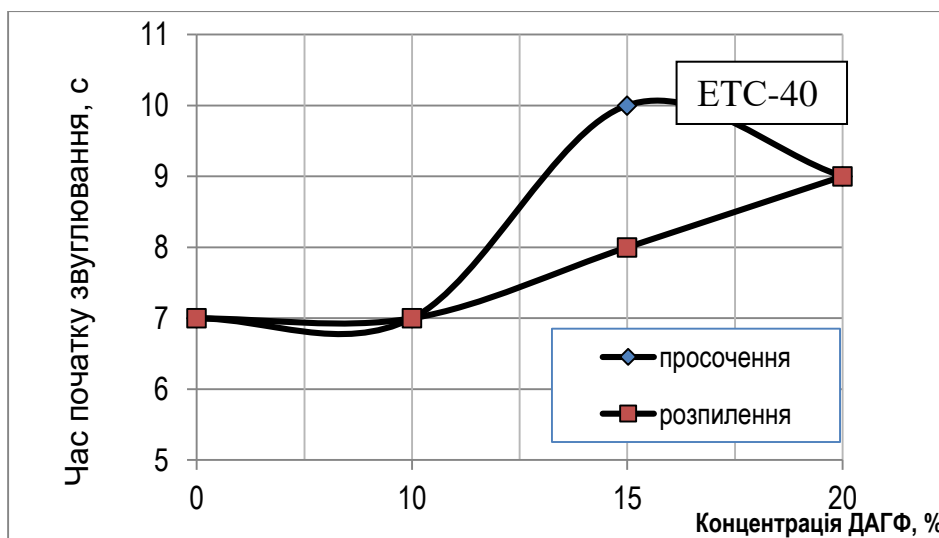
Результати вогневих випробувань зразків тканини, просочених комплексними композиціями

№ зр.	Марка ЕТС	Ступінь розбавлення золю	Спосіб нанесення і концентр. ДАГФ, %		Температура зворотного боку на час зуглювання Т _к	Час початку зуглювання, с	Час залишкового горіння, с	Час тління, с	Площа пошкодження, %	
			Розпилення	Просочення					глибокого	загальна
1	Б1	–	–	–	367	7	34	56	81,7	94,8
2	ЕТС-32 Б1	н/р	10	-	350	7	-	-	47,2	70,0
3			15	-	337	8	–	-	37	54
4			20	-	288	10	-	-	18,8	50
5			-	10	361	7	-	-	49,5	53,2
6			-	15	313	10	-	-	31,1	40,8
7			-	20	227	9	-	-	32,2	42,4
8	ЕТС-40 Б1	н/р	10	-	355	7	-	-	48,1	51,3
9			15	-	311	8	-	-	32,3	42,5
10			20	-	227	9	-	-	40	48,2
11			-	10	335	7	-	-	48,7	50,6
12			-	15	309	10	-	-	39,6	47,9
13			-	20	269	9	-	-	37	42,5
14	Б2	–	–	–	408	7	19	46	82	100
15	ЕТС-40 Б2	1/1	20	-	290	9	-	-	38,4	44,7
16		1/2	20	-	245	9	8	120	35,6	43,5
17		1/1	-	20	267	9	-	-	38,7	43,8
18		1/2	-	20	248	8	-	-	33,4	39,7

У попередніх дослідженнях було встановлено, що найбільш ефективно наносити розчин антипірену на попередньо висушене гелеве кремнеземисте покриття. Тому варіювали тільки методи нанесення антипірену: просоченням або розпиленням. На рис. 3.37 наведено результати дослідження впливу концентрації антипірену і методу його нанесення на вогнестійкість покриттів.



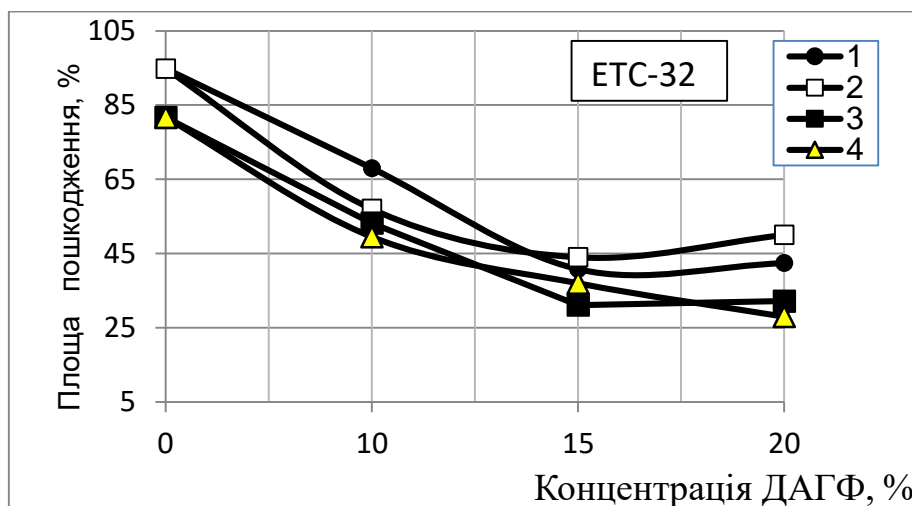
а)



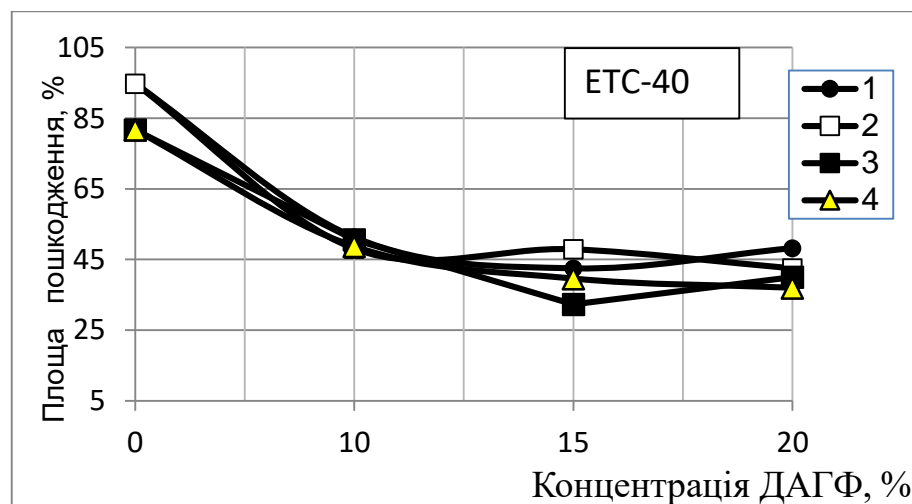
б)

Рис. 3.37 – Вплив концентрації діамоній гідрофосфату на вогнестійкість просочених бавовняних зразків з нанесеним гелевим покриттям: а) ЕТС-32; б) ЕТС-40

Незалежно від типу етилсилікату за підвищення концентрації розчину ДАГФ до 15–20 % вогнестійкість дещо вище, ніж у разі використання 10 %-го розчину ДАГФ. Результати вимірювань відносної площі термічного пошкодження зразків наведено на рис. 3.38.



а)



б)

Рис. 3.38 – Вплив концентрації ДАГФ на відносну площу пошкодження бавовняних зразків, просочених: а) ЕТС-32, б) ЕТС-40:

1, 2 – відносна площа загального пошкодження;

3, 4 – відносна площа глибокого пошкодження;

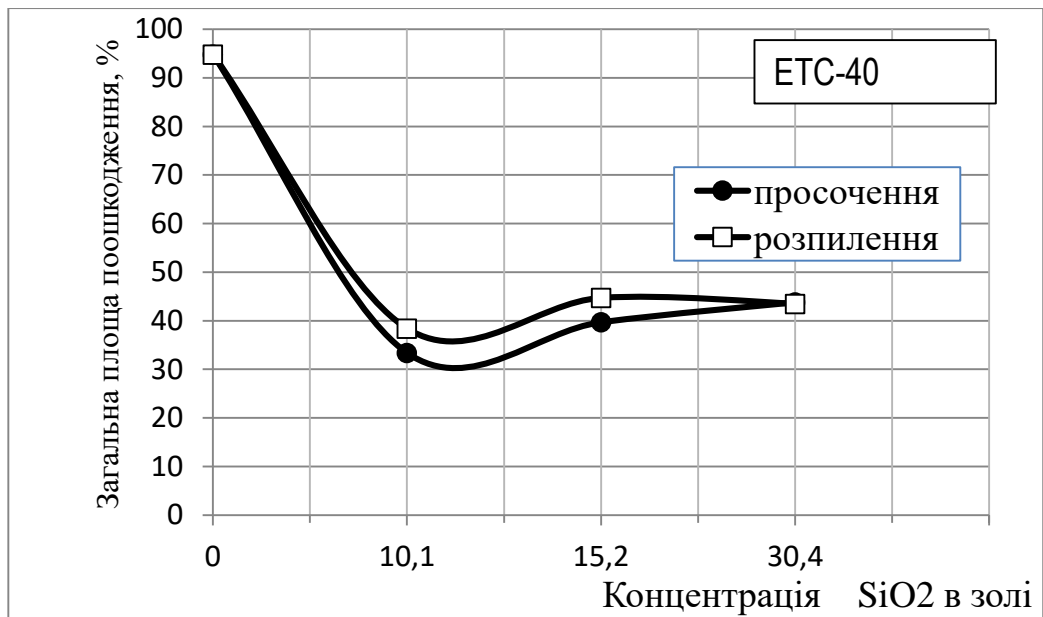
метод нанесення ДАГФ: 1, 3 – розпилювання; 2, 4 – просочування

Найбільш перспективним є використання золю ЕТС-32 за умови нанесенні ДАГФ методом розпилення, тому що це призводить до мінімального термічного пошкодження тканини – площа глибокого пошкодження становила менше 20 % від загальної площі тканини, яка перебувала в зоні дії вогню під час випробувань на вогнестійкість. Така ж тенденція спостерігається й у разі застосування комплексного золю ЕТС-40: площа пошкодження тканини знижується в 2,5 рази.

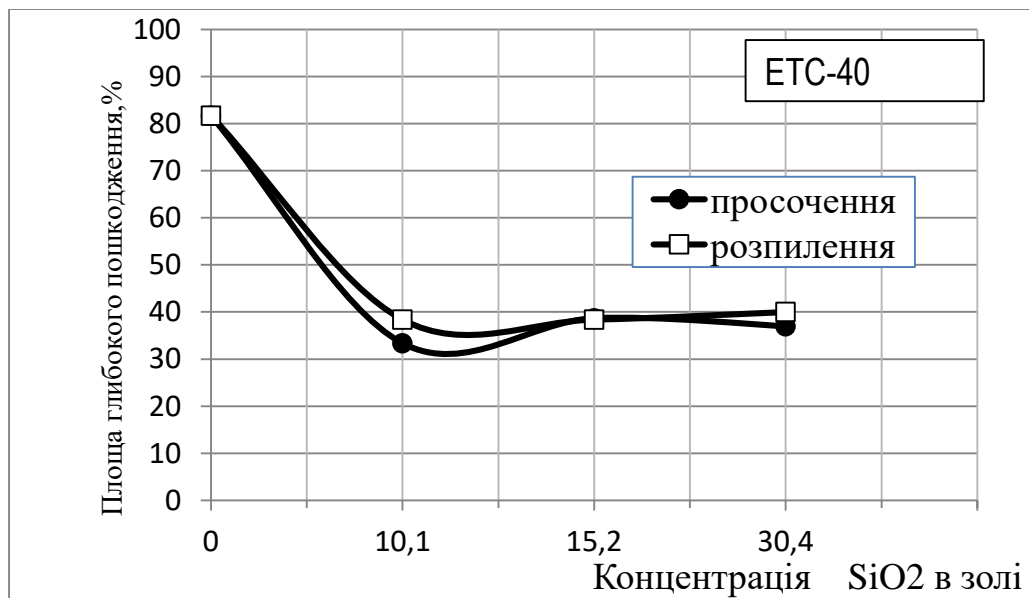
Незважаючи на достатній час гелеутворення золів ЕТС, їх в'язкість значно вище, ніж у золю на основі тетраетоксисилану, тому товщина покриттів є дещо більшою. У попередніх дослідженнях проводилися експерименти зі встановлення впливу ступеня розведення золю ТЕОС на вогнестійкість покриттів на його основі (см. розділ 3.3).

Було встановлено, що розбавлення золю водою у співвідношеннях: 1:1 та 1:2 (концентрація SiO_2 в золі етилсилікату ЕТС-40 знижувалася при цьому з 30,4 % до 15,2 % та 10,1 % відповідно) добре позначається не тільки на еластичності покриттів, але й на підвищенні вогнестійкості оброблених зразків (табл. 3.12).

Це пояснюється тим, що в розбавлених золях у разі змочування сухої тканини менше розчинника видаляється із золю, тому стрімкої коагуляції не спостерігається, а покриття повільно твердне у процесі сушіння. Чим тонше покриття, тим воно еластичніше і тим менше в ньому знаходиться неоднорідностей. У свою чергу однорідність покриття зумовлює зменшення напруг і, відповідно, зменшення виникнення деформаційних тріщин і пошкоджень, а отже зменшення площі термічного пошкодження оброблених зразків. Результати вимірювань площі загального і глибокого термічного пошкодження зразків бавовняної тканини, обробленої золем етилсилікату ЕТС-40, залежно від ступеню розбавлення золю наведено на рис. 3.39.



а)



б)

Рис. 3.39 – Вплив ступеня розбавлення золю етилсилікату ETC-40 на площу пошкодження просочених зразків бавовняної тканини:

а) загальне пошкодження; б) глибоке пошкодження

У випадку розведення золю водою його плинність збільшується, густина зменшується, тому він легше просочує нитки тканини. Завдяки цьому однорідність покриття за товщиною збільшується, що видно на

мікрофотографіях структури покриттів просочених зразків тканини (рис. 3.40).

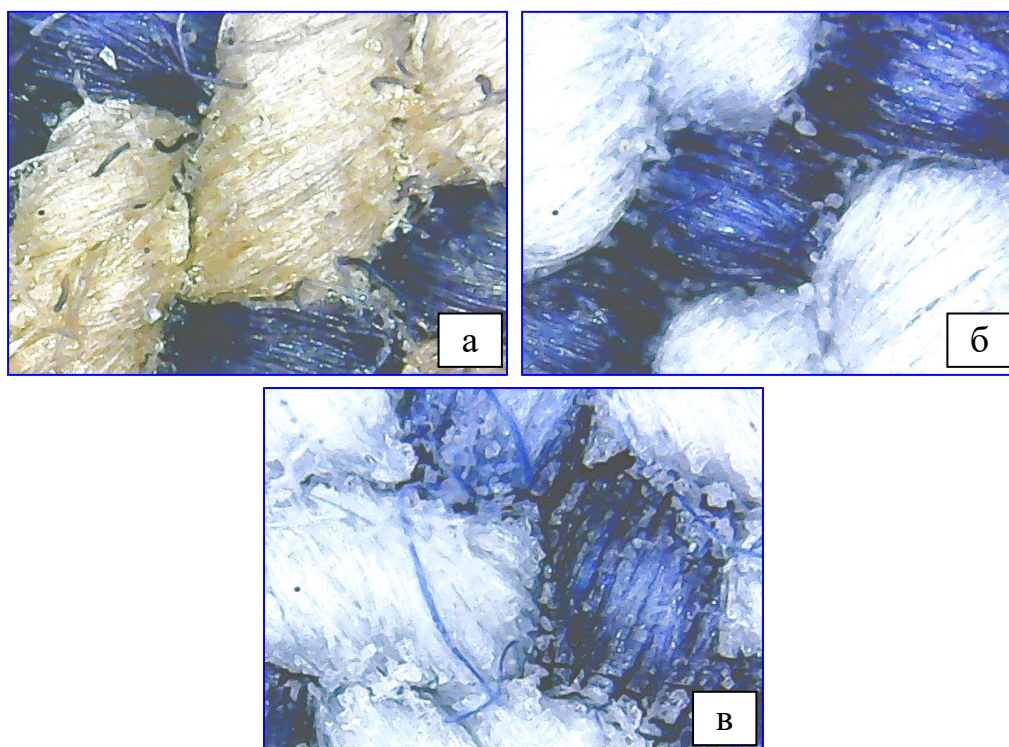


Рис. 3.40 – Мікроструктура зразків тканини, просочених:
а – нерозбавленим золам ЕТС-40;
б – золам ЕТС-40, розбавленим водою у співвідношенні 1:1,
в – золам ЕТС-40, розбавленим водою у співвідношенні 1:2

Оскільки вогнестійкість просочених зразків тканини не знижується за умов розведення золю водою у співвідношенні 1:1, то в подальшому можна використовувати саме цей ступінь розведення.

Це підтверджують і експериментальні результати визначення часу повного прогорання зразків бавовни Б1 і Б2, оброблених комплексними композиціями на основі золів технічних етилсилікатів із різним способом нанесення розчинів антипірену (табл. 3.13).

Таблиця 3.13

Результати визначення часу повного прогорання зразків тканин, просочених комплексною композицією

№ зр.	тип тканини	Марка ЕТС	Ступінь розбавлення золю	Спосіб нанесення і концентрація ДАГФ, %		Час повного прогорання, с
				Розпилення	Просочення	
1	Бавовна	—	—	—	—	28
2	Бавовна Б1	ЕТС-32	н/р	10	-	30
3				15	-	49
4				20	-	30
5				-	10	32
6				-	15	280
7				-	20	30
8				Бавовна Б1	ЕТС-40	н/р
9	15	-	248			
10	20	-	600			
11	-	10	28			
12	-	15	228			
13	-	20	227			
14	Бавовна Б2	ЕТС-40	1/1	20	-	600
15			1/2	20	-	н/д
16			1/1	-	20	600
17			1/2	-	20	600

Як видно з таблиці 3.13, у випадку просочення зразків бавовни золем ЕТС-40 (нерозбавленим і з різним ступенем розбавлення) краще використовувати розчин ДАГФ 20 %-ї концентрації й наносити його методом розпилення, що збільшує час прогорання тканини в 20 разів.

Після випробувань всі зразки не втрачали еластичності навіть після дії полум'я упродовж 10 хвилин (рис. 3.41). На фото вказано час повного прогорання зразків під впливом кінетичного полум'я.

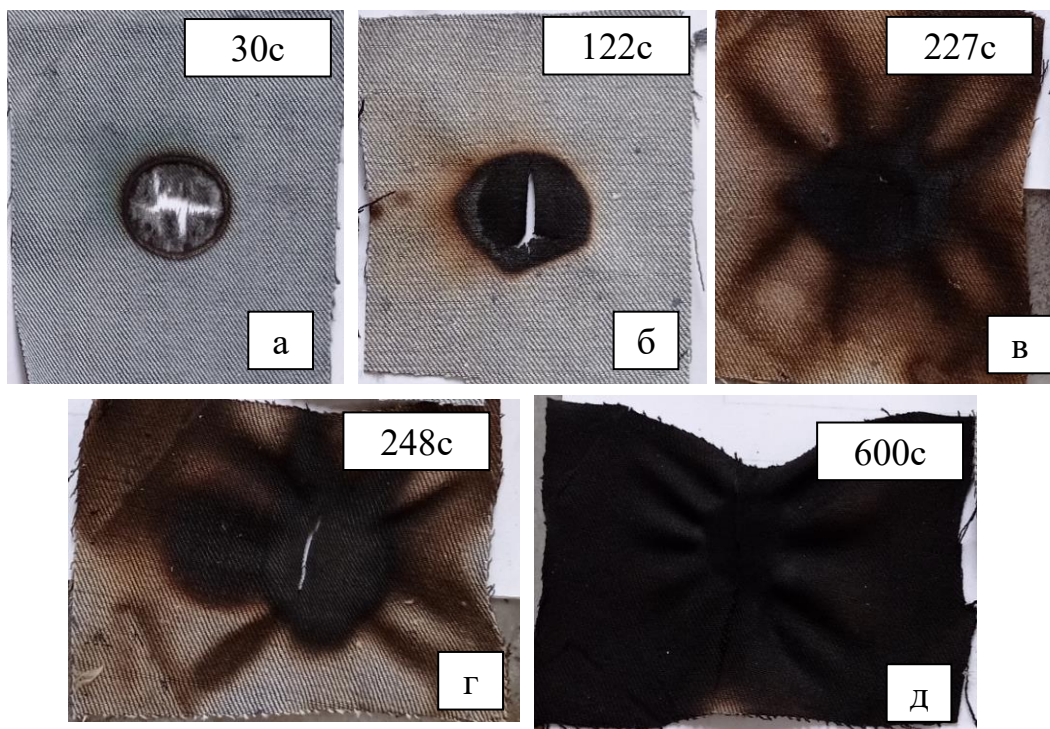


Рис. 3.41 – Фото зразків бавовни Б1 після випробувань на повне прогорання:

- а – непросочений зразок;
- б – зразок, оброблений зольм ЕТС-40, 10% ДГФ, розпилювання;
- в – зразок, оброблений зольм ЕТС-40, 15% ДАГФ, розпилювання;
- г – зразок, оброблений зольм ЕТС-40, 20% ДАГФ, просочування;
- д – зразок, оброблений зольм ЕТС-40, розбавленим водою у співвідношенні 1:2, 20 % ДАГФ, розпилювання

На фото добре видно, що тканини практично не прогоряють: при поступовому піролізі спостерігається поширення зуглювання, але без помітного руйнування просоченої тканини.

Завдяки тому, що золь на основі ЕТС-40 має більшу в'язкість, час повного прогорання просочених ним зразків тканини значно більший, ніж

у зразків, просочених золев ЕТС-32, і залежить не тільки від типу тканини, але й від методу нанесення розчину ДАГФ, його концентрації та ступеня розведення золю водою. У випадку використання ЕТС-40 кращі результати можуть бути одержані у разі зниження в'язкості золю і зниження товщини гелевого покриття по волокнах тканини: розведення золю водою сприяє збільшенню часу повного прогорання до 600 с.

При цьому зразки не підтримували горіння. Після зняття теплового навантаження у зразків не спостерігалось залишкового горіння або тління. У зразків, просочених розведеним золев ЕТС-40 у співвідношенні 1:2, гелеве покриття має найменшу товщину. При використанні методу розпилювання антипірену на гелеве покриття наноситься мала кількість антипірену, тому залишкове горіння та тління можливі (зразок 16 табл. 3.12). При навіть незначному збільшенні товщини покриття (або при збільшенні кількості антипірену за рахунок його нанесення просочуванням, або при зменшенні ступеня розбавлення золю) залишкового горіння або тління не спостерігається.

Таким чином, використання бінарного покриття на основі технічних етилсилікатів з антипіреном ДАГФ забезпечує зменшення термічного пошкодження тканини в 2–2,5 рази.

Враховуючи, що еластичність зразків зберігається і після проведення вогневих випробувань, композиції на основі етилсилікату ЕТС-32 можна запропонувати для просочення текстильних матеріалів, які не планується витримувати в зоні дії вогню тривалий час, наприклад, для просочення нош рятувальних.

Композиції на основі етилсилікату ЕТС-40 є перспективними для використання в більш жорстких умовах, наприклад, під час гасіння невеликих осередків пожеж в якості пожежного покривала.

3.4.2 Дослідження вогнезахисних властивостей композицій системи етилсилікат - комплексний антипірен

Аналізуючи вплив антипіренів на процеси термоокислювальної деструкції целюлозовмісних матеріалів [16], вважали доцільним підібрати для створення вогнезахисного покриття на основі технічних етилсилкатів таку композицію антипіренів, яка б посилювала охолоджувальний та інгібуючий ефекти від дії діамоній гідрофосфату. Для цього до складу захисної композиції вводили азотовмісні компоненти різної природи та з різною концентрацією. Комплекс антипіренів наносили різними способами: 1) на непросочену тканину перед нанесенням гелевого покриття, 2) безпосередньо у золь кремнійорганічної речовини, а також 3) розпилюванням водного розчину зверху на гелеве кремнеземисте покриття.

Для досліджень готували 3 серії зразків бавовни Б1.

Перша серія зразків тканини спочатку була просочена кремнійорганічним золем на основі етилсилікату ЕТС-32. Після висушування отриманого гелевого покриття наносили розпиленням розчини 20 %-го діамоній гідрофосфату (ДАГФ) і розчин карбаміду (сечовини) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 5 і 10 %-ї концентрації, після чого зразки знову сушили. Антипірени наносили розпиленням водних розчинів окремо один від одного, а також у вигляді спільного розчину. Кількість розчину наносили з питомою витратою 350 г/м^2 . Склад комплексних композицій першої серії наведений у табл. 3.14.

Друга серія зразків відрізнялася від першої тим, що замість сечовини було використано азотовмісну речовину із класу ароматичних амінів (А). Зразки бавовни просочували золем ЕТС-32, висушували, наносили розпиленням розчин ДАГФ, а потім розчин компонента А з різною концентрацією. Склад комплексних композицій другої серії наведений у табл. 3.15.

Таблиця 3.14

Склади покриттів комплексних композицій I серії та результати вогневих випробувань оброблених зразків Б1

№	Склад покриттів				$\tau_{по, с}$	$S_{заг, \%}$	$S_{глиб, \%}$	$\tau_{пп, с}$
	Золь	антипірени, мас %						
		Концентрація розчинів						
		20 % ДАГФ	10 % карбамід	5 % карбамід				
1	–	–	–	–	7	65,3	21,8	37
2	ЕТС-32	0,5	-	0,125	7	73,3	31,7	-
3		0,5	-	0,075	9	85,1	45,5	-
4		0,5	-	0,025	7	61,4	15,8	-
5		0,5	0,25	-	8	51,5	13,9	396
6		0,5	0,15	-	7	45,5	15,8	366
7		0,5	0,05	-	7	47,5	13,9	-
8		0,34	0,08	-	7	33,7	11,9	536
9		0,15	0,075	-	7	57,4	33,7	516
10		0,034	0,034	-	7	67,3	15,8	206

Третю серію зразків просочували золем, до складу якого безпосередньо вводили компонент А (ЕТС-32 + А). На просочені зразки тканини після висушування наносили розпиленням розчин ДАГФ. Склад комплексних композицій третьої серії наведено у табл. 3.15 (зразки 13, 14).

Під дією вогню експериментальні зразки просоченої тканини не спалахували, а починали звуглюватися, тому досліджували вплив типу покриття на час початку звуглювання $\tau_{по}$, час повного прогорання $\tau_{пп}$, а також відносну площу загального і глибокого пошкодження тканини у відсотках від загальної площі тканини, яка перебувала в зоні дії вогню. Результати вогневих випробувань оброблених зразків наведені у табл. 3.14 і 3.15.

Таблиця 3.15

Склади покриттів комплексних композицій II та III серії та результати вогневих випробувань оброблених зразків Б1

№	Склад покриттів				T _{по} , с	S _{заг} , %	S _{глиб} , %	τ _{пп} , с
	КП	Склад антипіренів (понад 100 %)						
		ДАГФ, %	А, %					
11	ЕТС-32	0,5	0,1		7	47,5	25,7	-
12		0,5	-	0,05	7	39,6	15,8	451
13	ЕТС-32+А	-	-	-	7	65,4	42,5	515
14		0,5	-	-	7	45,3	24,8	585

Із даних табл. 3.14, 3.15 видно, що час початку звуглювання зразків змінювався в інтервалі 7–9 с і практично не залежав від типу антипіренових добавок. У більшій мірі на вогнезахисну дію комплексного покриття впливає наявність 20 %-го діамоній гідрофосфату: відносна площа глибокого пошкодження тканини після випробувань упродовж 7–8 с зменшувалася удвічі.

Введення в золь етилсилікату азотовмісної речовини А не змінювало часу початку звуглювання, проте подальше термічне оброблення виявило помітне підвищення вогнезахисної дії такого покриття – час повного прогорання збільшувався майже до 10 хвилин. За зниження вмісту компонента А площа пошкодження тканини збільшується. Використання компонента А у складі комплексного покриття не впливає на зміну фактури тканини, що обробляється, наліт не утворювався, зовнішній вигляд зразків не змінювався.

Додавання 5 %-ї концентрації карбаміду призводило до одержання нестабільних результатів: значення площі загального пошкодження і глибокого пошкодження коливалися в широкому інтервалі (S_{заг} = 61-85 %, S_{глиб} = 15-42,5 %).

$S_{\text{глиб}} = 15\text{--}46\%$). У разі підвищення концентрації карбаміду до 10 % відносна площа глибокого пошкодження знижувалася до 13–15 %, причому ушкодження були тим меншими, чим нижчим був вміст карбаміду відносно кількості ДАГФ. Однак основним недоліком таких композицій є утворення білого нальоту на тканинах, товщина якого залежить від концентрації й кількості карбаміду. Наліт легко знімається і обтрушується за умов механічного навантаження тканини. Під мікроскопом видно неоднорідне покриття, яке товстим шаром покриває тканину (рис. 3.42). На дотик відчувається жорсткість покриття, хоча еластичність тканини зберігається.

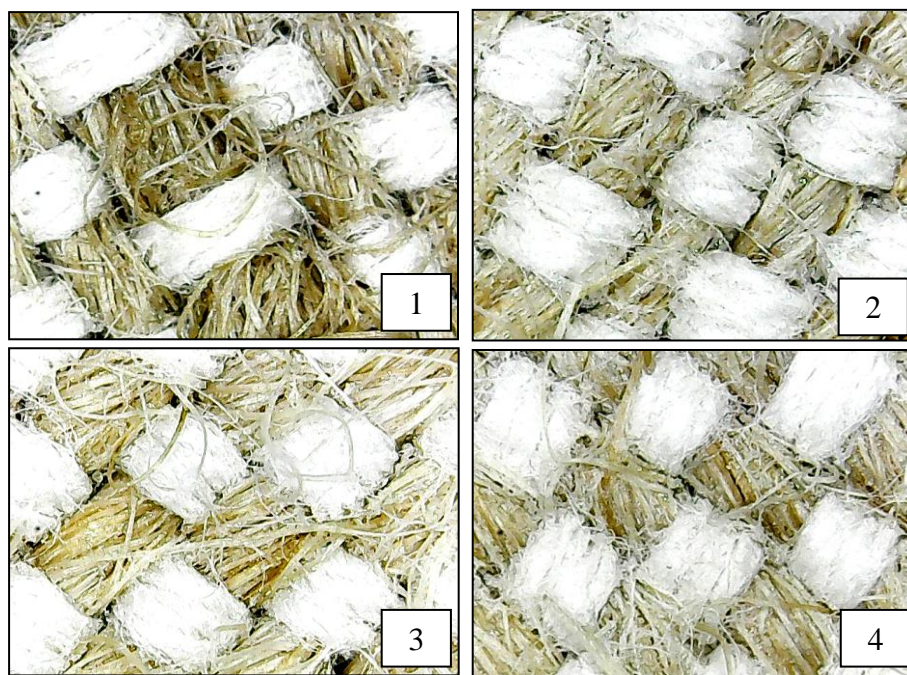


Рис. 3.42– Мікроструктура зразків тканини, оброблених гелевим покриттям:

- 1 – без антипіренів; 2 – з добавками карбаміду 0,08 мас.%;
- 3 – з добавками карбаміду 0,125 мас. %;
- 4 – з добавками карбаміду 0,25 мас. %

На рисунках 3.43 та 3.44 представлено зовнішній вигляд оброблених зразків бавовни після вогневих випробувань.



а)

б)

в)

Рис. 3.43 – Зовнішній вигляд зразків після вогневих випробувань:

а – непросочений зразок бавовни Б1 (зразок 1), $\tau_{\text{пш}} = 37$ с;

б – зразок 10 (співвідношення ДАГФ/карбамід = 1/1), $\tau_{\text{пш}} = 206$ с;

в – зразок 14 (ЕТС-32+А + ДАГФ), $\tau_{\text{пш}} = 585$ с

На рис. 3.43 добре видно, що, незважаючи на значно довший час впливу під час вогневих випробувань, розміри термічного руйнування у просочених зразків тканин є значно меншими, ніж у непросоченого зразка.

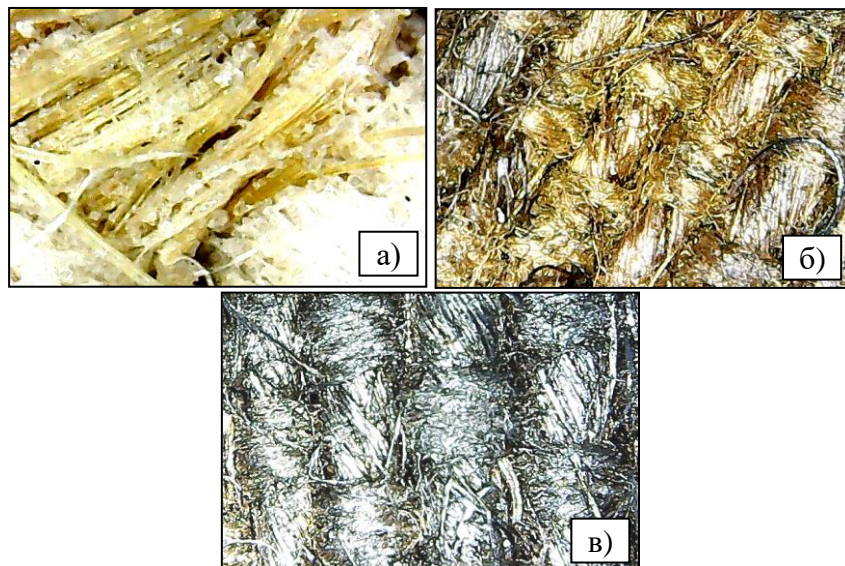


Рис. 3.44 – Мікроструктура зразка 10:

а – до випробувань; б – через 7 с дії вогню;

в – через 260 с дії вогню. Світло відбивне. Збільшення 1000^{\times} .

На рис. 3.44 видно, що після випробувань захисне покриття залишається на тканині, зберігаючи захисний шар. Тому спалахування тканини і не відбувається.

Одержані результати надали змогу запропонувати бінарні захисні покриття для вогнезахисту нош рятувальних, які розроблені для евакуації постраждалих під час пожежі.

У результаті проведених досліджень встановлено, що найбільш ефективними антипіренами для композицій на основі технічних етилсилікатів є діамоній гідрофосфат та азотвмісна речовина А, які показали найкращу стійкість до дії відкритого полум'я тривалий час.

Показано, що нанесення карбаміду разом із діамоній гідрофосфатом значно підвищує стійкість тканини до дії полум'я, але погіршує її зовнішній вигляд та підвищує жорсткість, що є недоцільним для подальшого використання.

Використання азотовмісної добавки, особливо у разі її введення безпосередньо в золь, значно підвищує вогнестійкість зразків тканини, що дозволило запропонувати розроблений склад для вогнезахисту нош рятувальних. Нанесення на покриття додатково розчинів антипіренів ДАГФ і А призводило до збільшення часу повного прогорання майже в 12 разів.

3.4.3 Оптимізація складу комплексної композиції на основі технічних етилсилікатів – антипірен

Проведені дослідження вогнезахисних властивостей комплексних композицій на основі золю технічних етилсилікатів і суміші антипіренів показали, що ефективність вогнезахисту залежить від багатьох факторів, а саме марки етилсилікату, режиму проведення реакції гідролізу і поліконденсації, ступеня розбавлення золю водою, концентрації та виду антипірену, методу нанесення розчину антипіренів. Тому є доцільним

провести оптимізацію цих чинників для отримання складу комплексної композиції з заданими властивостями.

Оптимізація ступеня розбавлення золю ЕТС-40 в комплексі з розчином ДАГФ різної концентрації

За перший фактор було взято концентрацію SiO_2 c_{SiO_2} , розраховану виходячи із вмісту умовного SiO_2 у вихідному етилсилікаті та вмісту етилсилікату в експериментальних золях. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взято значення $c_{\text{SiO}_2 \text{ down}} = 10\%$ і $c_{\text{SiO}_2 \text{ up}} = 30\%$, через що центральним значенням цього фактора є $c_{\text{SiO}_2 \text{ m}} = 20\%$, а характерний масштаб зміни становить $\Delta c_{\text{SiO}_2} = 10\%$.

Другим фактором є концентрація діамоній гідрофосфату (ДАГФ) $c_{\text{ДАГФ}}$. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взято значення $c_{\text{ДАГФ down}} = 5\%$ і $c_{\text{ДАГФ up}} = 20\%$, через що центральним значенням вказаного фактора є $c_{\text{ДАГФ m}} = 12,5\%$, а характерний масштаб зміни становить $\Delta c_{\text{ДАГФ}} = 7,5\%$.

Функціями відгуку є час початку звуглювання $\tau_{\text{по}}$, відносна площа термічного пошкодження S і час повного прогорання $\tau_{\text{пп}}$.

З урахуванням даних обставин матриця результатів експерименту, проведеного за центральним композиційним уніформ ротабельним планом другого порядку, має вигляд, представлений у табл. 3.16.

Перейдемо до визначення оптимальних значень цільових функцій.

Першим розглянемо час початку звуглювання $\tau_{\text{по}}$. Отримане у результаті розрахунків і статистичної обробки даних із табл. 3.16, рівняння регресії має вигляд:

$$\tau = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{22} \cdot x_2^2, \quad (3.1)$$

де $b_0 = 7,437$ с; $b_1 = 0,249$ с; $b_2 = 1,266$ с; $b_{22} = 0,505$ с.

Матриця результатів проведеного експерименту

Номер досліджу	Фактори		Експериментальне значення		
	c_{SiO_2} , %	c_{DANP} , %	час початку зуглювання $\tau_{по}, c$	відносна площа термічного пошкодження $S, \%$	час повного прогорання $\tau_{пн}, c$
1	10	5	6,4	67,0	503
2	10	20	8,9	32,0	571
3	30	5	6,7	26,2	89
4	30	20	9,5	38,0	269
5	5,9	12,5	6,9	35,0	518
6	34,1	12,5	7,7	21,6	161
7	20	1,9	6,8	68,0	355
8	20	23,1	10,2	48,6	561
9	20	12,5	7,5	54,3	564
10	20	12,5	7,6	55,1	571
11	20	12,5	7,4	52,8	549
12	20	12,5	7,7	55,7	577
13	20	12,5	7,3	52,3	542

В залежності (3.1) відсутній доданок з коефіцієнтом b_{12} , який відображає взаємний вплив факторів. Крім цього, відсутній доданок b_{11} квадратичної залежності часу початку зуглювання від концентрації SiO_2 . Ці доданки за критерієм Стюдента є незначущими величинами за рівня значущості 5 %. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (3.1) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5 % також показала, що рівняння (3.1) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між

експериментальними і регресійними значеннями часу становить $\sigma_{\tau_{\text{по}}} = 0,15$ с.

Поверхня, що відображає залежність (3.1), наведена на рис. 3.45, а. Графік має форму параболічного жолоба, розташування дна якого описується рівняннями:

$$x_2 = x_{2.st} = \frac{-b_2}{2 \cdot b_{22}} = -1,253; \quad (3.2)$$

$$\tau_{st}(x_1) = \tau(x_1, x_{2.st}) = b_0 - \frac{(b_2)^2}{4 \cdot b_{22}} + b_1 \cdot x_1 = 6,644 + 0,249 \cdot x_1, \text{ с.}$$

Співвідношення (3.2) можна подати в термінах концентрацій:

$$c_{\text{ДАHP}} = c_{\text{ДАHP.st}} = c_{\text{ДАHP}}(x_{2.st}) = 3,105 \%; \quad (3.3)$$

$$\tau_{st} = b_0 - \frac{(b_2)^2}{4 \cdot b_{22}} + b_1 \cdot \frac{c_{\text{SiO}_2} - c_{\text{SiO}_2.m}}{\Delta c_{\text{SiO}_2}} = 6,147 + 0,025 \cdot c_{\text{SiO}_2}, \text{ с.}$$

Залежність (3.1) можна представити у розмірному вигляді:

$$\tau = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{SiO}_2} + B_2 \cdot c_{\text{ДАHP}} + B_{22} \cdot c_{\text{ДАHP}}^2, \quad (3.4)$$

де $B_0 = 6,233$ с; $B_1 = 0,025 \text{ \%}^{-1}$; $B_2 = -0,056 \text{ с} \cdot \text{\%}^{-1}$; $B_{22} = 8,986 \cdot 10^{-3} \text{ с} \cdot \text{\%}^{-2}$.

Поверхня, що відображає залежність (3.4), наведена на рис. 3.45, б.

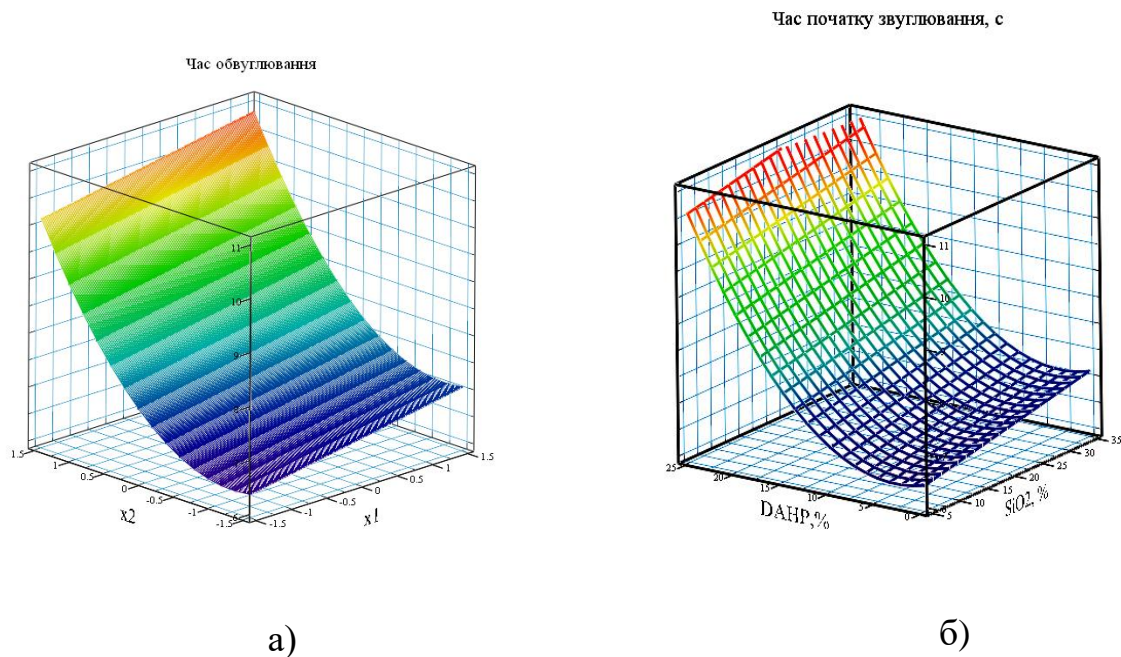


Рис. 3.45 – Графік залежності часу початку зуглювання матеріалу $\tau_{\text{по}}$ (с) від концентрації SiO_2 , % і концентрації ДАГФ, %
 а) у віднормованих координатах; б) у розмірних координатах

Для більшої наочності в додаток до просторового графіка залежності часу початку зуглювання матеріалу $\tau_{\text{по}}$, с, від концентрації SiO_2 , %, і концентрації ДАГФ, %, на рис. 3.47 наведемо його контурний варіант.

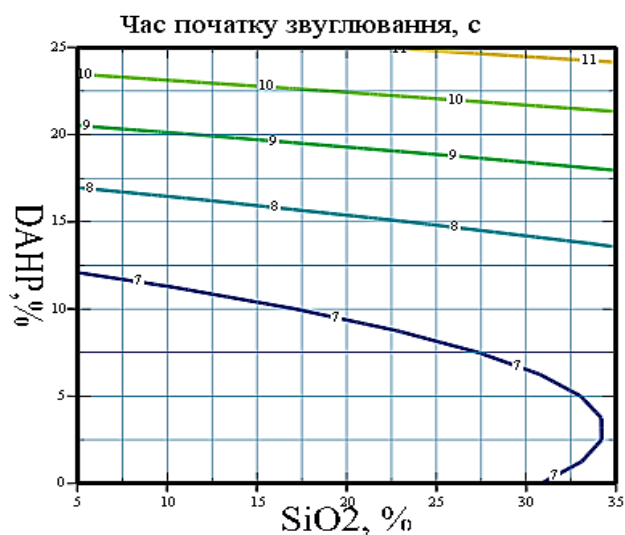


Рис. 3.46 – Графік сталого часу початку зуглювання залежно від концентрації SiO_2 , %, і концентрації ДАГФ, %

На графіках 3.45 і 3.46 максимальне значення часу початку зуглювання знаходиться в області, що відповідає нерозбавленому золю етилсилікату та 23 %-му розчину ДАГФ, тобто чим товще покриття і чим більше антипірену, тим більшим буде час початку зуглювання. Але такі покриття знижують еластичність тканини. Тому золі необхідно розбавляти розчинником (водою або спиртом).

Розглянемо *відносну площу глибокого термічного пошкодження зразків*. Отримане у результаті розрахунків і статистичної оброблення даних із таблиці 3.16, рівняння регресії має вигляд:

$$S = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2, \quad (3.5)$$

де $b_0 = 55,529 \%$; $b_1 = -9,322 \%$; $b_2 = -6,675 \%$; $b_{12} = 11,666 \%$; $b_{11} = -15,647 \%$.

У залежності (3.5) відсутній доданок з коефіцієнтом b_{22} , який відображає квадратичну залежність від другого фактора. За критерієм Стьюдента цей доданок є незначущою величиною за рівня значущості 5 %. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (3.5) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5 % також показала, що рівняння (3.5) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями площі глибокого руйнування становить $\sigma_s = 2,2 \%$.

На рис. 3.47 а) відображено графік залежності (3.5) відносної площі глибокого пошкодження від змінних x_1 та x_2 .

Поверхня, що відображає залежність (3.5), є «сідлом», центральна точка якого має безрозмірні координати

$$x_{1.st} = \frac{-b_2}{b_{12}} = 0,572, \quad x_{2.st} = \frac{b_1 \cdot b_{12} - 2 \cdot b_2 \cdot b_{11}}{-b_{12}^2} = 2,334,$$

і відповідає площі $S_{st} = S(x1.st, x2.st) = 45,1 \%$.

Залежність (3.5) можна, скориставшись співвідношенням (2.10), представити у розмірному вигляді:

$$S = B0 + B1 \cdot c_{SiO_2} + B2 \cdot c_{DAHP} + B12 \cdot c_{SiO_2} \cdot c_{DAHP} + B11 \cdot c_{SiO_2}^2 \quad (3.6)$$

де $B0 = 61,597 \%$; $B1 = 3,382$; $B2 = -4,001$; $B12 = 0,156 \%^{-1}$; $B11 = 0,156 \%^{-2}$.

Скориставшись співвідношенням (2.11), можна розрахувати положення сідлової точки у невіднормованих змінних:

$$c_{SiO_2.st} = c_{SiO_2}(x1.st) = 25,72 \%, \quad c_{DAHP.st} = c_{DAHP}(x2.st) = 30,0 \%$$

Вигляд графіка даної залежності (3.6) показано на рис. 3.47 б).

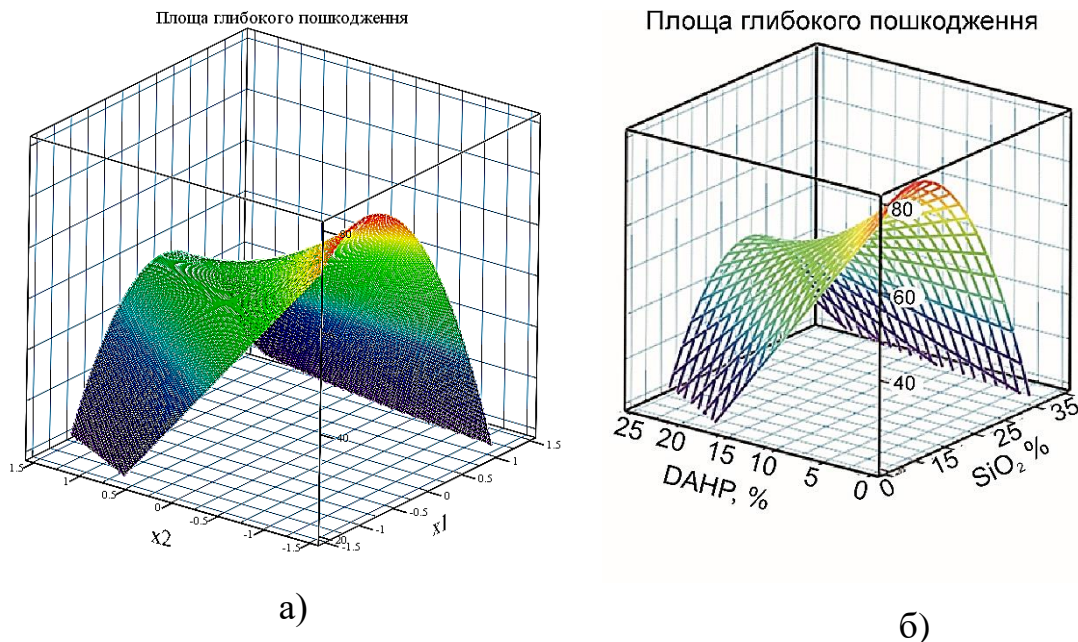


Рис. 3.47 – Графік залежності відносної площі глибокого термічного пошкодження від концентрації SiO_2 , % і концентрації ДАГФ, %

а) у віднормованих координатах; б) у розмірних координатах

Для більшої наочності в додаток до просторового графіка залежності площі глибокого термічного пошкодження від концентрації SiO_2 і концентрації ДАГФ на рис. 3.48 наведемо його контурний варіант.

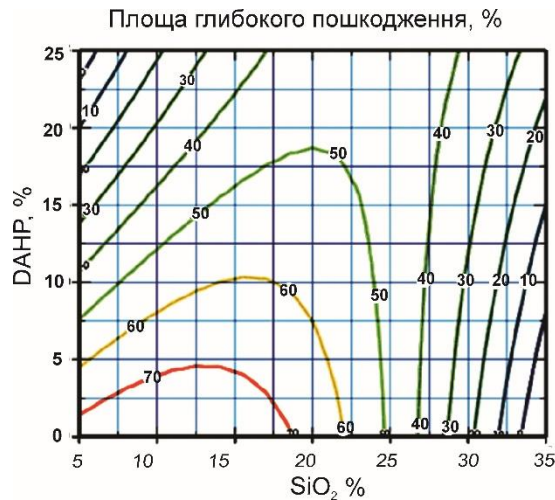


Рис. 3.48 – Графік сталої відносної площі глибокого пошкодження залежно від концентрації SiO_2 , %, і концентрації ДАГФ, %

Відповідно до цього графіка відносна площа глибокого пошкодження як функція концентрацій має дві рознесені області концентрацій, в яких вона набуває невеликих позитивних значень, що підтверджує вогнезахисну дію антипірену за умов використання розбавленого золю та гелевого покриття за умов зниження концентрації антипірену. В даній системі на лініях сталої площі глибокого пошкодження залежність $c_{\text{ДАНР}}$ від c_{SiO_2} є параболічною.

Розглянемо *час повного прогорання*. Отримане у результаті розрахунків і статистичної обробки даних зі стовпчика з τ_{III} таблиці 3.16 рівняння регресії має вигляд:

$$\tau = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2, \quad (3.7)$$

де $b_0 = 580,51$ с; $b_1 = -180,04$ с; $b_2 = 67,45$ с; $b_{12} = 28,02$ с;
 $b_{11} = -149,76$ с; $b_{22} = -51,69$ с.

В залежності (3.7) всі доданки є значущими за критерієм Стьюдента за рівня значущості 5 %. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (3.7) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5 % показала, що рівняння (3.7) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями часу повного прогоряння становить $\sigma_\tau = 15$ с.

На рисунку 3.49 а) відображено графік залежності (3.7) часу повного прогоряння від змінних x_1 та x_2 .

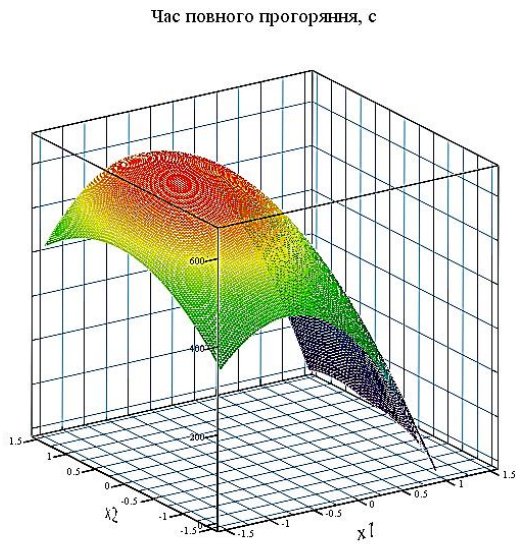
Залежність (3.7) можна представити у розмірному вигляді:

$$\tau_{\text{пн}} = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{SiO}_2} + B_2 \cdot c_{\text{DAPH}} + B_{12} \cdot c_{\text{DAPH}} \cdot c_{\text{SiO}_2} + B_{11} \cdot c_{\text{SiO}_2}^2 + B_{22} \cdot c_{\text{DAPH}}^2, \quad (3.8)$$

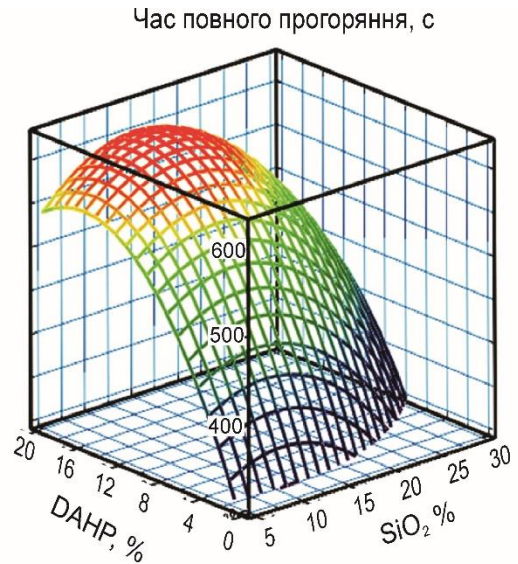
де $B_0 = -177,90$ с; $B_1 = 33,49$ с·%⁻¹; $B_2 = 64,31$ с·%⁻¹; $B_{12} = 0,56$ с·%⁻²;
 $B_{11} = -1,50$ с·%⁻²; $B_{22} = -2,07$ с·%⁻².

Вигляд графіка залежності (3.8) показано на рисунку 3.49, б).

Поверхня, що відображає залежність (3.7), має максимум, який знаходиться у точці з координатами $x_{1\text{max}} = -0,554$, $x_{2\text{max}} = 0,502$, яка відповідає значенням концентрацій $c_{\text{SiO}_2\text{max}} = 14,5$ %, $c_{\text{DAPHmax}} = 17,5$ %. Це розрахункове максимальне значення часу прогоряння становить $\tau_{\text{max}} = 627,3$ с.



а)



б)

Рис. 3.49 – Графік залежності часу повного прогорання $\tau_{\text{пн}}$ (с) від концентрації SiO_2 і концентрації ДАГФ

а) у віднормованих координатах; б) у розмірних координатах

Для наочного сприйняття на рис. 3.50 приведемо контурний варіант графіка з рис. 3.49 б).

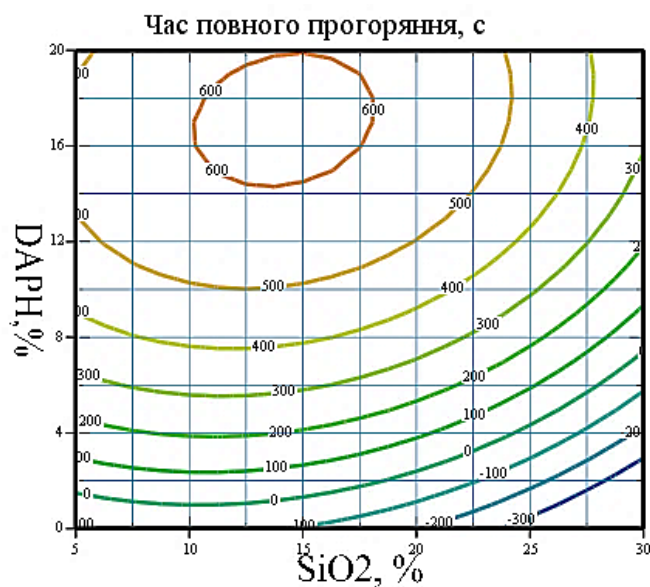


Рис. 3.50 –Графік ліній сталого рівня часу повного прогорання від концентрації SiO_2 , % і концентрації ДАГФ, %

Враховуючи, що під час тривалої дії полум'я процеси, які протікають окремо в гелевому покритті, волокні та антипірені, посилюють один одного за рахунок додаткового перебігу процесів інгібування термоокислювальної деструкції целюлозного волокна.

Дослідження вогнезахисних властивостей композицій системи етилсилікат – комплексний антипірен

Досліджували умови отримання комбінованих вогнезахисних композицій на основі золю етилсилікату з комплексним антипіреном, які при нанесенні на зразки текстильного матеріалу зумовлюють найменші відносні площі загального та глибокого термічного пошкодження й найбільший час повного прогорання. Розглянуто вплив концентрації ДАГФ $c_{\text{ДАГФ}}$ та концентрації карбаміду (сечовини) $c_{\text{карб}}$ у захисній композиції на вогнестійкість оброблених зразків тканини.

У даному підрозділі першим фактором є концентрація ДАГФ $c_{\text{ДАГФ}}$. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взято значення $c_{\text{ДАГФ down}} = 0,1 \%$ і $c_{\text{ДАГФ up}} = 0,5 \%$, через що центральним значенням вказаного фактора є $c_{\text{ДАГФ m}} = 0,3 \%$, а характерний масштаб зміни становить $\Delta c_{\text{ДАГФ}} = 0,2 \%$.

Другим фактором є концентрація карбаміду $c_{\text{карб}}$ в азотовмісній захисній композиції. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взято значення $c_{\text{карб down}} = 0,05 \%$ і $c_{\text{карб up}} = 0,25 \%$, через що центральним значенням зазначеного фактора є $c_{\text{карб m}} = 0,15 \%$, а характерний масштаб зміни становить $\Delta c_{\text{карб}} = 0,1 \%$.

З урахуванням зазначених обставин матриця результатів експерименту, проведеного за центральним композиційним уніформ ротабельним планом другого порядку, має вигляд (табл. 3.17), в якому цільовими функціями є відносні загальна площа пошкодження S_{tot} , %, площа глибокого пошкодження S_{deep} , %, та час повного прогорання $\tau_{\text{пп}}$, с.

Таблиця 3.17

Номер досліджу	Фактори		Експериментальне значення цільових функцій		
	$S_{\text{дАНР}}, \%$	$S_{\text{карб}}, \%$	$S_{\text{tot}}, \%$	$S_{\text{deep}}, \%$	$\tau_{\text{пп}}, \text{с}$
1	0,1	0,05	55,6	21,9	387
2	0,1	0,25	99,5	66,3	141
3	0,5	0,05	49,9	15,4	22
4	0,5	0,25	54,1	16,7	401
5	0,02	0,15	95,1	55,1	156
6	0,58	0,15	57,7	13,7	78
7	0,3	0,01	28,1	11,8	316
8	0,3	0,29	89,2	39,7	400
9	0,3	0,15	51,7	26,9	678
10	0,3	0,15	52,9	28,0	680
11	0,3	0,15	49,2	24,7	673
12	0,3	0,15	53,9	28,9	682
13	0,3	0,15	48,2	23,9	671

Перейдемо до визначення оптимальних значень цільової функції.

Першою розглянемо загальну площу пошкодження S_{tot} . Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних зі стовпчика з S_{tot} таблиці 3.17, рівняння регресії має вигляд:

$$S_{\text{tot}} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2, \quad (3.9)$$

де $b_0 = 51,18 \%$; $b_1 = -13,00 \%$; $b_2 = 16,83 \%$; $b_{12} = -9,91 \%$;
 $b_{11} = 11,93 \%$; $b_{22} = 3,04 \%$.

У залежності (3.9) є всі можливі (для поліномів другого ступеня) доданки. Вони є значущими за критерієм Стюдента за рівня значущості

5 %. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (3.9) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5 % показала, що рівняння (3.9) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями загальної площі руйнування становить $\sigma_{\text{Stot}} = 2,7 \%$. Поверхня, що відображає залежність (3.9), має мінімум, який знаходиться у точці з координатами $x1_{\text{min}} = -1,873$, $x2_{\text{min}} = -5,824$, яка відповідає від'ємним (тобто нереальним) значенням концентрацій $c_{\text{ДАГФ min}} = -0,075 \%$, $c_{\text{карб min}} = -0,0432 \%$.

На рис. 3.51 а) зображено графік залежності (3.9) відносної загальної площі пошкодження від змінних $x1$ та $x2$.

Залежність (3.9) можна, скориставшись співвідношенням (2.10), представити у розмірному вигляді. Тоді вона має вигляд:

$$S_{\text{tot}} = B0 + B1 \cdot c_{\text{ДАРН}} + B2 \cdot c_{\text{карб}} + B12 \cdot c_{\text{ДАРН}} \cdot c_{\text{карб}} + B11 \cdot c_{\text{ДАРН}}^2 + B22 \cdot c_{\text{карб}}^2, \quad (3.10)$$

де $B0 = 56,81 \%$; $B1 = -169,60$; $B2 = 225,74$; $B12 = -495,24 \%^{-1}$; $B11 = 298,18 \%^{-2}$; $B22 = 303,81 \%^{-2}$.

Вигляд графіка залежності (3.10) показано на рисунку 3.51 б).

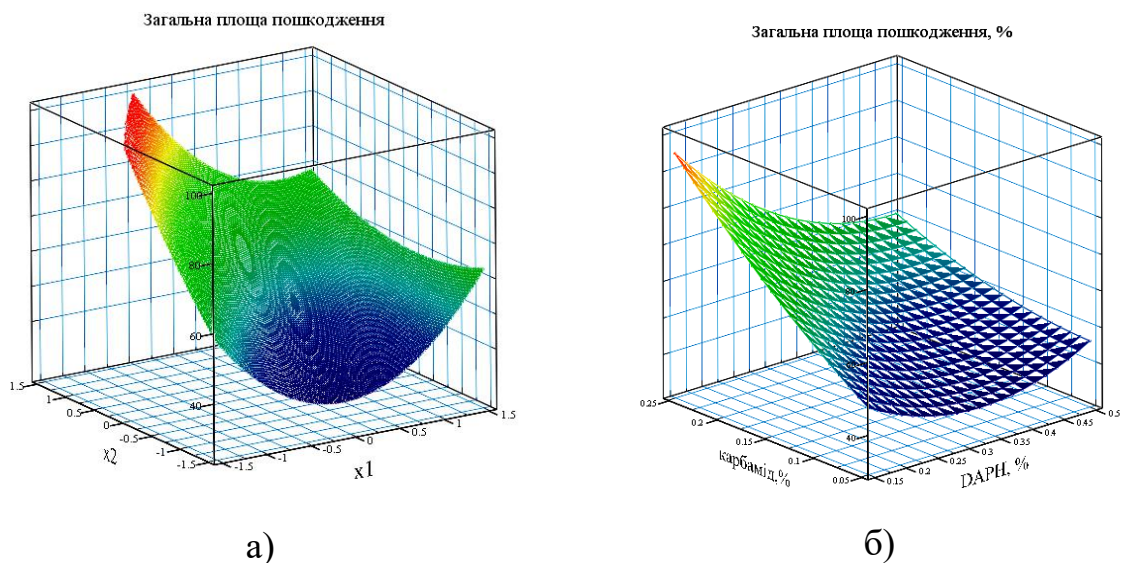


Рис. 3.51 – Графік залежності відносної площі загального пошкодження S_{tot} , %, від концентрації ДАГФ, %, і концентрації карбаміду, %

а) у віднормованих координатах; б) у розмірних координатах

Для наочного сприйняття на рис. 3.52 приведемо контурний варіант графіка з рис. 3.51 б).

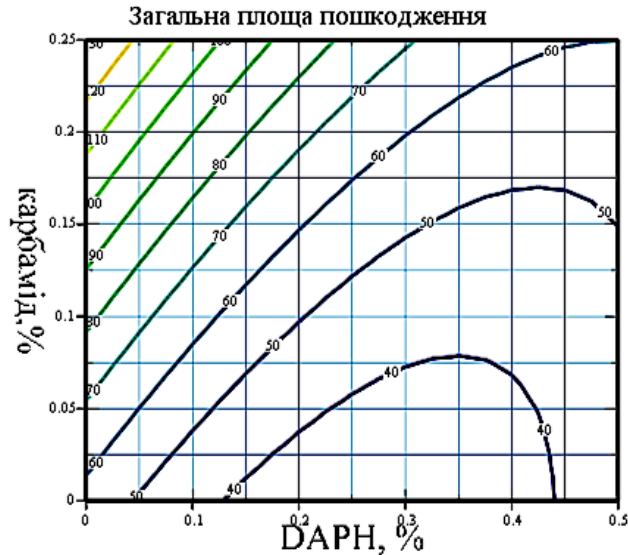


Рис. 3.52 – Графік ліній сталого рівня відносної площі загального термічного пошкодження S_{tot} , %, від концентрації ДАГФ, %, і концентрації карбаміду, %

Даний графік ілюструє, що у разі орієнтації виключно на мінімізацію відносної площі загального термічного пошкодження добавка карбаміду є зайвою, а мінімуму площі пошкодження відповідає значення $c_{\text{ДАГФ}} = 0,3$ %. Цей результат також можна отримати, вирішивши рівняння $\partial S_{tot} / \partial c_{\text{ДАГФ}} = 0$ при $c_{\text{карб}} = 0$ %. Тоді із залежності (3.10) випливає, що

$$c_{\text{ДАГФ}} = \frac{-B1}{2 \cdot B11} = \frac{169,6}{2 \cdot 298,18} \% \approx 0,28 \% . \quad (3.11)$$

Проаналізуємо зміни відносної площі глибокого термічного пошкодження S_{deep} . Отримане у результаті розрахунків і статистичного

аналізу, що проведені на основі даних зі стовпчика зі значеннями S_{deep} таблиці 3.17, рівняння регресії має вигляд:

$$S_{\text{deep}} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2, \quad (3.12)$$

де $b_0 = 26,24 \%$; $b_1 = -14,31 \%$; $b_2 = 10,65 \%$; $b_{12} = -10,79 \%$; $b_{11} = 3,99 \%$.

У формулі (3.12) відсутній доданок з коефіцієнтом b_{22} , який відображає квадратичну залежність від другого фактора. За критерієм Стьюдента цей доданок є незначущою величиною за рівня значущості 5 %. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (3.12) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5 % показала, що рівняння (3.12) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями площі глибокого руйнування становить $\sigma_{S_{\text{deep}}} = 2,2 \%$. Поверхня, що відображає залежність (3.12), є «сідлом», центральна точка якого має безрозмірні координати

$$x_{1.\text{st}} = \frac{-b_2}{b_{12}} = 0,987, \quad x_{2.\text{st}} = \frac{b_1 \cdot b_{12} - 2 \cdot b_2 \cdot b_{11}}{-b_{12}^2} = -0,596.$$

Цій точці відповідає значення концентрацій $c_{\text{ДАГФ ст}} = -0,5 \%$, $c_{\text{карб ст}} = -0,09 \%$. При цьому відповідне значення площі глибокого пошкодження становить $S_{\text{deep ст}} = 16,0 \%$.

На рисунку 3.53 а) зображено графік залежності (3.12) відносної площі глибокого пошкодження від змінних x_1 та x_2 .

Залежність (3.12) можна представити у розмірному вигляді:

$$S_{\text{deep}} = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{ДАРН}} + B_2 \cdot c_{\text{карб}} + B_{12} \cdot c_{\text{ДАРН}} \cdot c_{\text{карб}} + B_{11} \cdot c_{\text{ДАРН}}^2, \quad (3.13)$$

де $B_0 = 16,45 \%$; $B_1 = -50,55$; $B_2 = 268,32$; $B_{12} = -539,44 \%^{-1}$; $B_{11} = 99,82 \%^{-2}$.

Вигляд графіка залежності (3.13) показано на рисунку 3.53 б).

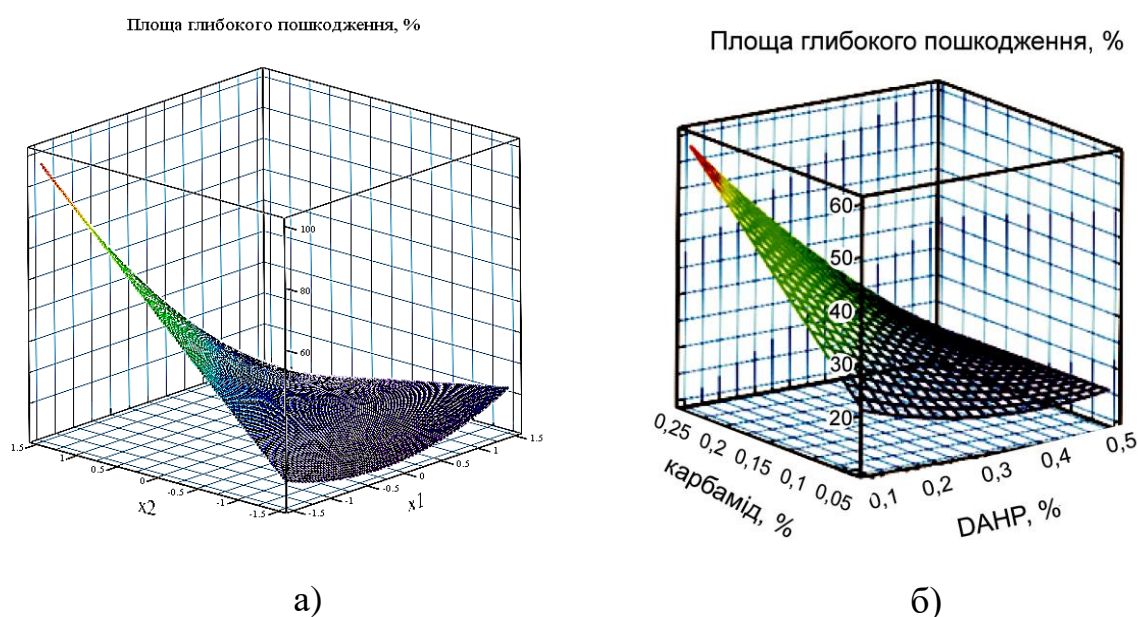


Рис. 3.53 – Графік залежності відносної площі термічного глибокого пошкодження S_{deep} , % від концентрації ДАГФ, % і концентрації карбаміду, %

а) у віднормованих координатах; б) у розмірних координатах

Для наочного сприйняття на рис. 3.54 приведемо контурний варіант графіка з рис. 3.53 б).

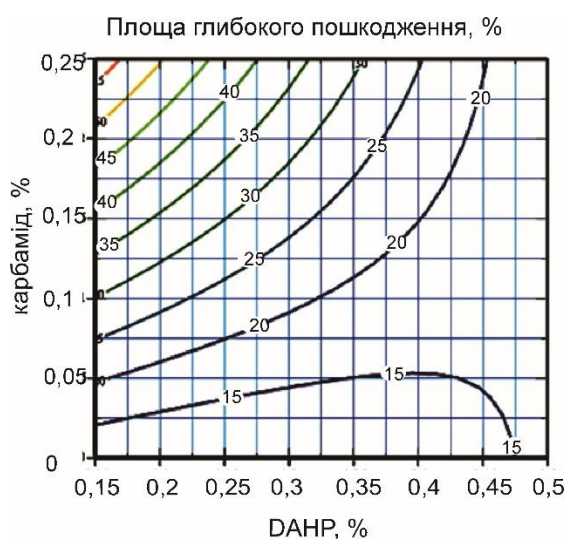


Рис. 3.54 – Графік ліній сталого рівня відносної площі глибокого пошкодження S_{deep} , %, від концентрації ДАГФ, %, і концентрації карбаміду, %

Даний графік ілюструє, що у разі орієнтації виключно на мінімізацію площі глибокого пошкодження добавка сечовини є зайвою, а мінімуму площі пошкодження відповідає значенню $c_{\text{ДАГФ}} = 0,3 \%$. Цей результат також можна отримати, вирішивши рівняння $\partial S_{\text{deep}} / \partial c_{\text{ДАРН}} = 0$ при $c_{\text{карб}} = 0 \%$. Тоді із залежності (3.13) випливає, що

$$c_{\text{ДАРН}} = \frac{-B1}{2 \cdot B11} = \frac{50,55}{2 \cdot 99,82} \% \approx 0,25 \%. \quad (3.14)$$

Останнім серед цільових функцій розглянемо *час повного прогорання* $\tau_{\text{пп}}$, с. Отримане у результаті розрахунків, проведених на основі даних зі стовпчика зі значеннями $\tau_{\text{пп}}$ таблиці 3.17, рівняння регресії має вигляд:

$$\tau = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2, \quad (3.15)$$

де $b_0 = 676,74$ с; $b_1 = -26,85$ с; $b_2 = 31,50$ с; $b_{12} = 156,27$ с;
 $b_{11} = -279,63$ с; $b_{22} = -159,54$ с.

У залежності (3.15) є всі можливі (для поліномів другого ступеня) доданки. Вони є значущими за критерієм Стюдента за рівня значущості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (3.15) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5% показала, що рівняння (3.15) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями загальної площі руйнування становить $\sigma_{\text{пп}} = 5,1$ с. Поверхня, що відображає залежність (3.15), має максимум, який знаходиться у точці з координатами $x_{1\text{max}} = -0,024$, $x_{2\text{max}} = 0,087$, яка відповідає значенням концентрацій $c_{\text{ДАГФ max}} = 0,295 \%$, $c_{\text{карб max}} = 0,159 \%$. Це розрахункове максимальне значення часу прогорання дорівнює $\tau_{\text{ппmax}} = 678$ с.

На рис. 3.55 а) відображено графік залежності (3.15) часу повного прогорання від змінних x_1 та x_2 .

Залежність (3.15) можна, скориставшись співвідношенням (2.10), представити у розмірному вигляді:

$$\tau = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{ДАРН}} + B_2 \cdot c_{\text{карб}} + B_{12} \cdot c_{\text{ДАРН}} \cdot c_{\text{карб}} + B_{11} \cdot c_{\text{ДАРН}}^2 + B_{22} \cdot c_{\text{карб}}^2, \quad (3.16)$$

де $B_0 = 33,25 \text{ с}$; $B_1 = 2,888 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-1}$; $B_2 = 2,757 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-1}$;
 $B_{12} = 7,814 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-2}$; $B_{11} = -6,991 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-2}$; $B_{22} = -1,595 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-2}$.

Вигляд графіка залежності (3.16) показано на рисунку 3.55 б).

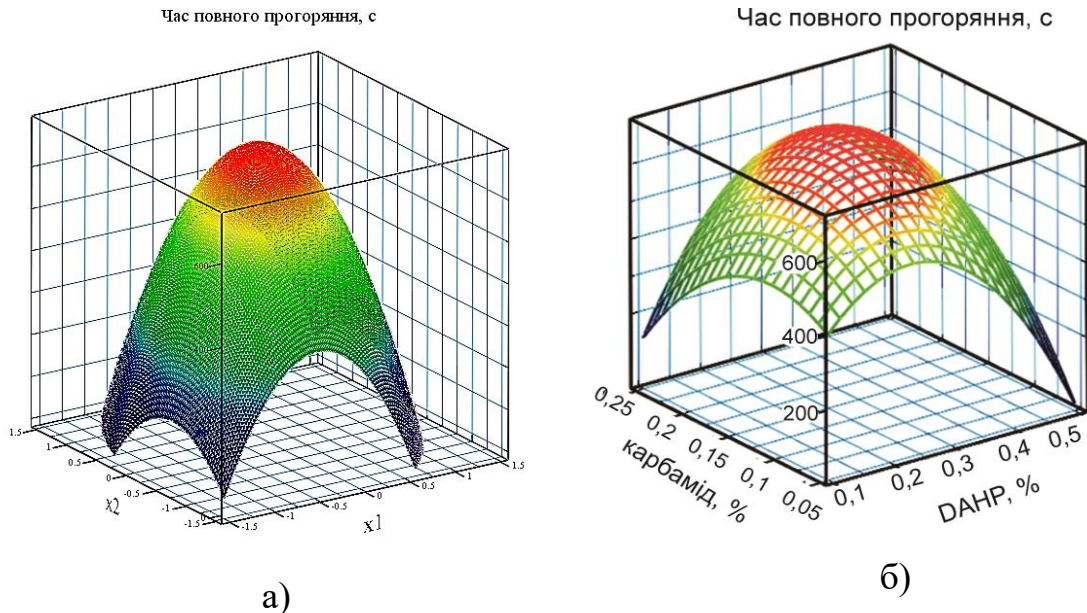


Рис. 3.55 – Графік залежності часу повного прогорання τ , с, від концентрації ДАГФ, %, і концентрації карбаміду, %

а) у віднормованих координатах; б) у розмірних координатах

Для наочного сприйняття на рис. 3.56 приведемо контурний варіант графіка з рис. 3.55 б).

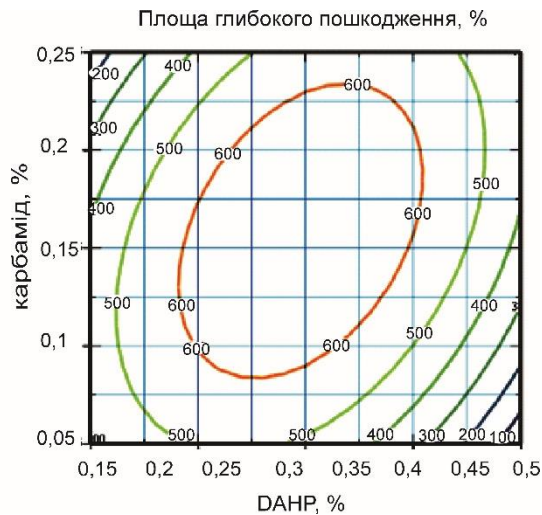


Рис. 3.56 – Графік ліній сталого рівня часу прогорання τ , с, від концентрації ДАГФ, %, і концентрації карбаміду, %

Даний графік ілюструє, що у випадку орієнтації виключно на час прогорання максимальне його значення досягається за концентрацій $c_{\text{ДАГФ max}} = 0,30\%$, $c_{\text{карб max}} = 0,16\%$. Цей результат впливає із розв’язання системи рівнянь:

$$\frac{\partial \tau}{\partial c_{\text{ДАГФ}}} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial \tau}{\partial c_{\text{карб}}} = 0,$$

побудованої на залежності (3.16).

У результаті проведених досліджень вивчено вплив типу етилсилікату на вогнестійкість і площу термічного пошкодження оброблених вогнезахисними композиціями зразків текстильних матеріалів різного складу. Показано, що технічні етилсилікати марок ЕТС-32 та ЕТС-40 можна з успіхом використовувати як прекурсори кремнійорганічних золів для вогнезахисту текстильних матеріалів. Показано, що доцільніше використовувати як кремнійорганічний компонент покриття ЕТС-32, на основі якого можна отримувати досить стійкі золі з плинністю, що практично не змінюється достатньо тривалий час.

3.5 Висновки за розділом 3

Встановлено, що застосування комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) з метою захисту текстильних матеріалів збільшує ефективність вогнезахисної дії, що зумовлено інгібуванням процесів, які протікають як у конденсованій фазі (за рахунок сполук фосфору), так і у газовій фазі (за рахунок амонію).

Розроблено склади антипіренових композицій для їх використання по кремнійорганічному покриттю на основі технічних етилсилікатів. Вогнестійкість просочених зразків зростає при цьому в 1,5 рази, а площа термічного пошкодження знижується в 2,5 рази.

Було зроблено висновок про недоцільність подальшого використання карбаміду як добавки комплексної антипіренової композиції, незважаючи на достатньо високий час зберігання цілісності просоченої тканини під дією полум'я (200–500 с), через значні зміни зовнішнього вигляду тканини і неможливість отримання стійких покриттів.

Визначено оптимальне співвідношення концентрації етилсилікатного золю та розчину ДАГФ. З'ясовано, що доцільно використовувати комплексні антипіренові композиції на основі ДАГФ та азотвмісної речовини, які дають змогу підвищити стійкість текстильного матеріалу до дії кінетичного полум'я майже в 12 разів незалежно від складу тканини. Показано, що після довготривалого теплового навантаження просочені тканини не втрачають еластичності.

Встановлено, що внаслідок зниження кількості активних центрів на поверхні гелевого покриття, закріпленого на волокнах целюлози, використання антипіренів у кількості 0,01–0,1 мас. % зумовлює підвищення вогнезахисної дії комплексних покриттів у 12–20 разів залежно від виду текстильного матеріалу і складу антипіренових композицій.

РОЗДІЛ 4 СТВОРЕННЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ВОГНЕЗАХИСНОЇ ДІЇ ГЕЛЕВОГО ПОКРИТТЯ ПО ЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКНАХ

4.1 Фізична модель процесу нагрівання волокна текстильного матеріалу, захищеного гелевим покриттям SiO₂

Розглянемо процеси, що відбуваються під час нагрівання обробленого захисним покриттям текстильного матеріалу. Для цього виділимо захищене карбонвмісне волокно матеріалу (параметри, пов'язані з ним, позначимо індексом «с») як циліндр із радіусом r_c , на який нанесено захисний циліндричний шар гелевого покриття SiO₂ (параметри, пов'язані з ним, позначимо індексом «pr» – protection) з товщиною h_{pr} . Зовнішній радіус захищеного волокна дорівнює $r_{pr} = r_c + h_{pr}$. Схему волокна із нанесеним захисним покриттям наведено на рис. 4.1.

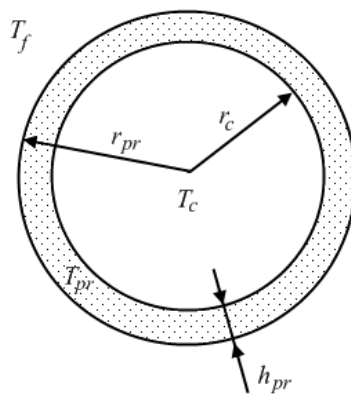


Рис. 4.1 – Просторова схема задачі прогрівання волокна, захищеного шаром гелевого покриття

Через те, що характерна довжина волокон матеріалу L значно перевищує зовнішній радіус захищеного волокна, тобто $L \gg r_{pr}$, будемо нехтувати крайовими ефектами. Також, враховуючи співвідношення $r_c \gg h_{pr}$, при описанні захисного шару будемо розглядати його як локально

плоский, що дозволить без зміни загальної точності спростити вигляд відповідних формул.

Тут і в подальшому будемо позначати параметри за місцем розташування індексом «*c*», якщо це волокно, та індексом «*pr*», якщо це захисне покриття.

Гелеве покриття розглядається як пористе середовище, основу якого складає тверда фаза силоксанового каркаса SiO_2 . Параметри, пов'язані з ним, позначимо індексом «*si*». На початковій стадії вільний об'єм пор силоксанового каркаса частково заповнений компонентами вихідного золю, до яких відносяться: вільна вода (індекс «*w*» – water), зв'язана вода (індекс «*fw*» – fixed water), залишки розчинника етанолу (індекс «*e*» – ethanole).

У волокні текстильного матеріалу виділяємо дві складові. Однією є вуглець (індекс «*C*» – carbon), що залишається у разі повного піролізу волокна, другу утворюють елементи, що під час нагрівання стають газоподібними продуктами піролізу (індекс «*p*» – pyrolysis).

Розглянемо процеси, що відбуваються під час нагрівання в гелевому покритті. У разі поступового збільшення температури спочатку переходять у газовий стан залишки органічного розчинника (етанолу), що знаходилися у міжглобульному просторі та порах покриття. У випадку досягнення температури близько $100\text{ }^\circ\text{C}$ із покриття випаровується вільна вода, а в разі досягнення температури близько $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ із покриття видаляється вже зв'язана вода. Процеси випаровування охолоджують гелеве покриття, що уповільнює прогрівання і подальше розкладання матеріалу волокна.

Виходячи із термограм гелів, отриманих із золь композиції на основі метилтриетоксисилану і тетраетоксисилану та представлених у розділі 2, видно, що у разі досягнення температури близько $400\text{ }^\circ\text{C}$ у покритті починаються екзотермічні процеси реструктуризації силоксанового каркаса з утворенням інертного матеріалу (пов'язані з ним величини

позначимо індексом «*in*») і паралельним виділенням додаткової кількості водяної пари й етанолу.

Запишемо рівняння, що задають зміну маси конденсованих складових захисного покриття. Так, швидкості зміни маси R етанолу, вільної води та води, зв'язаної з гелевим покриттям, а також твердих силоксанової та інертної складової покриття можна описати рівняннями:

$$\frac{dm_e}{d\tau} = -R_e(T_{pr}, m_e), \quad (4.1)$$

$$\frac{dm_w}{d\tau} = -R_w(T_{pr}, m_w), \quad (4.2)$$

$$\frac{dm_{fw}}{d\tau} = -R_{fw}(T_{pr}, m_{fw}), \quad (4.3)$$

$$\frac{dm_{si}}{d\tau} = -R_{si}(T_{pr}, m_{si}), \quad (4.4)$$

$$\frac{dm_{in}}{d\tau} = (1 - k_{si-in}^{gas}) \cdot R_{si}(T_{pr}, m_{si}), \quad (4.5)$$

де m_e , m_w , m_{fw} , m_{si} , m_{in} – відповідно маси конденсованого етанолу, вільної води (у рідкому стані) і зв'язаної води у покритті, а також початкової силоксанової та інертної складової покриття, кг;

k_{si-in}^{gas} – коефіцієнт, що дорівнює масовій частці газів, які утворюються у процесі реструктуризації твердої силоксанової структури.

Ці маси є пропорційними загальному об'єму покриття $V_{pr} = 2\pi r_{pr} h_{pr} L$, m^3 , зміною величини якого протягом нагрівання будемо нехтувати. Початкові значення мас m_{e0} , m_{w0} , m_{fw0} , m_{si0} , m_{in0} задаються початковими значеннями масових часток конденсованих складових у покритті етанолу g_{e0} , вільної води g_{w0} , зв'язаної води g_{fw0} , силоксанової складової g_{si0} та інертної складової $g_{in0} = 0$:

$$m_{i0} = g_{i0} m_{pr0} = g_{i0} \rho_{pr0} V_{pr}, \quad (4.6)$$

де $i = si, in, e, w, fw$;

ρ_{pr0} – початкове значення ρ_{pr} середньої поточної густини матеріалу покриття, $кг \cdot м^{-3}$, яке розраховується за співвідношенням:

$$\rho_{pr} = \frac{1 - r_{cav}^{pr}}{\frac{g_{si}}{\rho_{si}} + \frac{g_{in}}{\rho_{in}} + \frac{g_e}{\rho_e} + \frac{g_w}{\rho_w} + \frac{g_{fw}}{\rho_{fwe}}}, \quad (4.7)$$

де r_{cav}^{pr} – поточна пористість (cavity) матеріалу покриття;

g_i, ρ_i – відповідно поточні значення масової частки і густини i -ї компоненти покриття.

У правих частинах рівнянь (4.1)–(4.5) залежність швидкості перетворень від температури і кількості речовини виражається формулою:

$$R_i(T, m_i) = k_i m_i \exp\left(\frac{T - T_{i.cr}}{\Delta T_i}\right), \quad (4.8)$$

де k_i – характерний зворотний час відповідного перетворення, $с^{-1}$;

$T_{i.cr}$ – характерне (критичне) значення температури, суттєва відмінність від якого призводить до прояву експоненційного характеру залежності;

ΔT_i – ширина перехідної області температур, $К$.

Швидкості появи маси парів води $m_{w, si-in}$ і етанолу $m_{e, si-in}$ у процесі реструктуризації твердої складової покриття дорівнюють:

$$\frac{dm_{w, si-in}}{d\tau} = k_{w, si-in} \cdot k_{si-in}^{gas} \cdot R_{si}(T_{pr}, m_{si}), \quad (4.9)$$

$$\frac{dm_{e, si-in}}{d\tau} = k_{e, si-in} \cdot k_{si-in}^{gas} \cdot R_{si}(T_{pr}, m_{si}), \quad (4.10)$$

де k_{si-in}^{gas} – частка гелевого покриття, яка під час реструктуризації переходить у газоподібний стан;

$k_{w, si-in}$ і $k_{e, si-in}$ – частки маси води й етанолу в газовій складовій, що виділяється у процесі реструктуризації. Ці складові є домінуючими, внаслідок чого можна вважати, що $k_{w, si-in} + k_{e, si-in} = 1$.

Швидкість зміни маси складових волокна визначається протіканням процесів піролізу (у разі досягнення критичної температури піролізу, для целюлозовмісних матеріалів приблизно 200–250 °С) і гетерогенного окиснення вуглецевого залишку, за умови надходження кисню із навколишнього середовища через шар пористого покриття за рахунок дифузії. Тому зміни маси волокна описуємо двома рівняннями, а саме зміною маси складових m_p , які в ході піролізу переходять у газоподібні продукти CO_2 , CH_4 (рівняння (4.11)), і зміною маси вуглецевого залишку m_c , що залишається після виносу газоподібних продуктів розкладання і вступає у реакцію окиснення (рівняння (4.12)):

$$\frac{dm_p}{d\tau} = -R_p(T_c, m_p), \quad (4.11)$$

$$\frac{dm_c}{d\tau} = -R_c(T_c, \phi_{O_2}^c, F_c). \quad (4.12)$$

Швидкість зміни маси потенційно піролізних матеріалів із рівняння (4.11) приймається у вигляді співвідношення (4.8) зі своїми чисельними значеннями відповідних коефіцієнтів.

Наявність декількох складових піролізу враховується розширенням перехідної області температур ΔT_p (те ж саме можна дещо точніше врахувати, представивши загальну швидкість розкладання R_p рівняння

(4.11) у вигляді суми швидкостей по окремих продуктах піролізу). Прийmemo, що швидкості генерації маси окремих піролізних газів будуть становити фіксовані частки від загальної швидкості піролізу, тобто

$$\frac{dm_{\text{CO}_2\text{p}}}{d\tau} = k_{\text{CO}_2\text{p}} \cdot R_p(T_c, m_p), \quad (4.13)$$

$$\frac{dm_{\text{CH}_4\text{p}}}{d\tau} = k_{\text{CH}_4\text{p}} \cdot R_p(T_c, m_p), \quad (4.14)$$

де $k_{\text{CO}_2\text{p}}$ і $k_{\text{CH}_4\text{p}}$ – безрозмірні коефіцієнти, що відображають масові частки продуктів піролізу ($k_{\text{CO}_2\text{p}} + k_{\text{CH}_4\text{p}} \leq 1$).

Початкові значення мас (m_{p0} , m_{c0}) задаються початковими значеннями масових часток конденсованих складових у волокні (g_{p0} , g_{c0}):

$$m_{i0} = g_{i0} m_{c0} = g_{i0} \rho_{c0} V_c, \quad (4.15)$$

де $i = p, C$ – відповідно газоподібні продукти піролізу і вуглецевий залишок;

m_{c0} , ρ_{c0} – початкові значення маси, кг, і середньої густини волокна, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

$V_c = \pi r_c^2 L$ – загальний об'єм волокна разом із його порожнинами, м^3 , який у ході процесу нагрівання розглядається як незмінний.

Значення середньої поточної густини матеріалу волокна розраховується за співвідношенням:

$$\rho_c = \frac{1 - r_{\text{cav}}^c}{\frac{g_C}{\rho_C} + \frac{g_p}{\rho_p}}, \quad (4.16)$$

де r_{cav}^c – поточна пористість матеріалу волокна;

g_i, ρ_i – поточні значення масової частки і густини i -ї компоненти волокна ($i = C, p$).

Основним каналом зменшення маси вуглецевого залишку (рівняння (4.12)) розглядається його гетерогенне окислення внаслідок взаємодії з киснем газового середовища у порожнинах вуглецевого залишку з утворенням CO_2 . Відповідно до цього швидкість зменшення маси (за аналогією з гетерогенним горінням деревного вугілля [1]) задається співвідношенням:

$$R_C(T, \varphi_{O_2}, F_C) = \frac{\mu_C \cdot \varphi_{O_2}^c \cdot F_C}{\frac{1}{K_{CO_2} + D_{O_2, in} \cdot k_{CO_2}} + \frac{r_c}{D_{O_2}}}, \quad (4.17)$$

де μ_C – умовна молярна маса вуглецю, $kg \cdot mol^{-1}$;

$\varphi_{O_2}^c$ – концентрація кисню у порожнинах вуглецевого залишку, $mol \cdot m^{-3}$;

F_C – згладжена площа поверхні горіння, m^2 (у випадку волокна циліндричної форми $F_C = 2\pi r_c L$).

Доданок K_{CO_2} у формулі (4.17) є реакційним коефіцієнтом молярної швидкості утворення CO_2 на гладкій поверхні. Він дорівнює:

$$K_{CO_2} = \exp \left[2,30 \cdot \left(2 + 0,2 \cdot 10^{-4} E_{CO_2} \right) - \frac{E_{CO_2}}{RT} \right], \quad m \cdot s^{-1}, \quad (4.18)$$

де E_{CO_2} – енергія активації реакції окислення вуглецю з утворенням CO_2 , $Dж \cdot mol^{-1}$ (за даними [1] приймається рівною $0,84 \cdot 10^5 Dж \cdot mol^{-1}$);

T – абсолютна температура реакційної зони, K ;

R – універсальна газова стала, $Dж \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Доданок із множником k_{CO_2} у формулі (4.17) враховує збільшення площі поверхні окислення у разі її рихлення та відмінність умов дифузії

кисню у порожнинах від дифузії у вільному просторі. Параметр k_{CO_2} має сенс зворотної довжини, m^{-1} , і визначається за формулою:

$$k_{CO_2} = \sqrt{\frac{K_{CO_2} k_F}{D_{O_2 in}}}, \quad (4.19)$$

де k_F – внутрішня реакційна площа одиниці об'єму горіння, m^{-1} (для деревного вугілля $k_F = 0,8 \cdot 10^5 m^{-1}$);

$D_{O_2 in}$ – коефіцієнт дифузії кисню у порожнинах вуглецевого залишку, $m^2 \cdot s^{-1}$. Він зв'язаний із коефіцієнтом дифузії кисню у вільному об'ємі повітря співвідношенням:

$$D_{O_2 in} = k_{D in} D_{O_2}, \quad (4.20)$$

де $k_{D in}$ – коефіцієнт, що враховує ускладнення умов дифузії всередині вуглецевого залишку (для деревного вугілля $k_{D in} = 0,2$);

D_{O_2} – коефіцієнт дифузії кисню у вільному об'ємі повітря, $m^2 \cdot s^{-1}$.

При записуванні рівнянь, що характеризують кінетику газових компонентів, врахуємо обставину, що дозволить значно спростити опис. Поява додаткової кількості газів всередині системи внаслідок протікання реакцій газоутворення під впливом нагрівання призводить до суттєвого зростання тиску в порожнинах волокна та захисного покриття. Це, відповідно до законів гідродинаміки, викликає конвекційний перенос газів назовні, так що вони: 1) не встигають провзаємодіяти всередині системи; 2) не дозволяють кисню повітря ззовні потрапити до системи, що унеможлиблює процеси окиснення продуктів піролізу і вуглецевого залишку всередині системи. Проникнення кисню ззовні, що має виключно дифузійний характер, стає можливим тільки після завершення внутрішнього газоутворення. Викладені обставини дозволяють під час

моделювання процесів не враховувати гомогенні реакції у газовій фазі між газовими компонентами, що уходять із системи, а також враховувати не всі газові компоненти, якщо компоненти, що залишилися в описі, забезпечують конвекційний потік із системи.

З урахуванням викладеного щільність потоку i -ї газової компоненти ($i = \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{N}_2$) між волокном і покриттям визначаємо за формулою:

$$j_{c-pr}(\varphi_i) = j_{c-pr}^{conv}(\varphi_i) + j_{c-pr}^{diff}(\varphi_i), \quad (4.21)$$

де $j_{c-pr}^{conv}(\varphi_i)$ – конвекційна складова щільності потоку i -ї компоненти, зумовлена різницею тисків i -ї компоненти в матеріалі волокна і покриття;

$j_{c-pr}^{diff}(\varphi_i)$ – дифузійна складова щільності потоку i -ї компоненти, зумовлена різницею концентрацій i -ї компоненти в матеріалі волокна і покриття.

Конвекційна складова щільності потоку компоненти, у свою чергу, визначається зі співвідношення:

$$j_{c-pr}^{conv}(\varphi_i) = \begin{cases} w_{c-pr} \cdot \varphi_i^c, & w_{c-pr} \geq 0, \\ w_{c-pr} \cdot \varphi_i^{pr}, & w_{c-pr} < 0, \end{cases} \quad (4.22)$$

де w_{c-pr} – швидкість конвекційного потоку між волокном і покриттям, яка розраховується за співвідношенням:

$$w_{c-pr} = k_{pr} \frac{p_c - p_{pr}}{h_{pr}}, \quad (4.23)$$

де p_c і p_{pr} – тиск газового середовища у порожнинах волокна і покриття, Па, відповідно.

Величина тиску газового середовища у волокні й захисному покритті розраховується за рівнянням стану суміші ідеальних газів:

$$p_c = \sum_i \varphi_i^c \cdot RT_c, \quad (4.24)$$

$$p_{pr} = \sum_i \varphi_i^{pr} \cdot RT_{pr}. \quad (4.25)$$

У формулах (4.24) і (4.25) беремо суму по всіх наявних газових компонентах.

Коефіцієнт k_{pr} у формулі (4.23) оцінюється співвідношенням:

$$k_{pr} = C_w \frac{d_{pr}^2}{\eta}, \quad (4.26)$$

де d_{pr} – середній діаметр каналу протікання (пори) у покритті, м;

η – коефіцієнт динамічної в'язкості газового середовища, Па·с;

C_w – безрозмірний множник, що залежить від форми каналу протікання ($C_w \approx 1$).

Дифузійна складова щільності потоку i -ї газової компоненти у формулі (4.21) описується формулою:

$$j_{c-pr}^{diff}(\varphi_i) = -D_i \cdot \frac{\varphi_i^c - \varphi_i^{pr}}{h_{pr} / 2}, \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (4.27)$$

де D_i – коефіцієнт дифузії i -ї компоненти у повітрі.

З урахуванням введених співвідношень (4.21)–(4.27), рівняння, що описують динаміку газових компонент в об'ємі волокна, можна представити як суму швидкості витрачання або утворення i -ї компоненти під час протікання реакції окиснення і масопереносу між волокном та

покриттям внаслідок конвекції й молекулярної дифузії. Тоді швидкості зміни концентрації i -ї компоненти в об'ємі волокна мають вигляд:

$$V_{\text{cav}}^c \frac{d\varphi_{\text{O}_2}^c}{d\tau} = -\beta_{\text{O}_2}^c \cdot \frac{R_c(T_c, \varphi_{\text{O}_2}^c, F_c)}{\mu_c} - j_{\text{c-pr}}(\varphi_{\text{O}_2}) \cdot F_{\text{c.cav}}, \quad (4.28)$$

$$V_{\text{cav}}^c \frac{d\varphi_{\text{CO}_2}^c}{d\tau} = \beta_{\text{CO}_2}^c \frac{R_c(T_c, \varphi_{\text{O}_2}^c, F_c)}{\mu_c} + k_{\text{CO}_2\text{p}} \frac{R_p(T_c, m_p)}{\mu_{\text{CO}_2}} - j_{\text{c-pr}}(\varphi_{\text{CO}_2}) F_{\text{c.cav}}, \quad (4.29)$$

$$V_{\text{cav}}^c \frac{d\varphi_{\text{CH}_4}^c}{d\tau} = k_{\text{CH}_4\text{p}} \frac{R_p(T_c, m_p)}{\mu_{\text{CH}_4}} - j_{\text{c-pr}}(\varphi_{\text{CH}_4}) F_{\text{c.cav}}, \quad (4.30)$$

$$V_{\text{cav}}^c \frac{d\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^c}{d\tau} = -j_{\text{c-pr}}(\varphi_{\text{H}_2\text{O}}) F_{\text{c.cav}}, \quad (4.31)$$

$$V_{\text{cav}}^c \frac{d\varphi_{\text{N}_2}^c}{d\tau} = -j_{\text{c-pr}}(\varphi_{\text{N}_2}) F_{\text{c.cav}}, \quad (4.32)$$

де μ_i – молярні маси відповідних компонентів ($i = \text{C}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$);

$\beta_{\text{O}_2}^c = \beta_{\text{CO}_2}^c$ – стехіометричний коефіцієнт реакції окислення вуглецю у кисні;

F_c – площа поверхні горіння, m^2 ;

$F_{\text{c.cav}}$ – загальна площа перерізів порожнин на поверхні волокна;

V_{cav}^c – об'єм порожнин у волокні, m^3 ; визначається за формулою:

$$V_{\text{cav}}^c = V_c - \frac{m_c}{\rho_c} - \frac{m_p}{\rho_p}. \quad (4.33)$$

Напишемо рівняння масопереносу газових компонент між покриттям і зовнішнім середовищем. Для скорочення записів, позначаючи характеристики зовнішнього середовища індексом « f », введемо вираз щільності потоку « i »-го газового компонента:

$$j_{pr-f}(\varphi_i) = j_{pr-f}^{conv}(\varphi_i) + j_{pr-f}^{diff}(\varphi_i), \quad (4.34)$$

де $j_{pr-f}^{conv}(\varphi_i)$ – конвекційна складова щільності потоку компонента, яка дорівнює:

$$j_{pr-f}^{conv}(\varphi_i) = \begin{cases} w_{pr-f} \cdot \varphi_i^{pr}, & w_{pr-f} \geq 0, \\ w_{pr-f} \cdot \varphi_i^f, & w_{pr-f} < 0, \end{cases} \quad (4.35)$$

де w_{pr-f} – швидкість конвекційного потоку між покриттям і зовнішнім середовищем, яку можна розрахувати за формулою:

$$w_{pr-f} = k_{pr} \frac{p_{pr} - p_f}{h_{pr}}, \quad (4.36)$$

де p_f – фіксований сталий тиск зовнішнього середовища (атмосферний тиск);

φ_i^f – значення концентрації i -ї компоненти у зовнішньому середовищі, моль·м⁻³, яке визначається за рівнянням стану суміші ідеальних газів:

$$\varphi_i^f = r_{V_i}^f \cdot \frac{p_f}{RT_f}, \quad (4.37)$$

де $r_{V_i}^f$ – об'ємна частка компоненти у зовнішньому середовищі (повітрі);

$i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6\text{O};$

T_f – абсолютна температура зовнішнього середовища.

Дифузійна складова щільності дифузійного потоку між захисним покриттям і зовнішнім середовищем оцінюється співвідношенням:

$$j_{pr-f}^{diff} = -\frac{\varphi_i^{pr} - \varphi_i^f}{\frac{h_{pr}}{2D_i} + \frac{1}{\beta_i^f}}, \quad (4.38)$$

де D_i – коефіцієнт дифузії i -ї компоненти у повітрі, $m \cdot c^{-2}$;

β_i^f – коефіцієнт масопереносу i -ї компоненти, $m \cdot c^{-1}$.

З використанням введених позначень рівняння масопереносу набувають вигляду:

$$V_{cav}^{pr} \frac{d\varphi_{O_2}^{pr}}{d\tau} = j_{c-pr}(\varphi_{O_2}) \cdot F_{c.cav} - j_{pr-f}(\varphi_{O_2}) \cdot F_{pr.cav}, \quad (4.39)$$

$$V_{cav}^{pr} \frac{d\varphi_{CO_2}^{pr}}{d\tau} = j_{c-pr}(\varphi_{CO_2}) \cdot F_{c.cav} - j_{pr-f}(\varphi_{CO_2}) \cdot F_{pr.cav}, \quad (4.40)$$

$$V_{cav}^{pr} \frac{d\varphi_{CH_4}^{pr}}{d\tau} = j_{c-pr}(\varphi_{CH_4}) \cdot F_{c.cav} - j_{pr-f}(\varphi_{CH_4}) \cdot F_{pr.cav}, \quad (4.41)$$

$$V_{cav}^{pr} \cdot \frac{d\varphi_{H_2O}^{pr}}{d\tau} = \frac{R_w(T_{pr}, m_w) + R_{fw}(T_{pr}, m_{iw}) + k_{w,si-in} \cdot k_{si-in}^{gas} \cdot R_{si}(T_{pr}, m_{si})}{\mu_{H_2O}} + j_{c-pr}(\varphi_{H_2O}) \cdot F_{c.cov} - j_{pr-f}(\varphi_{H_2O}) \cdot F_{pr.cov}, \quad (4.42)$$

$$V_{cav}^{pr} \cdot \frac{d\varphi_{C_2H_5OH}^{pr}}{d\tau} = \frac{R_e(T_{pr}, m_e) + k_{e,si-in} \cdot k_{si-in}^{gas} \cdot R_{si}(T_{pr}, m_{si})}{\mu_{C_2H_5OH}} - j_{pr-f}(\varphi_{C_2H_5OH}) \cdot F_{pr.cov}, \quad (4.43)$$

$$V_{cav}^{pr} \frac{d\varphi_{N_2}^{pr}}{d\tau} = j_{c-pr}(\varphi_{N_2}) \cdot F_{c.cav} - j_{pr-f}(\varphi_{N_2}) \cdot F_{pr.cav}, \quad (4.44)$$

де $F_{pr.cav}$ – загальна площа перерізів порожнин на поверхні розділу покриття із зовнішнім середовищем, m^2 ;

V_{cav}^{pr} – об'єм порожнин у покритті, m^3 , що визначається за формулою:

$$V_{cav}^{pr} = V_{pr} - \frac{m_{si}}{\rho_{si}} - \frac{m_{in}}{\rho_{in}} - \frac{m_e}{\rho_e} - \frac{m_w}{\rho_w} - \frac{m_{fw}}{\rho_{fw}}. \quad (4.45)$$

Завершують опис процесів, що відбуваються в системі «волокно – захисне покриття», рівняння енергетичного балансу у волокні й захисному покритті, які описують зміну температури матеріалу під впливом зовнішнього нагрівання.

Енергетичний баланс у волокні враховує витрачання енергії на протікання процесу піролізу вихідного матеріалу волокна й унесення певної частки теплоти конвекційним потоком піролізних газів, виділення енергії внаслідок протікання реакції окиснення вуглецевого залишку волокна, а також теплові потоки теплопровідністю між захисним покриттям і волокном. Тоді зміна температури волокна під час нагрівання описується рівнянням:

$$\begin{aligned}
 (m_c c_c + m_p c_p) \frac{dT_c}{d\tau} = R_p(T_c, m_p) \cdot [\Delta H_p - c_p^{\text{gas}}(T_c - T_0)] + \\
 + \beta_{\text{CO}_2}^c \frac{R_c(T_c, \varphi_{\text{O}_2}^c, F_c)}{\mu_c} \mu_{\text{CO}_2} \left[\Delta H_{\text{CO}_2} - \left(c_{\text{CO}_2} + \frac{\mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{CO}_2}} c_{\text{O}_2} \right) (T_c - T_0) \right] + \\
 + q_{c-\text{pr}}(T_c, T_{\text{pr}}) \cdot F_c,
 \end{aligned}
 \tag{4.46}$$

де $F_c = 2\pi r_c L$ – площа поверхні волокна, м²;

ΔH_p – питома теплота піролізу волокна, взята за температури T_c , в розрахунку на кілограм продуктів піролізу, Дж·кг⁻¹;

$c_p^{\text{gas}} = k_{\text{CH}_4 p} \cdot c_{\text{CH}_4} + k_{\text{CO}_2 p} \cdot c_{\text{CO}_2}$ – ізобарна питома масова теплоємність газоподібних продуктів піролізу;

$c_{\text{CH}_4}, c_{\text{CO}_2}, c_{\text{O}_2}$ – відповідно ізобарні питомі масові теплоємності CH_4 , CO_2 і O_2 , Дж·К⁻¹·кг⁻¹;

ΔH_{CO_2} – питомий тепловий ефект реакції окислення вуглецю, взятий за температури T_c , у розрахунку на кілограм CO_2 , що утворився, Дж·кг⁻¹;

μ_i – молярні маси відповідних компонентів ($i = \text{C}, \text{CO}_2, \text{O}_2$).

Останній доданок у правій частині формули (4.46) є тепловим потоком від захисного шару до волокна за рахунок теплопровідності. Він визначається за співвідношенням:

$$q_{c-pr}(T_c, T_{pr}) = \lambda_{pr} \frac{T_{pr} - T_c}{h_{pr}}, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (4.47)$$

де λ_{pr} – коефіцієнт теплопровідності матеріалу захисного покриття;

T_c – середньооб'ємне значення температури волокна.

Друге диференціальне рівняння енергетичного балансу задає зміни температури у захисному покритті під час нагрівання:

$$\begin{aligned} & (m_{si}c_{si} + m_{in}c_{in} + m_w c_w + m_{fw}c_{fw} + m_e c_e) \frac{dT_{pr}}{d\tau} = \\ & + R_e(T_{pr}, m_e) \cdot [\Delta H_e - c_{s,e}(T_{pr} - T_0)] + \\ & + R_w(T_{pr}, m_p) \cdot [\Delta H_w - c_{s,w}(T_{pr} - T_0)] + \\ & + R_{fw}(T_{pr}, m_p) \cdot [\Delta H_{fw} - c_{s,w}(T_{pr} - T_0)] + \\ & + R_{si}(T_{pr}, m_e) \cdot [\Delta H_{si-in} - k_{si-in}^{gas} \cdot c_{si-in}^{gas}(T_{pr} - T_0)] - \\ & - q_{c-pr}(T_c, T_{pr}) \cdot F_c + q_{pr-f}(T_{pr}, T_f) \cdot F_{pr}, \end{aligned} \quad (4.48)$$

де $F_{pr} = 2\pi r_{pr} L$ – площа контакту між захисним покриттям і зовнішнім середовищем, м^2 ;

ΔH_e – питома масова теплота газифікації (випаровування) етанолу із захисного покриття, взята за температури T_{pr} , $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$;

ΔH_w – питома масова теплота пароутворення вільної води з порожнин захисного покриття, взята за температури T_{pr} , $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$;

ΔH_{fw} – питома масова теплота пароутворення зв'язаної води з порожнин захисного покриття, взята за температури T_{pr} , $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$;

ΔH_{si-in} – питома теплота реструктуризації твердої складової покриття, взята за температури T_{pr} , в розрахунку на кілограм реструктурованого силоксанового каркаса, Дж·кг⁻¹;

c_{si} – ізобарна питома масова теплоємність силоксанового каркаса захисного покриття, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

c_{in} – ізобарна питома масова теплоємність інертного каркаса захисного покриття, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

c_w, c_{fw}, c_e – ізобарна питома масова теплоємність потенційних продуктів сушіння у покритті (води, зв'язаної води й етанолу), Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

$c_{si-in}^{gas} = k_{w, si-in} c_{sw} + k_{e, si-in} c_{se}$ – ізобарна питома масова теплоємність газоподібних продуктів реструктуризації каркаса, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

c_{sw}, c_{se} – ізобарна питома масова теплоємність газоподібних продуктів сушіння (пари води й етанолу), Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

Перша складова в рівнянні (4.48) визначає тепловий ефект випаровування й унесення із гелевого покриття етилового спирту; друга та третя складові описують втрати теплоти на процес випаровування й унесення вільної та зв'язаної води; четвертий доданок враховує тепловий ефект процесу реструктуризації твердого силоксанового каркаса покриття. Наступний доданок визначає тепловий потік від захисного шару покриття до волокна за рахунок теплопровідності й описується рівнянням (4.47). Остання складова формули (4.48) відображає потік теплоти від зовнішнього середовища до захисного покриття. Щільність цього потоку дорівнює:

$$q_{pr-f}(T_{pr}, T_f) = \frac{T_f - T_{pr}}{\frac{h_{pr}}{2\lambda_{pr}} + \frac{1}{\alpha}}, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (4.49)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі від зовнішнього середовища до поверхні захисного покриття.

Як вже було сказано, проникнення кисню ззовні до поверхні волокна через шар захисного покриття має виключно дифузійний характер і стає можливим тільки після завершення внутрішнього газоутворення. Таким чином, до завершення процесів газоутворення (видалення етанолу, випаровування вільної води і зв'язаної води, піролізу органічної маси волокна, газоутворення, що пов'язане із процесом реструктуризації твердого каркаса) врахування газової підсистеми зазначеної моделі є необов'язковим. Формально це означає, що дану стадію процесу (до закінчення реструктуризації твердого каркаса) можна описувати без урахування рівнянь газової фази, тобто системою рівнянь масового ((4.1)-(4.5), (4.11), (4.12)) і енергетичного балансу ((4.46) і (4.48)).

Відмітимо, що утворенням надлишку CO_2 під час горіння вуглецевого залишку значно придушує потрапляння нових порцій кисню всередину системи, що суттєво ускладнює процес окислення захищеного волокна у порівнянні з незахищеним. Це означає, що при описі гетерогенного горіння вуглецевого залишку волокна врахування газових продуктів горіння стає обов'язковим. Після закінчення піролізу треба використовувати рівняння балансу маси вуглецевого залишку (4.12), рівняння балансу основних газових компонент: кисню ((4.28) і (4.39)), діоксиду вуглецю ((4.29) і (4.40)), азоту ((4.32) і (4.44)), а також рівняння енергетичного балансу ((4.46) і (4.48)).

4.2 Комп'ютерне моделювання процесу нагрівання волокна текстильного матеріалу, захищеного гелевим покриттям SiO_2

Відповідно до розробленої математичної моделі проведено комп'ютерне моделювання нагрівання одиночного волокна текстильного матеріалу, захищеного гелевим покриттям. У рамках моделі нагрівання поділяється на два етапи.

Перший етап описує часовий інтервал від початку нагрівання до моменту можливого загоряння вуглецевого залишку волокна. Як

зазначалося раніше (підрозділ 4.1), момент виникнення гетерогенного окиснення вуглецевого залишку волокна настає за умови, що кисень із навколишнього середовища за рахунок дифузії через шар захисного покриття надходить до поверхні волокна. Дифузійне перенесення молекул кисню стає можливим тільки після припинення інтенсивного конвекційного перенесення газоподібних продуктів, які утворюються у волокні й захисному покритті внаслідок протікання процесів випаровування і розкладання під час нагрівання системи. До цього моменту можна в явному вигляді не описувати газові компоненти системи, контролюючи їх виділення, спираючись на рівняння матеріального балансу конденсованих складових матеріалів волокна і покриття. Зі сказаного випливає, що момент можливості загоряння вуглецевої складової волокна настає, коли перестають змінюватися кількості всіх газів, що виділяються у системі. Відмітимо, що за експериментальними даними термографічних досліджень силоксанових гелів під час нагрівання до високих температур останнім із таких процесів, який призводить до газовиділення, є реструктуризація твердої основи захисного покриття. Вона супроводжується вивільненням парів води та етанолу.

Другий етап починається з моменту закінчення газовиділення покриття. На цій стадії починається процес окислення вуглецевого залишку захищеного волокна. У моделі необхідний для цього масоперенос, що виникає внаслідок конвекційних і дифузійних потоків газів (O_2 , CO_2 і N_2) крізь захисний шар покриття, описується у квазістаціонарному наближенні. У підсумку, отримані модельні результати щодо горіння захищеного волокна, дають нижню границю часу цього процесу.

Як впливає із системи запропонованих раніше рівнянь, а також проведеного чисельного моделювання, всі інтенсивні параметри (наприклад, температура) не повинні залежати від довжини волокна L , а екстенсивні параметри (маси компонент системи) повинні бути прямо пропорційними цій довжині. Вказана обставина зумовила вибір значення

$L = 1$ м, що спрощує оцінки величини екстенсивних параметрів за довільних значень L .

На рис. 4.2, а наведено типову модельну залежність температури волокна і покриття з часом за зміни температури зовнішнього середовища від 20 до 900 °С. Ці температурні залежності накладаються одна на одну через незначні відмінності.

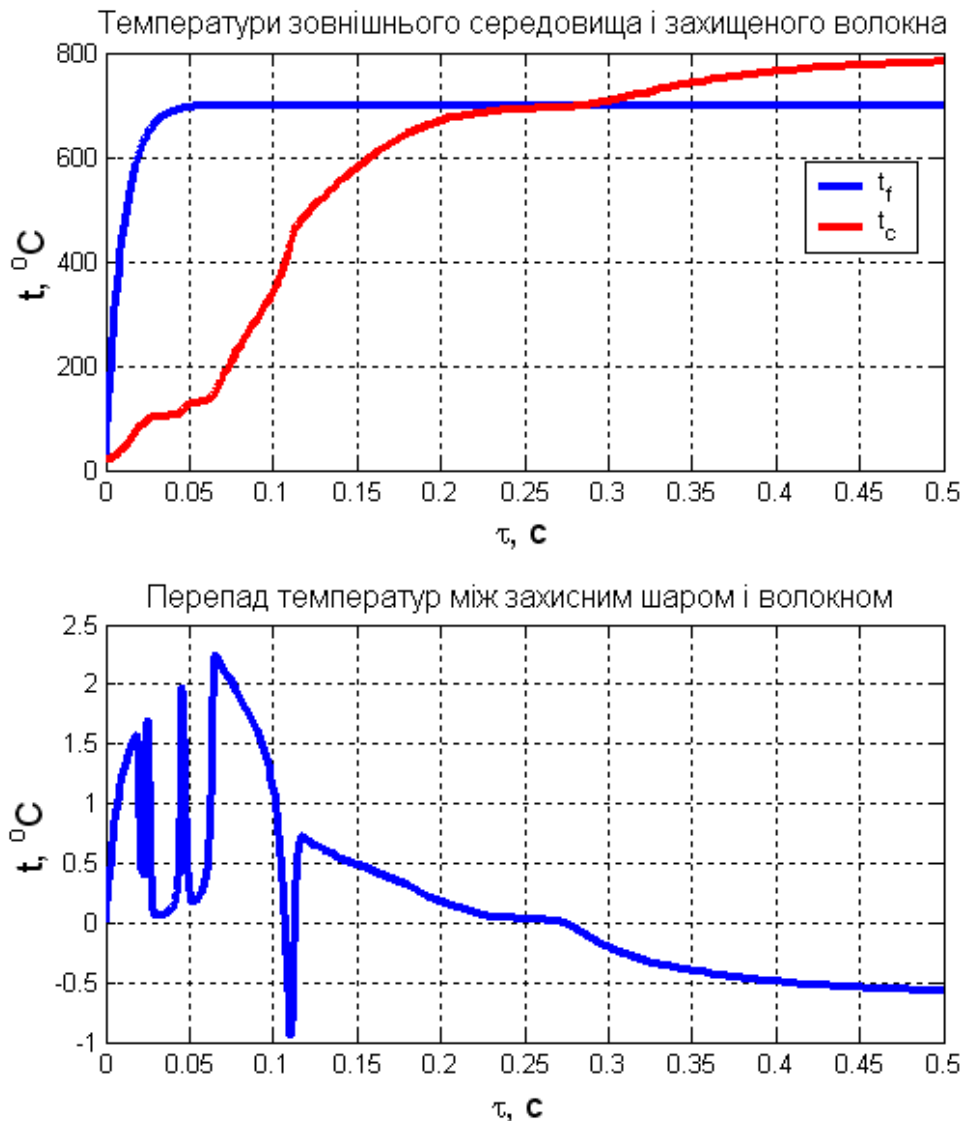


Рис. 4.2 – Типові температурні залежності:

а) температура газового середовища і захищеного гелевим покриттям целюлозного волокна;

б) різниця між температурою целюлозного волокна і температурою захисного гелевого покриття

На рис. 4.2, б показано різницю температур між волокном і покриттям, яка не перевищує декілька градусів, тоді як самі температури змінюються з масштабом у сотні градусів. У зв'язку з цим на графіках температур буде представлено тільки температуру волокна t_c .

Розглянемо динаміку змін параметрів незахищеного та захищеного гелевим покриттям волокон за різних температур навколишнього середовища, швидкості нагрівання, товщини шару захисного покриття. Розглянемо зміну температури волокна, загальних мас конденсованих компонент і газоподібних продуктів випаровування, термодеструкції й окиснення.

Під час моделювання динаміки зміни параметрів волокна будемо використовувати залежність температури середовища від часу у вигляді рівняння:

$$t_f(\tau) = t_{f,\max} - (t_{f,\max} - t_{f,0}) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_f}\right), \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (4.50)$$

де $t_{f,\max}$, $t_{f,0}$ – відповідно максимальне і початкове значення температури середовища, $^\circ\text{C}$;

τ_f – характерний час зміни температури середовища.

На рисунках 4.3 та 4.4 наведено типові графіки зміни температури й загальної маси конденсованих компонент для захищеного та незахищеного волокна з часом за зміни температури середовища з початкового значення $t_{f,0} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ до кінцевого значення $t_{f,\max} = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ за різних значень константи часу τ_f . Тут і далі діаметр волокна становить 60 мкм, товщина покриття $h_{pr} = 5 \text{ мкм}$; t_c – температура захищеного волокна, $^\circ\text{C}$; $t_{c,\text{free}}$ – температура незахищеного волокна, $^\circ\text{C}$. Моделювали поступове збільшення температури середовища ($\tau_f = 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}$), а також умову термоудару ($\tau_f = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}$).

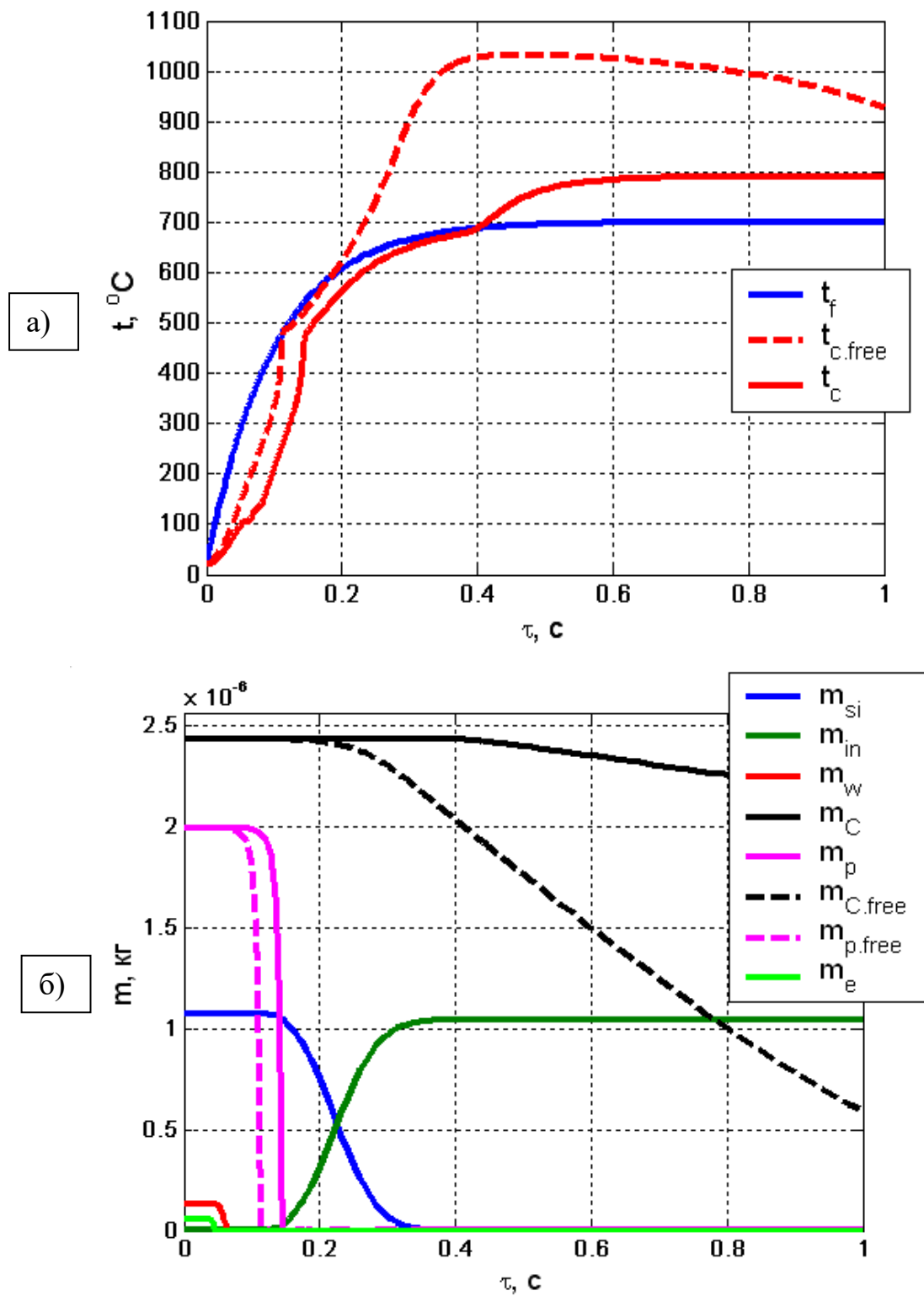


Рис. 4.3 – Графіки залежності температури зовнішнього середовища, незахищеного і захищеного волокон (а), а також мас конденсованих компонент системи (б) від часу за температури навколишнього середовища $t_{f \max} = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ і константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-1} \text{ c}$

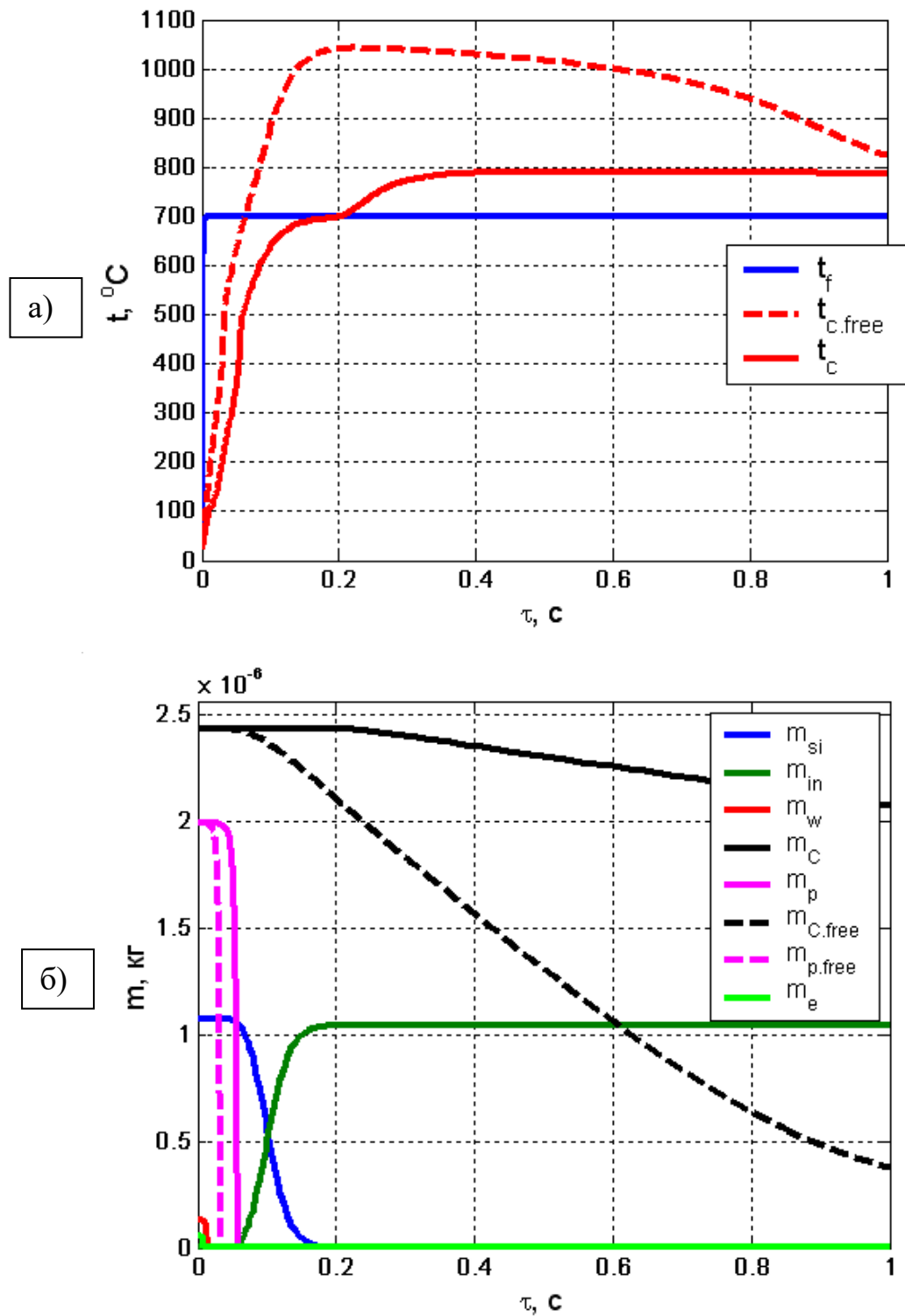


Рис. 4.4 – Графіки залежності температури зовнішнього середовища, незахищеного і захищеного волокон (а), а також мас конденсованих компонент системи (б) від часу за температури навколишнього середовища $t_{f\text{max}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ і константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-3}\text{ c}$

Маси конденсованих компонент на графіках позначені згідно з підрозділом 4.1: m_{si} – маса вихідного силікоксанового гелевого покриття; m_{in} – маса інертної складової покриття, що утворюється внаслідок термодеструкції вихідного силікоксанового гелю; m_w – загальна маса води (вільної і зв'язаної), що випаровується із внутрішньоглобульного простору гелевого покриття; m_e – загальна маса етилового спирту, що виділяється під час нагрівання із гелевого покриття; m_c – маса карбонового залишку, що утворюється внаслідок піролізу захищеного волокна; m_p – маса піролізної частини захищеного волокна, яка під час термообробки переходить у газоподібні продукти розкладання; $m_{c\ free}$ – маса карбонового залишку, що утворюється внаслідок піролізу незахищеного волокна; $m_{p\ free}$ – маса піролізної частини незахищеного волокна, яка під час термообробки переходить у газоподібні продукти розкладання.

Аналіз графіків зміни температури і маси захищеного і незахищеного волокна на рис. 4.3 і 4.4 показує, що за температури середовища 700 °C незахищене волокно дуже швидко прогрівається з інтенсивною втратою маси конденсованих складових. Збільшення швидкості наростання температури середовища природно позначається на динаміці прогрівання волокна й часі початку термодеструкції. Спочатку зменшується піролізна частина волокна, а потім починає інтенсивно зменшуватися вуглецевий залишок. Враховуючи, що температура незахищеного волокна починає перевищувати температуру навколишнього середовища, що обумовлено протіканням екзотермічних процесів, можна зробити висновок, що відбувається окиснення волокна. Температура досягає значень більше 1000 C, що є характерною ознакою для гомогенного полуменевого горіння і обумовлено вільним доступом кисню із навколишнього середовища до поверхні волокна й достатньо інтенсивним надходженням газоподібних продуктів термічного розкладання.

Захищене гелевим покриттям волокно прогрівається значно повільніше, що обумовлено протіканням ендотермічних процесів

випаровування і розкладання у захисному шарі. Крім того, температура захищеного волокна починає перебільшувати температуру навколишнього середовища пізніше, ніж у незахищеного волокна, швидкість зменшення маси вуглецевого залишку значно менша, отже екзотермічні процеси окиснення вуглецевого залишку при нагріванні протікають повільно за рахунок ускладненої дифузії кисню через шар гелевого покриття.

На рисунках 4.5, 4.6 наведено типові залежності температури волокон і зміни загальної маси конденсованих компонент за двох значень температур середовища $t_{f \max}$ (500°C і 900°C) і константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2}$ с.

За умови нагрівання незахищеного волокна до 500 °C (рис. 4.5) його температура дещо перебільшує температуру навколишнього середовища, але швидкість втрати маси піролізної частини волокна і вуглецевого залишку значно менші, ніж за температури середовища 700 °C. Крім того, температура волокна не досягає 600 °C, отже це вказує, що протікають екзотермічні реакції горіння целюлозного волокна в гетерогенному режимі.

За умови нагрівання захищеного волокна до 500 °C температура волокна не перебільшує температуру навколишнього середовища, тобто не відбуваються екзотермічні процеси горіння, що зумовлено відсутністю контакту вуглецевого залишку целюлозовмісного волокна з киснем навколишнього середовища. Отже гелеве покриття не тільки охолоджує матеріал, але й створює захисний ізолюючий шар.

За збільшення температури середовища до 900 °C швидкість прогрівання, розкладання й окиснення незахищеного волокна зростають, виникає гомогенне горіння, температура підвищується до 1200 °C (рис. 4.6). У той час, як маса незахищеного волокна прямує до нуля, захищене волокно прогрівається до температури 900 °C у два рази повільніше, а втрата маси вуглецевого залишку складає близько 20 %. Це може бути пояснено повільним надходженням кисню до вуглецевого залишку, що свідчить про ізолюючу дію гелевого покриття.

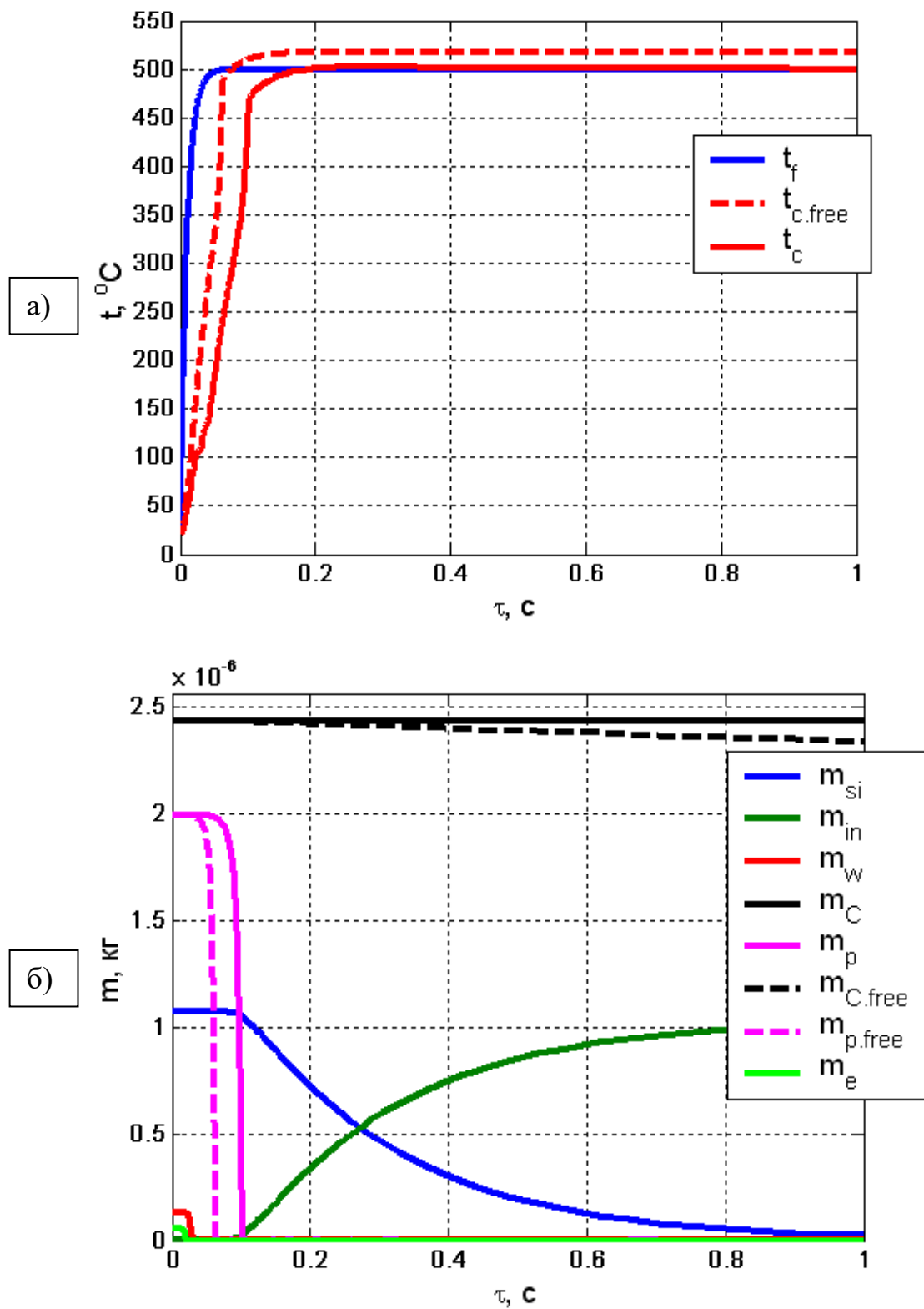


Рис. 4.5 – Графіки залежності температури зовнішнього середовища, незахищеного і захищеного волокон (а), а також мас конденсованих компонент системи (б) від часу за $t_{f \max} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ і константі часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2} \text{ c}$

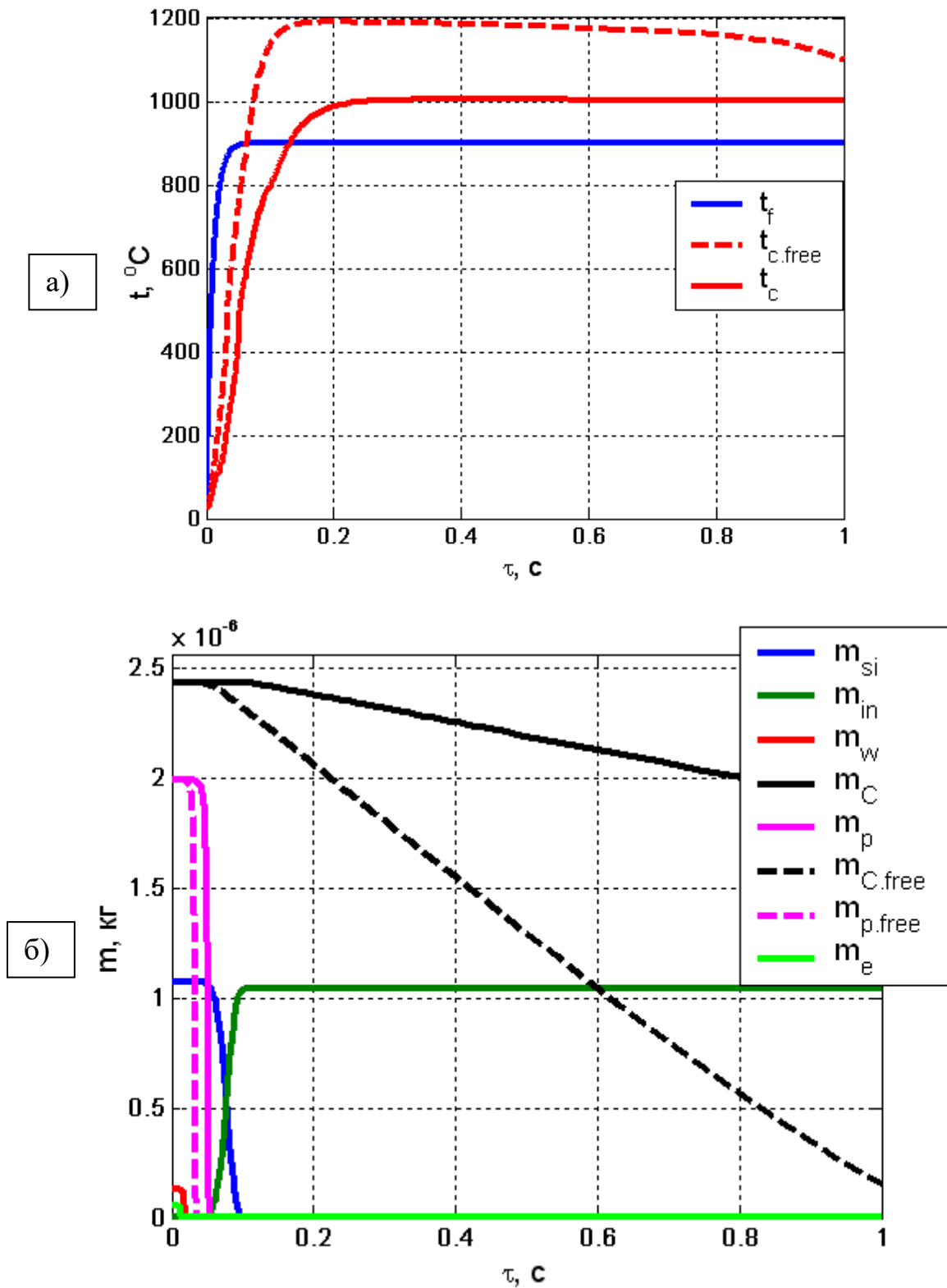


Рис. 4.6 – Графіки залежності температури середовища, незахищеного і захищеного волокон (а), а також мас конденсованих компонент системи (б) від часу за температури зовнішнього середовища $t_{f \max} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ і константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2} \text{ c}$

Модель дозволяє відстежувати кількість газів, що виділяються при нагріванні захищеного волокна. Згідно фізичної моделі, розглянутій у розділі 4.1, у процесі прогрівання системи «волокно – гелеве покриття» відбувається випаровування етилового спирту та вільної і зв'язаної води із шару кремнеземистого гелю. За досягнення критичної температури піролізу волокно починає розкладатися з утворенням горючих і негорючих газів (CH_4 та CO_2) та вуглецевого залишку, а за умови припинення газовиділення відбувається дифузія кисню із навколишнього середовища через пори захисного покриття до вуглецевого залишку. Починається реакція окиснення вуглецевого залишку з утворенням діоксиду карбону.

На рис. 4.7 представлено динаміку газовиділення під час нагрівання захищеного волокна за температури зовнішнього середовища $500\text{ }^\circ\text{C}$ і $700\text{ }^\circ\text{C}$ (константа часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2}$ с, товщина гелевого покриття – 5 мкм).

За температури зовнішнього середовища $500\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.7, а) процеси газоутворення пов'язані з видаленням спирту й води із внутрішньоглобульного простору гелевого покриття та утворенням газоподібних продуктів піролізу целюлозного волокна. З часом загальна маса діоксиду вуглецю не збільшується, отже, у поєднанні з даними рис. 4.5, б, можна констатувати, що процесу інтенсивного окиснення вуглецевого залишку волокна не відбувається.

Відповідно до графіків на рис. 4.7, б за температури зовнішнього середовища $t_{f\text{max}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ виділення газів із захисного гелевого покриття волокна завершиться к часу 0,06 с (дивись лінії H_2O і $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), а газовиділення внаслідок процесу піролізу – 0,21 с. Тільки з цього моменту стає можливим проникнення кисню через шар покриття і початок окиснення вуглецевого залишку волокна. У цей момент захищене волокно досягає температури $690\text{ }^\circ\text{C}$, а загальна маса вуглецевого залишку починає зменшуватися (дивись рис. 4.4). Незахищене волокно досягне цієї температури за час 0,072 с, тобто втричі швидше.

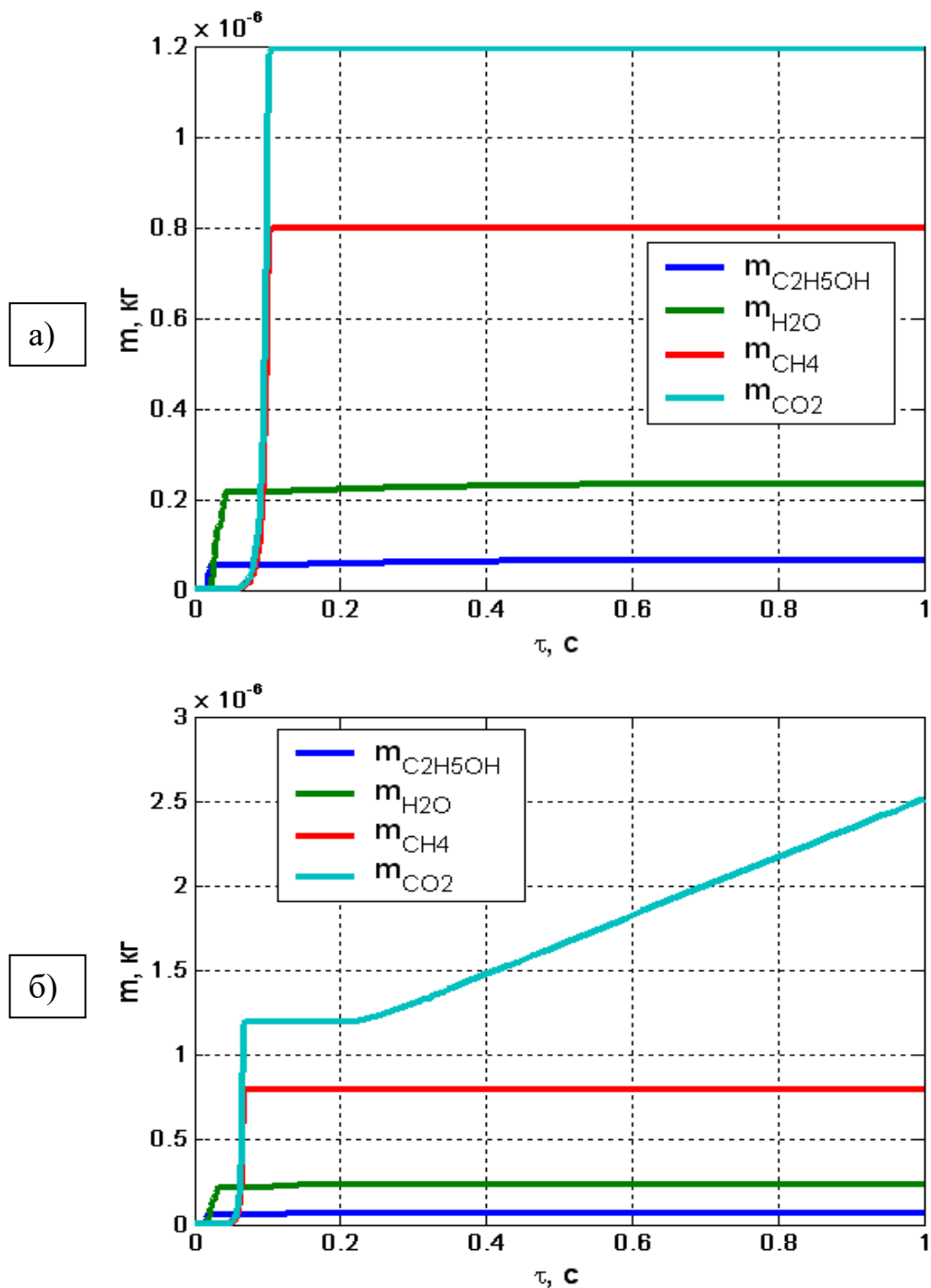


Рис. 4.7 – Графіки залежності загальних мас газів, що виділяються в процесі нагрівання системи, від часу за температури зовнішнього середовища $t_{f \max} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) і $t_{f \max} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (б)

На рисунку 4.8 наведено графік, що демонструє зміну концентрації газових компонент (O_2 , CO_2 і N_2) у захищеному волокні з часом за температури зовнішнього середовища $700 \text{ }^\circ\text{C}$ і константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Товщина захисного шару гелевого покриття $h_{\text{pr}} = 5 \text{ мкм}$.

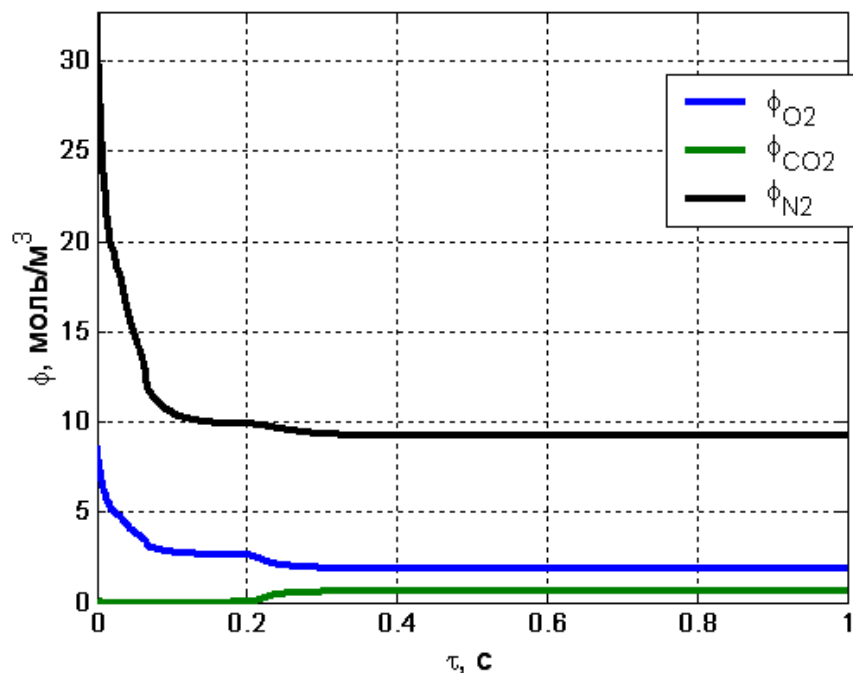


Рис. 4.8 – Графіки залежності концентрації газів у захищеному волокні від часу за температури зовнішнього середовища $t_{f \max} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$,

Суттєве зменшення концентрацій компонент на початковій стадії (до 0,2 с) пов'язано із зростанням температури волокна за практично незмінного тиску. Подальші зміни концентрацій O_2 і CO_2 є прямим наслідком виникнення процесу горіння. Практична незмінність концентрації газів за часу більше 0,4 с відповідає виходу системи на квазістаціонарний режим горіння.

На рисунку 4.9 зображено залежність від часу результуючих потоків газових компонент між волокном і зовнішнім середовищем за тих самих умов. Суттєві зміни потоків O_2 і CO_2 пов'язані з перепадом концентрацій цих газів між областю волокна і зовнішнім газовим середовищем, який виникає в процесі горіння вуглецевого залишку волокна. Практичний збіг абсолютної величини цих потоків викликано рівністю стехіометричних коефіцієнтів O_2 і CO_2 в домінуючій реакції горіння.

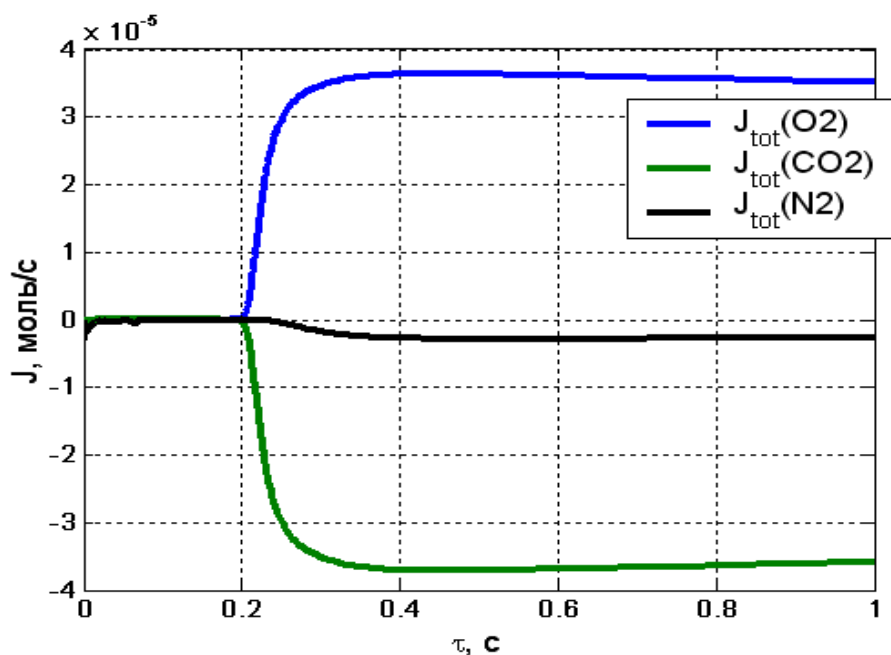


Рис. 4.9 – Графіки залежності результуючих потоків газових компонент (O₂, CO₂ і N₂) між волокном і зовнішнім середовищем від часу за температури зовнішнього середовища $t_{f \max} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ і константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$

Вплив товщини гелевого покриття на вогнезахист волокна можна оцінити, порівнявши динаміку зміни температури захищеного волокна, зміни загальної маси конденсованих компонент і газів, що утворюються в процесі нагрівання, за умови збільшення товщина покриття у два рази – з 5 мкм до 10 мкм.

На рис. 4.10 представлено графіки зміни температури захищеного волокна у часі за $t_{f \max} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ і константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. За умови збільшення товщини гелевого покриття з 5 мкм до 10 мкм крім деякого уповільнення процесу прогрівання волокна до заданого рівня температури (наприклад, час досягнення температури 600°C збільшується з 0,09 с до 0,12 с), більш суттєвою є затримка початку екзотермічного окиснення вуглецевого залишку волокна (0,38 с у порівнянні з 0,22 с), що позначається на перевищенні температури волокна над температурою навколишнього середовища. Виникнення і подальший розвиток процесу

горіння також відмічається на рисунках 4.11 і 4.12 як зменшення маси карбонового залишку захищеного волокна і збільшення загальної маси оксиду карбону CO_2 .

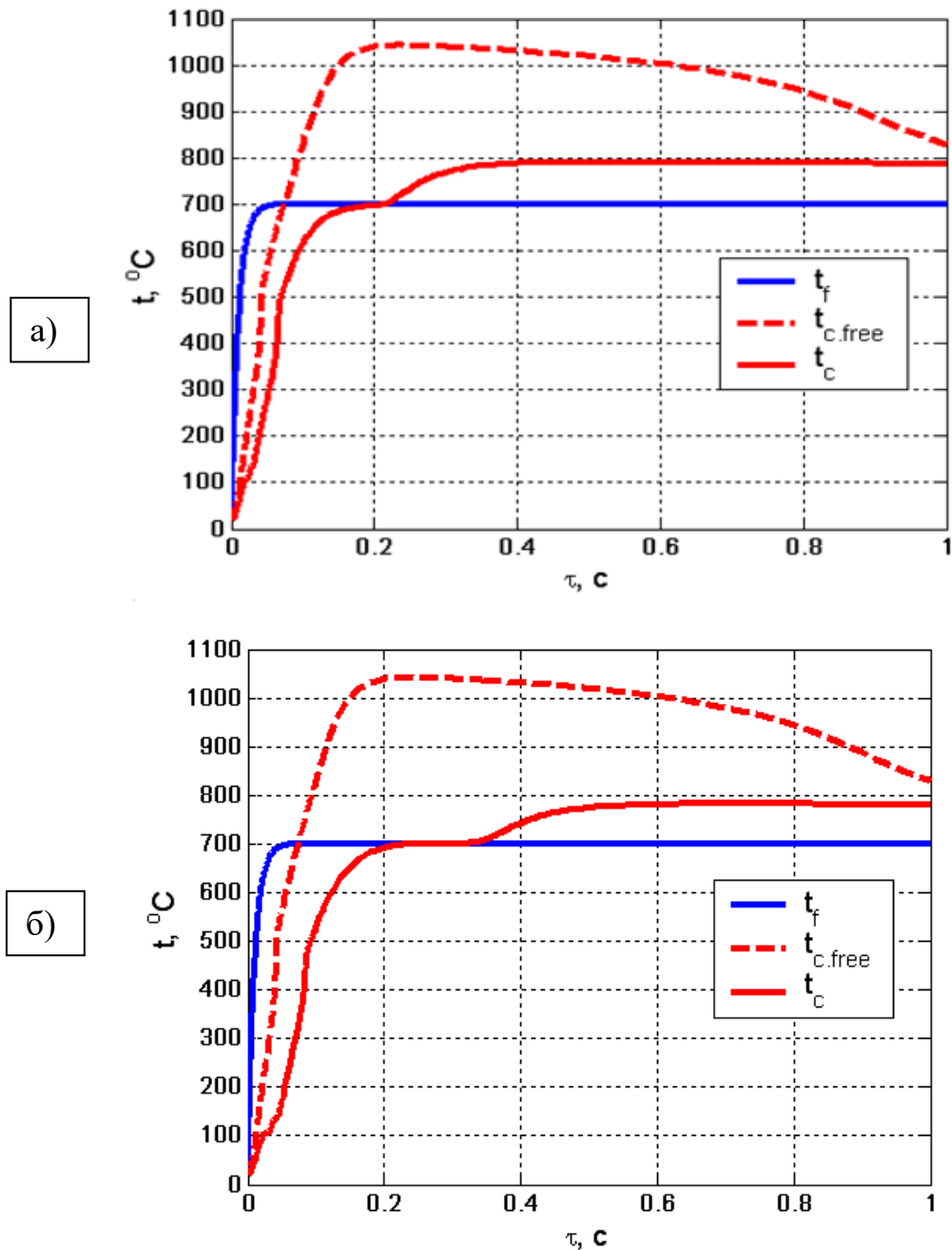


Рис. 4.10 – Графіки зміни температури незахищеного і захищеного волокон з часом за товщини гелевого покриття 5 мкм (а) і 10 мкм (б)

На рис. 4.11 і 4.12 представлено динаміку змін загальних мас конденсованих компонент системи «волокно – гелеве покриття» та газоподібних продуктів, що виділяються в процесі нагрівання, за

температури навколишнього середовища $t_{f \max} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Збільшення загальної маси гелевого покриття зумовлює більш тривалий захист карбонового залишку волокна від початку реакцій окиснення.

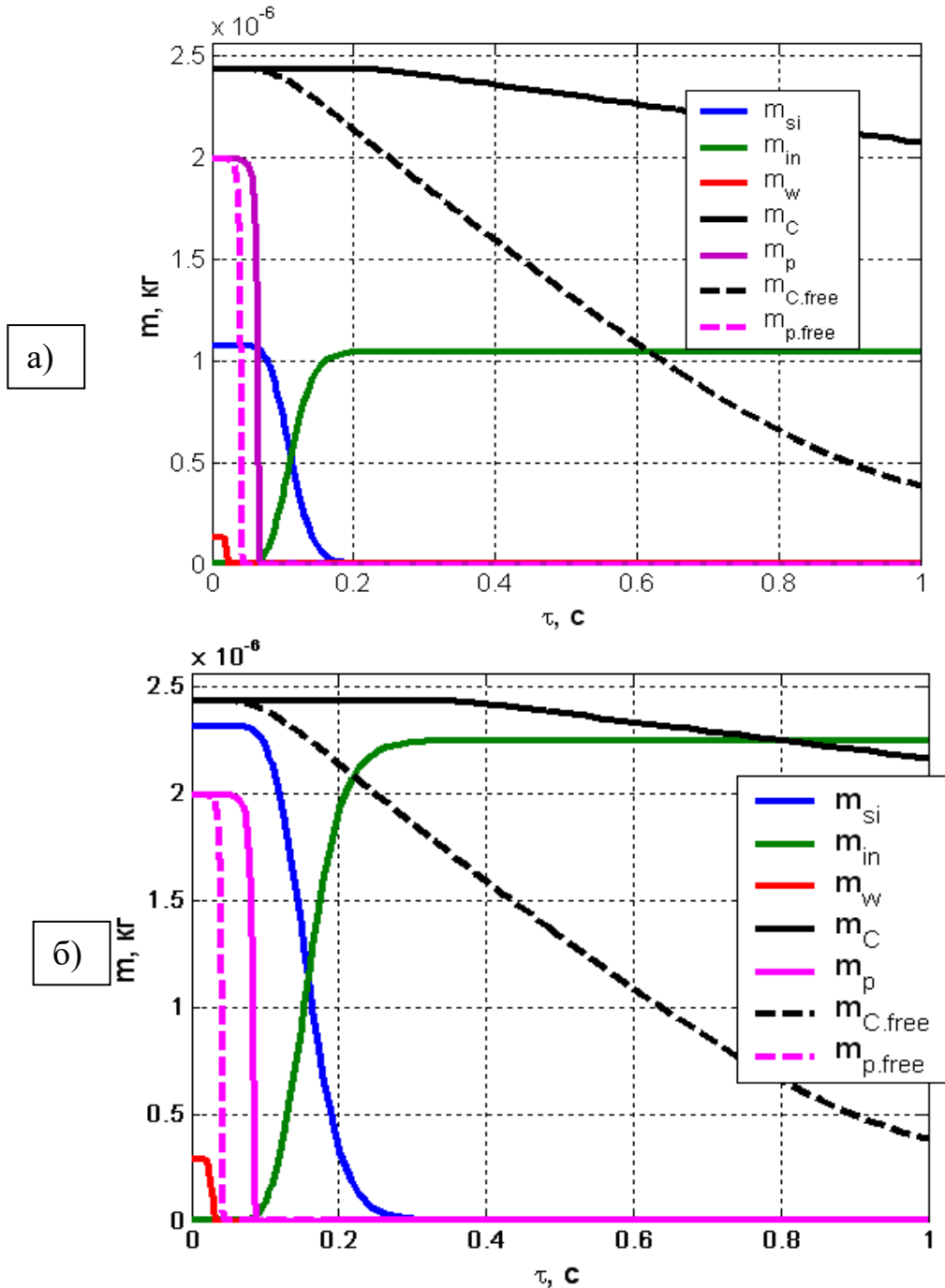


Рис. 4.11 – Графіки залежності мас конденсованих компонент системи від часу за $t_{f \max} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Товщина захисного шару гелевого покриття а) $h_{pr} = 5 \text{ }\mu\text{м}$; б) $h_{pr} = 10 \text{ }\mu\text{м}$

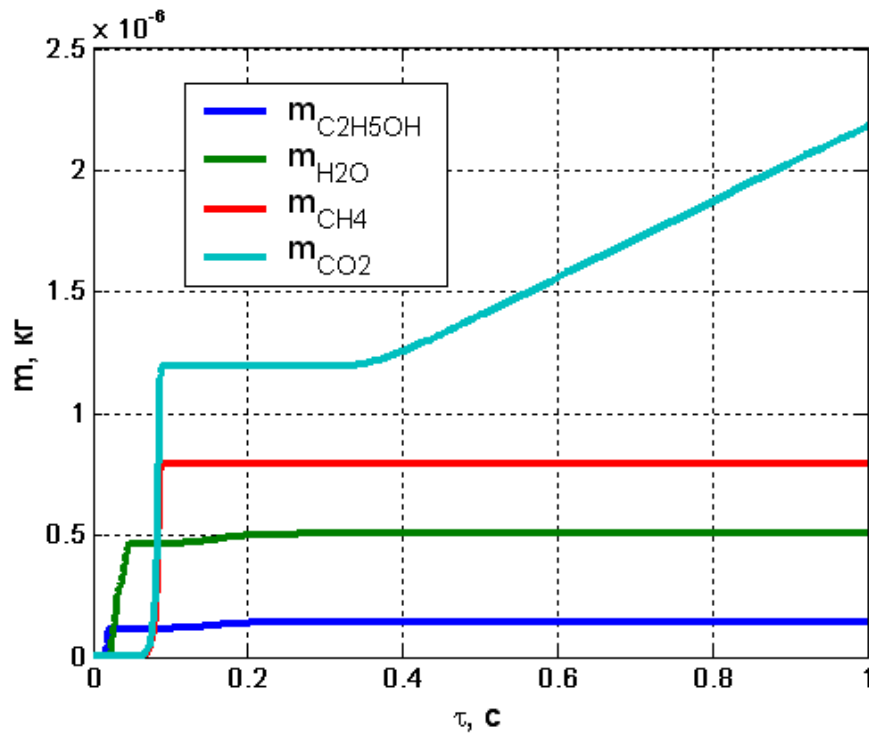


Рис. 4.12 – Графіки залежності загальних мас газів, що виділяються в процесі нагрівання системи, від часу за $t_{f \max} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, константи часу $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2}$ с. Товщина захисного шару гелевого покриття $h_{pr} = 10$ мкм

Збільшення товщини призвело до подовження часу повної газифікації з 0,16 с до 0,30 с та зростання обсягу газів. Основними причинами змін, що викликані зростанням товщини покриття, є відповідне зростання теплоємності та масоємкості системи.

4.3 Висновок за розділом 4

Розроблено математичну модель процесу нагрівання системи «целюлозовмісне волокно – гелеве покриття» і комп'ютерну програму, що реалізує дану модель, які можуть застосовуватися в якості інструмента для одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи із рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу. Досліджене уповільнення процесів деструкції захищених волокон у порівнянні з незахищеними, без сумніву, приведе до відповідних процесів у тканині, базовими елементами якої є такі волокна. Це надає

можливість підбору захисних покриттів із заданими властивостями для текстильних матеріалів різного функціонального призначення.

Розроблену математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини та відповідне програмне забезпечення доцільно використовувати для оціночного порівняльного аналізу зразків текстильних матеріалів, що передбачається використовувати в якості протипожежних завіс, покривал, для створення захисного одягу.

РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ДИМОУТВОРЕННЯ ПІД ЧАС ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ОБРОБЛЕНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Як відомо, ефективність вогнезахисту текстильних матеріалів визначається такими характеристиками як швидкість термоокислювальної деструкції матеріалу тканини, динаміка виділення горючих газів, швидкість процесу окиснення вуглецевого залишку, кількість теплоти, що виділяється під час нагрівання. Саме ці визначальні фактори дозволяють проводити оцінку ефективності вогнезахисту.

Для обґрунтування вибору та оптимальних умов застосування засобу вогнезахисту тканин необхідно встановити основні загальні закономірності взаємодії розроблених покриттів із матеріалом тканини. Для цього, насамперед, необхідно дослідити як комплексні покриття впливають на механізм і кінетику термоокислювальної деструкції текстильного матеріалу.

5.1 Дослідження процесів газоутворення під час термодеструкції експериментальних зразків текстильних матеріалів

Аналіз динаміки розвитку пожежі в огороженні [19, 26] свідчить, що текстильні матеріали є небезпечними на ранній стадії розвитку, насамперед, через утворення токсичних газоподібних продуктів термоокислювального розкладання і горіння, а також через високу димоутворювальну здатність. Дим, який утворюється під час горіння текстильних матеріалів, складається в основному із мікрокрапель смолистих речовин і часток вуглецю розміром 0,1–10 мкм. Тому для підвищення рівня пожежної безпеки текстильних матеріалів необхідно, крім зниження займистості матеріалу і швидкості поширення горіння, зменшувати кількість газоподібних продуктів розкладання [22, 23, 25].

Найбільш значущим у процесі димоутворення є механізм реакцій термоокислювального розкладання, тому можливість регулювання цього процесу дає можливість розробляти матеріали зі зниженим димоутворенням. На практиці зниження димоутворення під час горіння полімерних матеріалів досягають, як правило, шляхом введення реакційноздатних добавок, що переводять реакції розкладання у бік утворення карбонізованого залишку та збагачення піролізу продуктами, які можуть переривати газополуменеві реакції утворення вуглецю [20]. Найбільш поширеними добавками, що сповільнюють горіння твердих горючих матеріалів органічного походження, є антипірени на основі галоген-, фосфор-, бор- і азотовмісних сполук; оксиди, солі й комплексні сполуки різних металів [17, 18]. Проте такі сполуки не утримуються довгий час у текстильних матеріалах, відбувається їх активне висолювання та вимивання. Тому в роботі досліджували процеси газоутворення під час термодеструкції експериментальних зразків, оброблених комплексним покриттям на основі кремнеземистий гель – антипірен.

Дослідження процесів газоутворення під час термодеструкції проводили на зразках Б2 (бавовна з 20 % поліестеру), використовуючи лабораторну установку, наведену на рис. 5.1. Установка складається з робочої камери розмірами 100x100x50 см, в якій встановлена електрична плитка з термопарою. Швидкість підйому температури електроплитки – 10 °C/хв. У верхній частині камери знаходяться датчики для визначення температури газового середовища, летких компонентів термоокислювального розкладання зразків і диму [35]. Для усереднення газового середовища на бічній панелі камери передбачений вентилятор. Робота датчиків камери фіксується за допомогою спеціальної програми ITMLab. Температуру поверхні зразка вимірювали лазерним пірометром Non-contact High Temperature Infrared Thermometer HT-6889. Крім того, в камері були закріплені газоаналізатори Dräger 5000 і Dräger 5600, призначені для визначення концентрації в газовому середовищі SO₂, NH₃ і CO.



Рис. 5.1 – Лабораторна установка для визначення димо- та газоутворення під час нагрівання зразків текстильних матеріалів

Для досліджень використовували непросочені зразки тканини і зразки, оброблені бінарним покриттям на основі золю ЕТС-32 і розчинів діамоній гідрофосфату 15 і 20 %-ї концентрації.

На рисунку 5.2 наведено криві зміни температури зразків, які нагріваються на електроплитці. Криві мають подібну форму, що говорить про те, що зразки нагріваються приблизно з однаковою швидкістю. Однак абсолютні значення температури нагрівання зразків відрізняються і залежать від концентрації розчину ДАГФ, нанесеного на просочені зольом зразки: за її збільшення температура знижується приблизно на 150 °С, у порівнянні з непросоченим зразком, і на 50 °С, у порівнянні зі зразком, просоченим 15 %-м розчином ДАГФ .

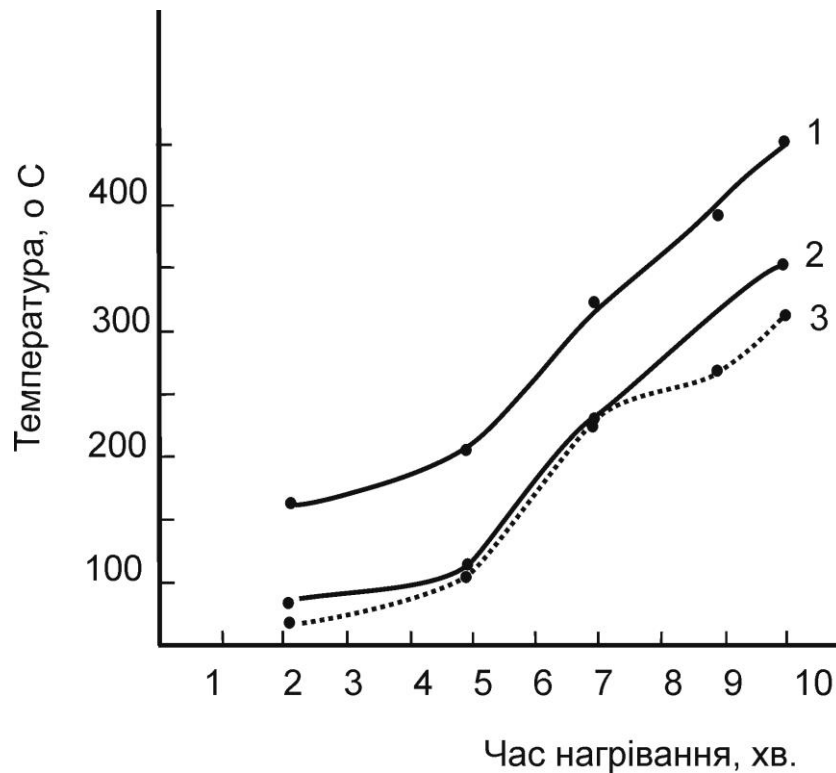


Рис. 5.2 – Температура нагрівання зразків бавовни Б2 під час випробувань:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений золевм ЕТС-32 з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений золевм ЕТС-32 з 20 % ДАГФ

У процесі нагрівання тканини за температур вище 100 °С починається виділення діоксиду сульфуру. Наявність цього газу у складі продуктів піролізу, ймовірно, пояснюється тим, що сульфур наявний у складі барвника тканини (моноссульфопохідні анілінового барвника). На рис. 5.3 наведено залежності зміни концентрації SO_2 від температури нагрівання зразків.

Діоксид сульфуру з непросоченого зразка виділявся лавиноподібно, що свідчить про активний піроліз тканини. Нанесення захисного покриття значно знижує виділення SO_2 , як видно з рис. 5.3, що свідчить про уповільнення процесу піролізу. Криві просочених зразків практично накладаються одна на одну. Виділення діоксиду сульфуру лімітується

швидкістю дифузії газів через шар покриття, тому активізація цього процесу спостерігається тільки за температур вище 250 °С.

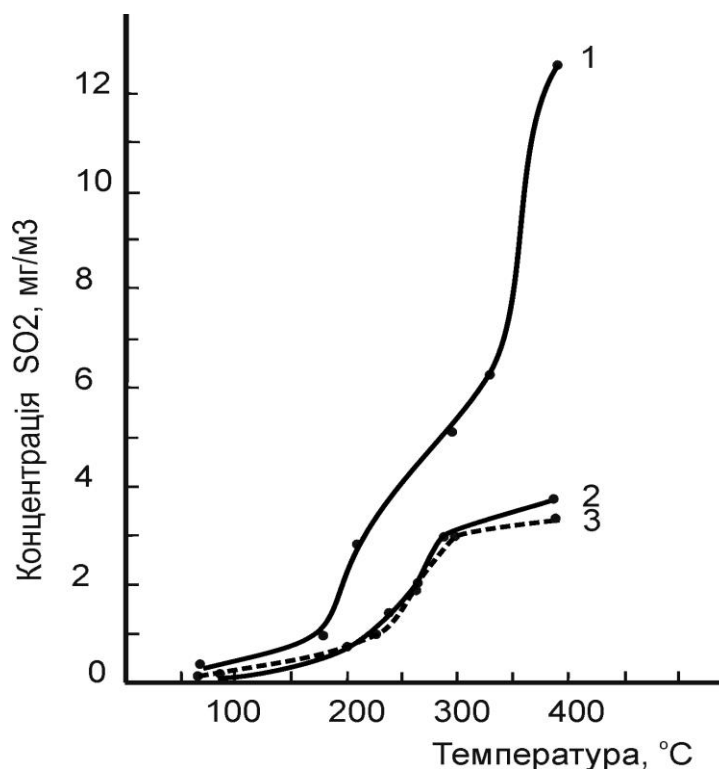


Рис. 5.3 – Зміна концентрації SO₂ в об'ємі камери під час випробувань зразків бавовни Б2:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений золем ЕТС-32 з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений золем ЕТС-32 з 20 % ДАГФ

На рис. 5.4 наведено криві зміни концентрації СО в газовому середовищі установки. З графіка видно, що різке виділення оксиду вуглецю спостерігається за температур вище 170 °С. При цьому непросочений зразок виділяє СО майже в 2 рази більше, ніж просочені зразки за температур нижче 200 °С. За більш високих температур (> 250 °С) спостерігається зниження виділення СО у зразку, просоченому 20 %-м розчином ДАГФ.

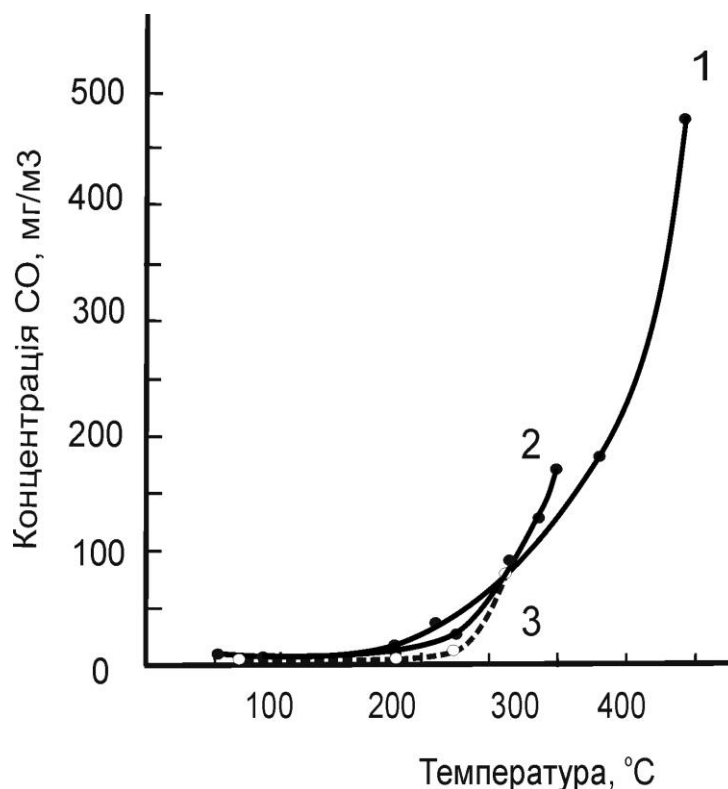


Рис. 5.4 – Зміна концентрації СО в об'ємі камери під час випробувань зразків бавовни Б2:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений золем ЕТС-32 з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений золем ЕТС-32 з 20 % ДАГФ

Криві виділення аміаку в газове середовище мають дещо іншу форму (рис. 5.5). За температури 200–220 °С на кривих зміни концентрації NH_3 є перегин, що свідчить про зменшення виділення аміаку зі зразків. Зниження концентрації аміаку, ймовірно, пояснюється розведенням газу в інших газоподібних продуктах піролізу. Аміак із тканин виділяється активно, тому його кількість при повному піролізі непросоченої тканини перевищує верхню межу вимірювання газоаналізатора (рис. 5.5, крива 1).

Активне виділення аміаку із просочених зразків пояснюється використанням в якості антипірену компонента $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, який легко розкладається, виділяючи аміак із ендотермічним ефектом, що узгоджується з результатами вимірювання температури зразків під час експерименту (рис. 5.2).

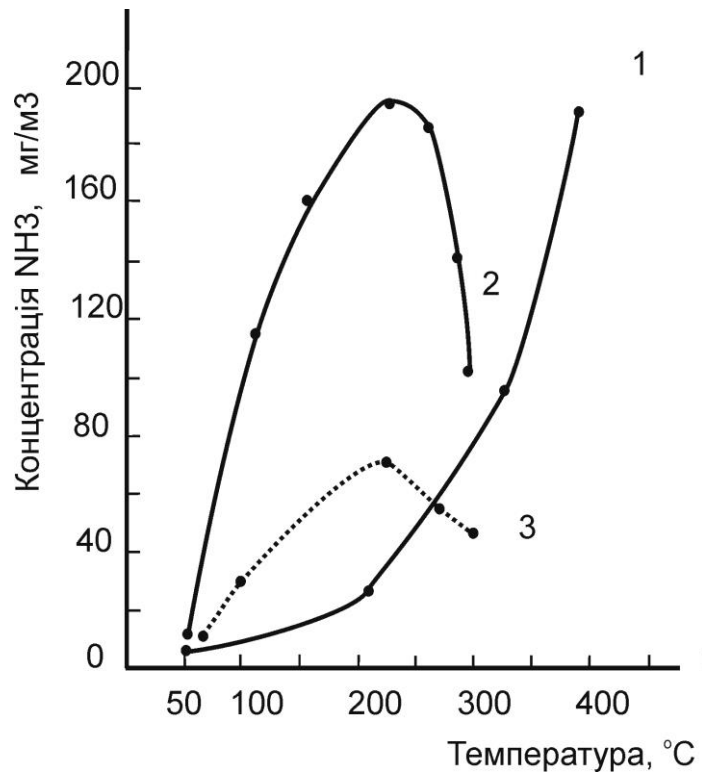


Рис. 5.5 – Зміна концентрації аміаку в об'ємі камери під час випробувань зразків бавовни Б2:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений золем ЕТС-32 з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений золем ЕТС-32 з 20 % ДАГФ

Додатковий внесок у концентрацію аміаку робить розкладання синтетичного поліестерового волокна тканини, що містить аміногрупи у структурі полімеру. З огляду на те, що волокна тканини захищені покриттям, виділення аміногруп зі структури тканини є ускладненим і тим слабкішим, чим надійніше захищено волокно (рис. 5.5, крива 3).

У ході проведення випробувань (нагрівання до 400 °C протягом 10 хв.) непросочені зразки згоряли повністю, з високим «видимим» задимленням робочої камери установки. Густина задимлення під час випробування непросоченого зразка склала 5,38 г/м³. У разі введення ДАГФ у вигляді 15 %-го розчину густина задимлення знижувалася до 2,2 г/м³; за підвищення концентрації розчину ДАГФ до 20 % густина задимлення знижувалася до 1,78 г/м³.

Зразки, просочені золев етилсилікату ЕТС-32 з нанесенням розчину ДАГФ методом розпилення, під час нагрівання до 400 °С обвуглювалися, проте не втрачали еластичності й навіть характеризувалися залишковою міцністю (рис. 5.6).

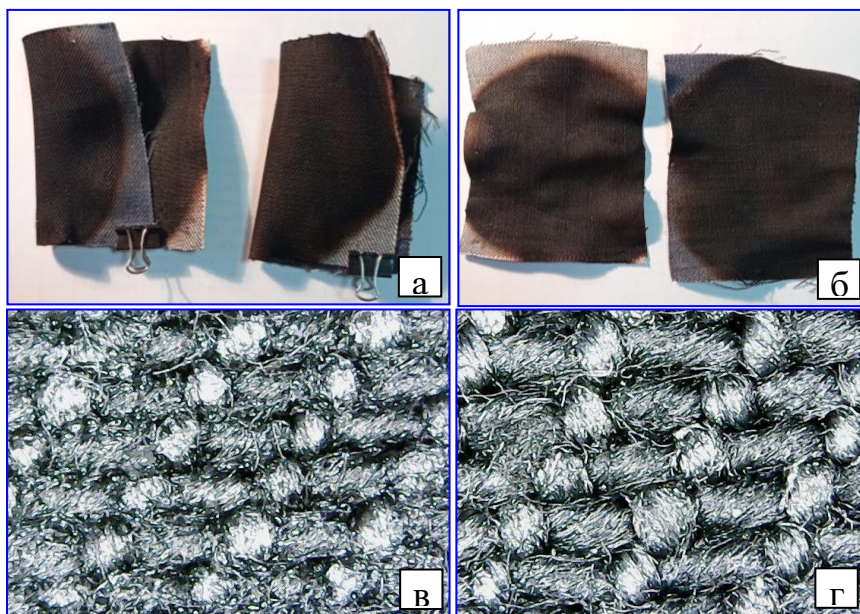


Рис. 5.6 – Зовнішній вигляд та мікроструктура просочених зразків після випробувань на димоутворення:

- а, б – зовнішній вигляд після декількох згортань;
- в – зразок, просочений золев ЕТС-32 з 15 % ДАГФ;
- г – зразок, просочений золев ЕТС-32 з 20 % ДАГФ

Вивчення структури просочених зразків після випробувань показало, що структура зразків не зруйнована, щільна. Тканини на дотик є м'якими, легко згинаються, покриття не відшаровується. Зразки характеризуються залишковою міцністю. Розшарування покриттів не спостерігається. Під мікроскопом видно однорідну структуру зразка з добавкою 20 %-го ДАГФ (рис. 5.6, г).

Таким чином, встановлено, що застосування комплексних вогнезахисних покриттів на основі кремнеземистий гель – антипірен зменшує процес димоутворення під час термічного впливу на оброблені

зразки тканин. Це дозволяє пропонувати розроблені композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів, що використовуються на об'єктах з масовим перебуванням людей. Вважаємо доцільним використовувати захисні покриття на основі комбінованих композицій кремнійорганічного гелю на основі технічних етилсилікатів ЕТС-32 або ЕТС-40 з нанесенням розчину антипірену ДАГФ методом розпилення для просочення текстильних матеріалів.

5.2. Механізм закріплення захисного покриття на волокнах тканини

Проведені експериментальні дослідження (див. розділи 2 та 3) дозволяють запропонувати використовувати як прекурсори вогнезахисних гелевих покриттів по текстильних матеріалах гідролізати хімічно чистих кремнійорганічних сполук (метилтриетоксисилану, тетраетоксисилану) та продуктів технічного рівня чистоти (етилсилікати марок 32 та 40).

Вивчення процесів, що відбуваються у кремнійорганічних золях під час дозрівання в індукційному періоді й взаємодії з волокном текстильного матеріалу, дозволяє констатувати наступні результати:

1. Гелеве кремнеземисте покриття не руйнується і міцно тримається на нитках тканини.

Елементарна ланка макромолекули целюлози знаходиться в конформації крісла з екваторіально розташованими групами $-OH$ і $-CH_2OH$. Целюлоза є достатньо інертною речовиною, проте її гідроксильні групи здатні утворювати водневі зв'язки з воднем, який ковалентно пов'язаний з іншим гетероатомом, наприклад, з киснем силанольних груп, які у великій кількості є на поверхні глобул полікремнієвої кислоти, що підтверджено інфрачервоною спектроскопією (див. розділ 2.3).

Полікремнієва кислота – полімер із силоксановою структурою, яка залежить від умов його отримання і кінетичних параметрів проведення реакцій гідролізу та поліконденсації, не розчиняється у воді й кислотах. У

разі просочування тканини зоєм SiO_2 (зоєм полікремнієвої кислоти) відбувається асоціація груп $\equiv\text{SiOH}$ гелю і $-\text{CH}_2\text{OH}$ целюлози з утворенням водневого зв'язку (рис. 5.7). Під час нагрівання відбувається конденсація цих компонентів з утворенням ковалентного зв'язку і виділенням молекули води.

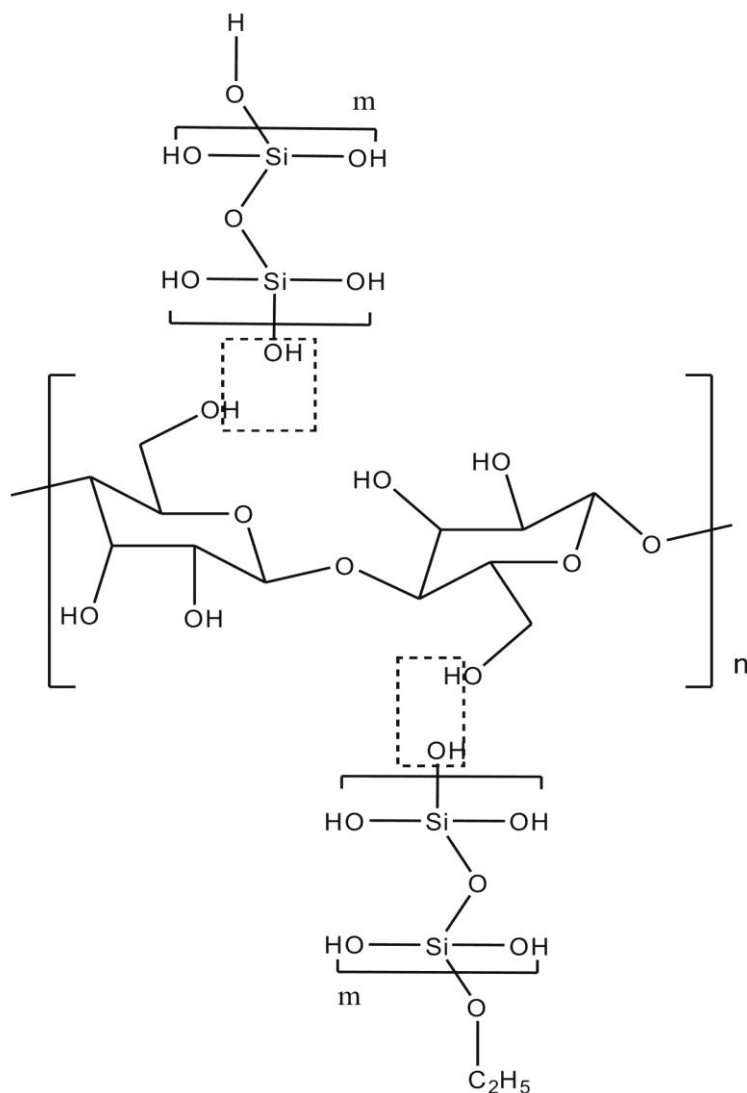


Рис. 5.7 – Схема утворення ковалентного зв'язку між волокном целюлози і кремнеземистим гелевим покриттям

Таким чином, утворення ковалентних зв'язків між силанольними групами гелевого покриття і гідроксильними групами целюлози забезпечує міцне зшивання покриття з волокнами і нитками тканини.

2. Покриття є стійким до дії води й агресивних середовищ.

Утворення ковалентного зв'язку між кремнеземистим гелем і целюлозним волокном, а також наявність на поверхні гелю етоксильних груп, пояснює гідрофобність покриття, а також його стійкість до дії водних нейтральних і агресивних розчинів.

3. Еластичність захисних покриттів залежить від однорідності структури гелю, що, у свою чергу, визначається співвідношенням швидкостей гідролізу і полімеризації золю.

Під час просочення зразків текстильних матеріалів кремнеземистим золем відбувається покриття кожного волокна ниток тканини тонким шаром гелю, що утворюється з часом внаслідок процесу полімеризації. Це підтверджується мікроскопічним методом аналізу. На мікрофотографіях видно тільки неоднорідне покриття, а тонке однорідне покриття не видно взагалі. Чим тоншим є покриття, тим воно є більш еластичним. Отримання тонкого покриття по волокнах ниток тканини однакової товщини можливе за умови, що шари золю не злипаються між собою. Це можливо за наявності гідрофобних груп на поверхні гелевого покриття, наприклад, етоксильних груп. Крім того, необхідно, щоб поверхня гелевого покриття мала мінімальну кількість активних центрів, а це обумовлено кінетичними параметрами проведення гідролізу кремнійорганічного компонента, що також впливає на ступінь однорідності гелевого покриття. Отже, для отримання однорідного за структурою гелю, необхідно корегувати співвідношення швидкостей гідролізу і полімеризації золю в індукційному періоді, що обумовлює ефективність застосування таких покриттів для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів.

Залежно від вихідної кремнійорганічної сировини необхідно оптимізувати температурний режим проведення гідролізу, рН середовища, ступінь розбавлення золю для досягнення необхідної плинності, вид розчинника, умови сушіння просочених зразків, що сукупно впливає на вогнезахисні властивості гелевих покриттів.

Так, якщо в якості вихідної кремнійорганічної сировини обирати технічні етилсилікати, які мають дещо вищу в'язкість, ніж метилтриетоксисилан або тетраетоксисилан, то необхідно підвищувати плинність золів шляхом розбавлення водою або спиртом. Порівнюючи результати, отримані для покриттів методом кислотно-основного гідролізу ТЕОС і етилсилікату, стає очевидною перспективність використання в якості розчинника етанолу – речовини, яка значно знижує поверхневий натяг золю і сприяє отриманню на поверхні целюлозного волокна тонкого покриття.

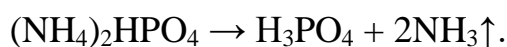
Показано, що співвідношення вода/ТЕОС впливають на склад олігомерів, які утворюються у процесі гідролізу і поліконденсації ТЕОС. Якщо співвідношення менше стехіометричної норми (вода знаходиться у нестачі) – частина етоксильних груп залишиться негідролізованою й у складі гелевого покриття будуть наявні поліетоксисилоксани, які прагнуть до поліконденсації з утворенням сітчастих полімерів. Якщо співвідношення компонентів буде значно вище стехіометричної норми (вода знаходиться у надлишку), в золі буде створюватися сприятлива ситуація до активізації поліконденсації полікремнієвої кислоти з утворенням клатратів. Отже, потрібно оптимізувати не тільки кількість органічного розчинника в золі, але і вміст ТЕОС (ЕТС) і води у вихідному гідролізаті.

Однак, оскільки елементарне целюлозне волокно являє собою пучок лінійних полімерів, подекуди зшитих ефірними мітками, воно може набухати в середовищі розчинника. Тому необхідно обґрунтувати оптимальну кількість розчинника в системі «етилсилікат–вода» з урахуванням тієї кількості спирту, що виділяється у процесі гідролізу кремнійорганічної сировини.

4. Шар гелевого покриття підвищує вогнестійкість (час початку зуглювання і час повного прогорання) і знижує площу термічного

пошкодження текстильних матеріалів, а нанесення антипіренів підсилює вогнезахисний ефект кремнеземистих покриттів.

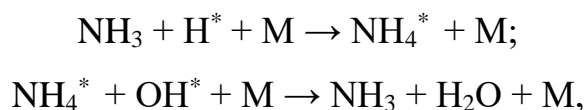
Ефективність вогнезахисту текстильних матеріалів визначається рівнем вогнезахисної здатності комплексного покриття й обумовлюється декількома факторами, а саме: фізико-хімічними перетвореннями компонентів покриття під впливом температури з поглинанням теплоти і утворенням негорючих газів (випаровування води, розчинника, розкладання гелевої складової, ДАГФ), зміною характеру процесів термічного розкладання матеріалу волокна у напрямку утворення вуглецевого залишку, уповільненням процесів окиснювання в газовій і конденсованій фазах. Так, за підвищення температури до 150–170 °С, крім випаровування етанолу, вільної і зв'язаної води із шару гелевого покриття, за наявності молекул ДАГФ відбувається ендотермічна реакція розкладання:



У ряді робіт [32, 49] відзначається, що ортофосфорна кислота і продукти її перетворення, що утворюються в результаті розкладання, справляють каталітичний вплив на процеси термодеструкції целюлозовмісних матеріалів, полегшуються піролітичні реакції дегідрування й дегідратації, які можуть привести до вторинних реакцій структурування [33]. До таких процесів структурування можна віднести реакції дегідроконденсації, циклізації, рекомбінації та структурування продуктів розкладання [24] в конденсованій фазі волокна. Ці реакції звичайно сприяють процесам карбонізації.

Молекули аміаку, потрапляючи в середовище, що містить газоподібні продукти піролізу волокна, взаємодіють з активними центрами, які, у свою чергу, виступають каталізаторами газофазних реакцій окиснення. При цьому відбувається активне гальмування

ланцюгових реакцій за рахунок обриву ланцюгів, що унеможлиблює виникнення стадії полуменевого горіння [37]:



де H^* , OH^* , NH_4^* – активні центри ланцюгових реакцій, що відбуваються у газовій фазі;

M – будь-яка валентнонасичена молекула, яка виступає акцептором надлишкової енергії активних центрів.

Отже, застосування ДАГФ у складі комплексного покриття підвищує інтенсивність і глибину процесів карбонізації матеріалу волокна та знижує швидкість окислення газоподібних продуктів розкладання. Такий висновок підтверджується результатами досліджень, наведеними в розділі 3.4. Так, вогневі випробування зразків бавовни, оброблених комплексним покриттям, показали, що займання або тління матеріалу за умови дії відкритого полум'я не відбувалося. Спостерігалось лише звуглювання матеріалу без втрати еластичності зразків.

Крім того, можна зробити припущення, що продукти розкладання ДАГФ вступають у донорно-акцепторну взаємодію з активними центрами на поверхні гелевого покриття. Саме утворення ковалентного зв'язку антипірену з гелевим покриттям зумовлює стійкість такої композиції, а отже, і підвищення вогнезахисної дії комбінованих покриттів за рахунок зниження ефекту «висолювання» матеріалу, що захищається.

5. Шари бінарного комплексного покриття (гель SiO_2 – антипірен), не залежно від черговості, потрібно наносити на попередньо висушену поверхню.

Дослідження, наведені в розділі 3.3, показали, що нанесення водного розчину ДАГФ на поверхню тканини практично не змінює її вогнестійкості, однак помітно підвищує жорсткість тканини. З огляду на

те, що діамоній гідрофосфат має дві функціональні групи, здатні реагувати з гідроксильними групами целюлози, можна припустити, що він забезпечує зшивання окремих ланцюгів целюлози за схемою, наведеною на рис. 5.8.

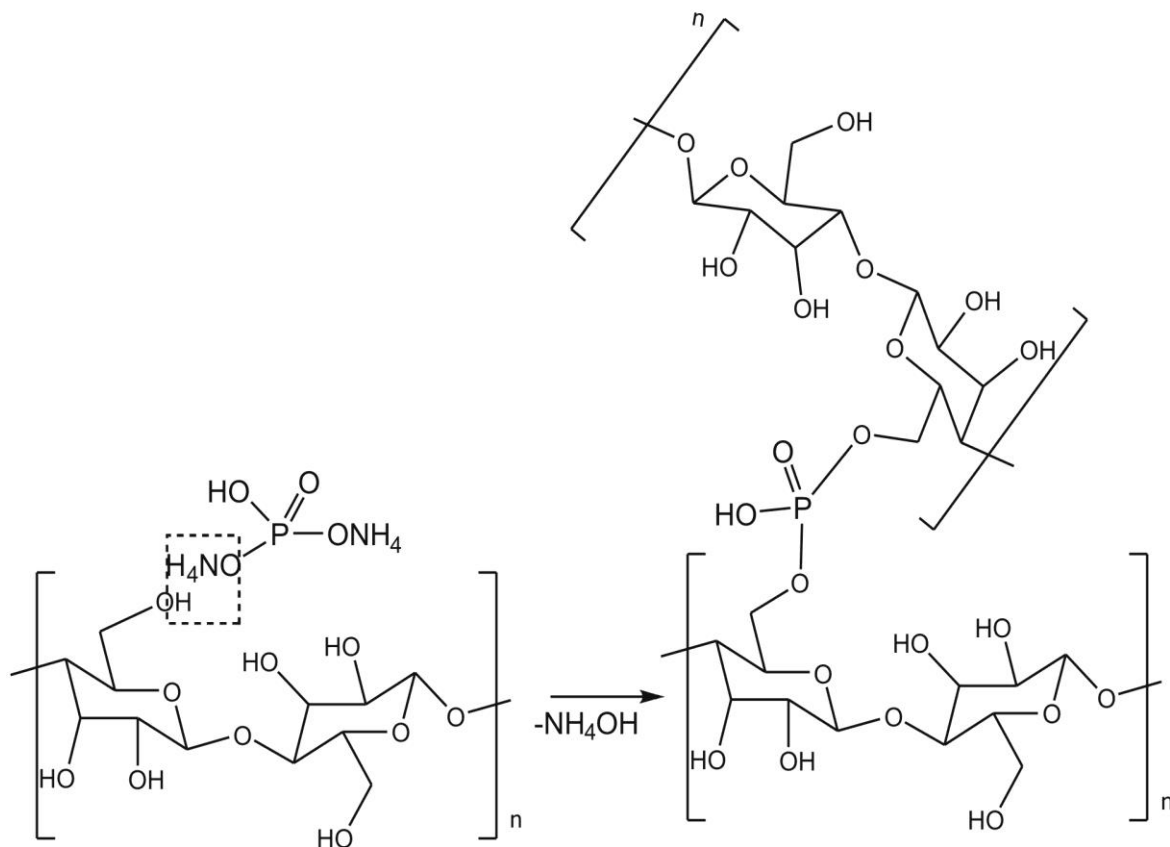
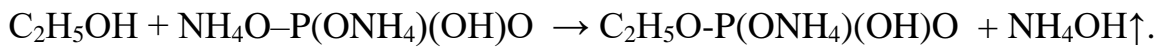


Рис. 5.8 – Схема підвищення жорсткості тканини, просоченої водним розчином діамоній гідрофосфату

При цьому, залежно від концентрації антипірену, помітно знижується еластичність просоченої тканини. Втрата еластичності пов'язана з утворенням жорсткого каркаса прошитих целюлозних волокон.

Для забезпечення більш якісного просочення водним розчином антипірену в нього додавали етанол. При цьому зразки просоченої тканини ставали м'якшими, ймовірно, за рахунок протікання конкуруючих реакцій ДАГФ із гідроксильними групами целюлози і молекулами етанолу за реакцією:



Однак у результаті протікання цих двох реакцій ДАГФ втрачає дві амонійні групи (рис. 5.8) і вже справляє лише захисну дію на тканину (без локального охолодження) під час випробувань на вогнестійкість, тому величина часу початку зуглювання зразків практично не змінювалася (рис. 3.29).

Така ж сама ситуація реалізується у випадку нанесення розчину антипірену методом просочення на вологу поверхню кремнійорганічного гелю на поверхні зразка текстильного матеріалу (метод ЗВАП) (рис. 5.9).

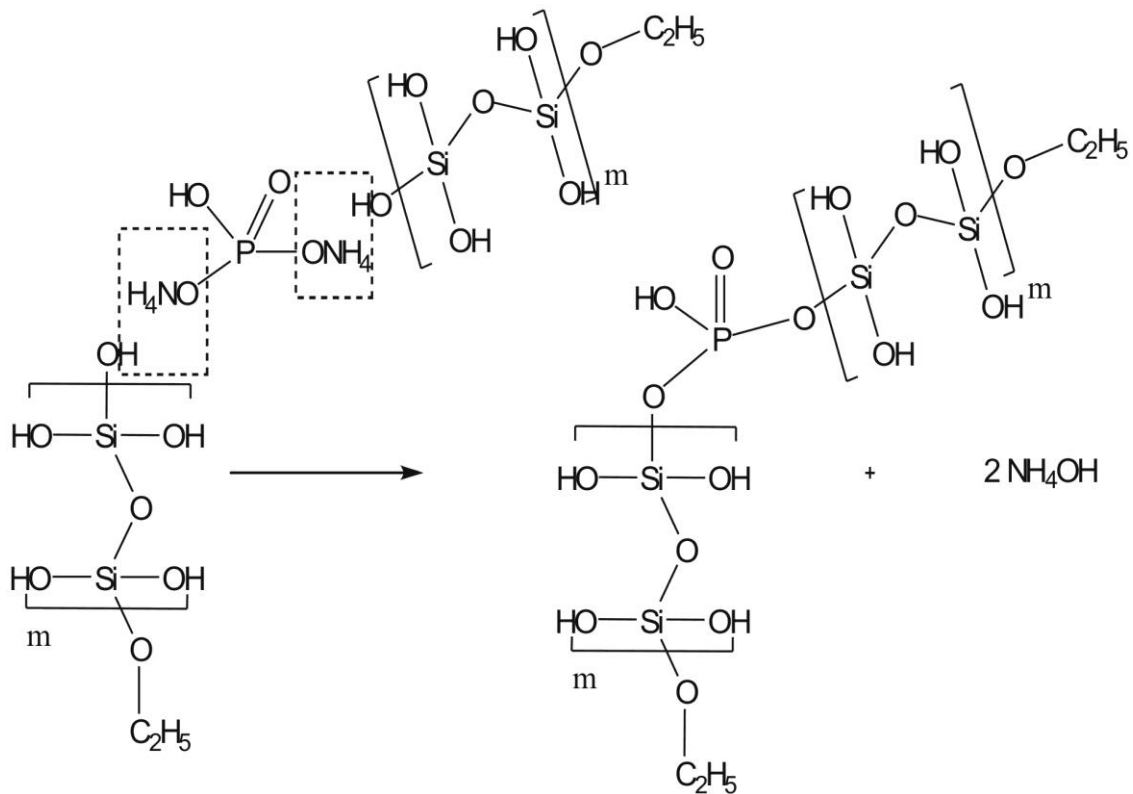


Рис. 5.9 – Схема взаємодії гелевого вологого покриття з розчином діамоній гідрофосфату за методом ЗВАП

Згідно з наведеною схемою реакції можна припустити, що волокна целюлози, покриті шаром кремнеземистого гелю, також можуть злипатися в результаті утворення силікофосфатних зв'язків. При цьому на поверхні

тканини утворюється неоднорідний за фазовим складом і товщиною шар покриття, який різко погіршує зовнішній вигляд тканини (див. рис. 3.31). Стає очевидним вплив кількості розчину антипірену на ступінь зшивання шарів гелевого покриття.

Картина змінюється, якщо закріпити на поверхні целюлозного волокна гелеве покриття термообробкою за температури 60–80 °С, а антипірен наносити розпилюванням: площа глибокого пошкодження тканини під час випробувань помітно знижується (рис.3.35), й еластичність покриття підвищується, тому просочені зразки тканини залишаються м'якими, легко згинаються, наліт на поверхні не утворюється (див. розділ 3.3, табл.3.10 та рис.3.36).

Швидке висушування гелевого покриття сприяє видаленню адсорбованої води на поверхні вологого гелю (рис. 5.10) і сповільнює реакцію між розчином антипірену і гелем (метод ЗСАР).

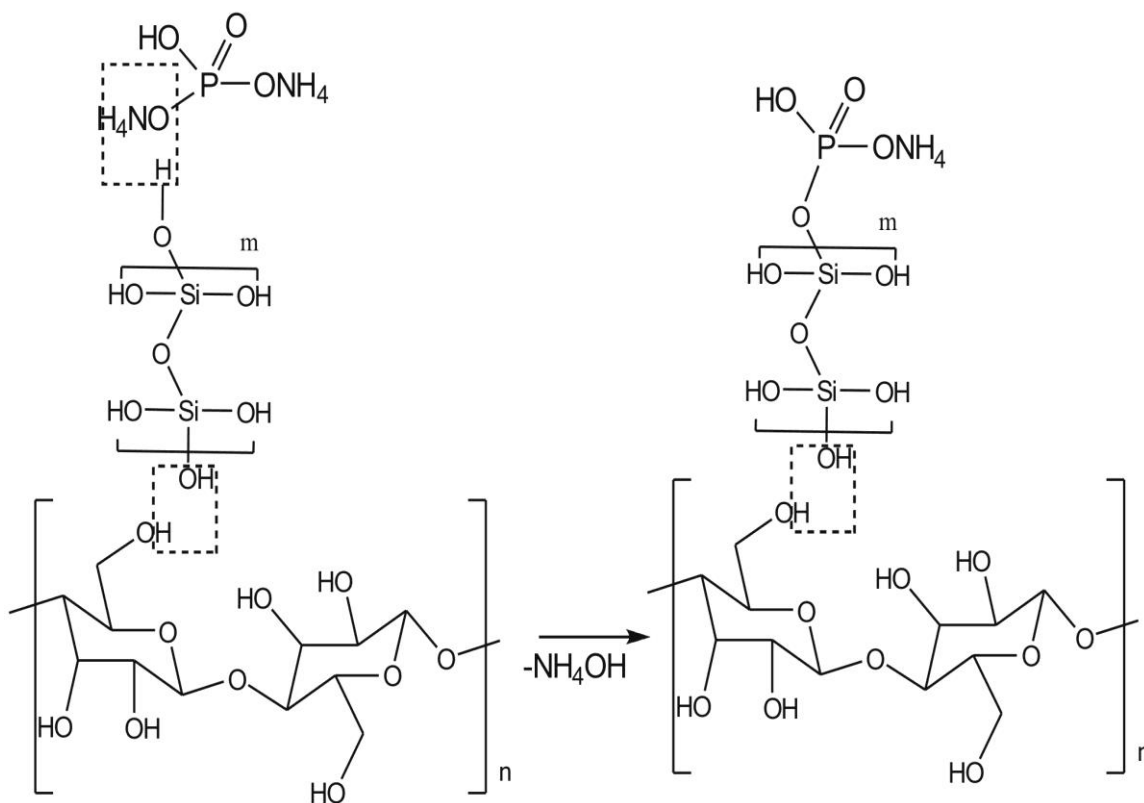


Рис. 5.10 – Схема утворення бінарного покриття по поверхні целюлозного волокна за методом нанесення ЗСАР

Вогнестійкість збільшується за підвищення концентрації антипірену на 30 % при концентрації розчину ДАГФ 20 %, і на 60 % – при концентрації розчину ДАГФ 30 %. Саме метод ЗСАП (нанесення на висушений шар гелю розчину антипірену методом просочування) забезпечує таке підвищення вогнестійкості.

Однак не менш важливою є площа пошкодження тканини. Як видно з рис. 3.35, найменшу площу пошкодження тканини під час випробувань було одержано у випадку використання методу ЗСАР: на висушену поверхню тканини, просоченої золем, наносили антипірен розпиленням, тобто кількість антипірену зменшували в декілька разів. Можна зробити висновок, що малий вміст антипірену реалізує механізм дії поверхнево-активної речовини (ПАР), тобто кількості антипірену в інтервалі 0,01-0,1 мас. % цілком достатньо для посилення вогнезахисної дії бінарного покриття. При цьому просочені тканини не набувають жорсткості й не втрачають свого зовнішнього вигляду.

б. Застосування комплексного покриття дозволяє знизити кількість токсичних продуктів піролізу, що утворюються внаслідок термічного розкладання оброблених зразків текстильного матеріалу.

Наявність у складі комплексного покриття антипірену зумовлює зміну характеру процесів термічного розкладання матеріалу волокна у напрямку утворення вуглецевого залишку й уповільнення процесів окиснювання в газовій і конденсованій фазах. Таким чином, концентрація «видимого диму», що зумовлена переходом у газову фазу смолистих продуктів піролізу і сажі, зменшується.

Пояснення причини отримання кожного експериментального результату дає можливість зробити узагальнюючі висновки, які є теоретичною основою створення еластичних комплексних кремнеземистих вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Висновки

Підвищення пожежної безпеки текстильних матеріалів досягається за рахунок зниження їх горючості й коефіцієнта димоутворення. Це досягається створенням на поверхні волокон теплоізоляційних перешкод, які дозволяють сповільнити процес прогрівання волокна, перешкоджають його термічному розкладанню, займанню, горінню і поширенню полум'я.

Це досягається шляхом розроблення і створення нових високоефективних, економічних композиційних покриттів на основі кремнеземистих гелів і антипіренів. Встановлено, що причиною закріплення гелевого покриття на целюлозному волокні є утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлози та антипірену. Показано принципову важливість проміжного підсушування шарів покриття для запобігання зшиванню містковими зв'язками волокон, покритих гелевим покриттям.

РОЗДІЛ 6 ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ І ВИДАЧА РЕКОМЕНДАЦІЙ

Створення ефективних вогнезахисних композицій для зниження горючості й димоутворювальної здатності текстильних матеріалів є складним комплексним завданням. При його вирішенні необхідно враховувати не тільки ефективність кремнеземистих гелів і антипіренів, досягнення заданого рівня пожежної безпеки матеріалів, але і вплив усіх використовуваних речовин на технологічні та експлуатаційні властивості матеріалів, дотримання санітарно-гігієнічних вимог, доступність і вартість компонентів.

Беручи до уваги, що процес отримання золю є екзотермічним, необхідно враховувати, що за збільшення об'єму реакційної суміші загальна температура буде підвищуватися і тим швидше, чим вище температура навколишнього повітря. Тому необхідно розробити технологічні рекомендації для отримання золю стабільного складу і однорідності у різних тепло-вологісних умовах. З цією метою встановлюються контрольні параметри, за яких проводяться окремі стадії процесу отримання золю й операції, пов'язані з просочуванням зразків тканин.

6.1 Технологічний контроль отримання просочувальної композиції E32D20P

На першому етапі отримували золі різного об'єму (100 мл, 500 мл, 1 л, 3 л) в умовах хімічної лабораторії НУЦЗУ і фіксували зміну температури системи в ході протікання реакції гідролізу етилсилікату залежно від об'єму золю. Встановлено, що помітне підвищення температури гідролізату фіксується за умови збільшення об'єму реакційної суміші до 3 л. Так, якщо в об'ємі 100 мл температура піднімається до 40-41 °С, то в об'ємі 3 л вона зростає до 55-60 °С. При цьому

спостерігається активне випаровування етанолу з відкритої поверхні гідролізату, що призводить до утворення мікрооб'ємів з різною густиною та різним співвідношенням спирту, кислоти, води й етилсилікату та, як наслідок, до утворення різних продуктів гідролізу і поліконденсації – з різною молекулярною масою і просторовою будовою. Використання такого неоднорідного золю приводить до отримання неякісного просочення тканини, що відразу знижує їх еластичність і ступінь вогнезахисту. Таким чином, необхідно знижувати температуру гідролізу до ~ 40 °С. Раніше вказувалося (див. розділ 2), що для зниження теплового ефекту гідролізу використовується стадія попереднього охолодження вихідних компонентів (до 5–10 °С). Це можливо, якщо вихідні компоненти зберігаються в холодильнику. У разі великих обсягів виробництва золів більш раціональним є використання водяного охолодження реактора, в якому відбувається гідроліз. Найбільш зручно використовувати змієвиковий теплообмінник (змійовик) у вигляді металевої або скляної трубки, яка обвиває зовнішню поверхню ємності (реактора) для гідролізу етилсилікату. Якщо обсяги для просочення потрібні невеликі (до 5 л), можна занурювати реактор в ємність із проточною холодною водопровідною водою.

Технологічна схема контролю якості отримання просочувальної композиції ETC40Д20Р

Процес отримання золю етилсилікату поділяється на кілька операцій:

1) підготовка вихідних компонентів (охолодження, зважування або об'ємне дозування); 2) змішування компонентів із розчинником; 3) гідроліз; 4) зміна рН гідролізату; 5) освітлення розчину.

У табл. 6.1 приведено технологічну схему підготовки вихідних компонентів для гідролізу. Поділ процесу на стадії значно спрощує контроль і управління процесом для отримання стабільної якості золю. Крім того, не менш важливою є можливість коригування параметрів у разі

використання іншого типу сировини (наприклад, різних марок етилсилікату, тетраетоксисилану або інших видів кремнійорганічних сполук), води різного ступеня чистоти (дистильованої, очищеної, фільтрованої, водопровідної), кислоти або лугу.

Всі напівпродукти, отримані на першій стадії, можуть зберігатися в закритих ємностях тривалий час без видимих змін властивостей, що дозволяє значно прискорити процес просочення тканин і навіть його автоматизувати.

Таблиця 6.1

Технологічні операції з підготовки вихідних компонентів до одержання просочувальних композицій для текстильних матеріалів

Операції, обладнання	Вихідні компоненти, матеріали	Контроль процесу виробництва
Стадія 1. Підготовка вихідних компонентів		
Операція 1.1. Приготування 15%-го розчину соляної кислоти (мірник, пропелерна мішалка, збірник)	Вода очищена з лінії води очищеної у кількості 80 мл, кислота соляна концентрована (35%) зі складу в кількості 60 мл. Дозувати – 14 мл розчину.	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), густина соляної кислоти (15 %) – 1072,6 кг/м ³ , час перемішування – 5 хв.
Операція 1.2. Приготування розчину лугу (мірник, пропелерна мішалка, збірник)	Вода очищена з лінії води очищеної у кількості 990 г, натрію гідроксид зі складу в кількості 10 г	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), густина розчину лугу відповідно концентрації 1 % – 1010 кг/м ³ , час перемішування – 5 хв.

Операція 1.3. Приготування робочої суміші етилсилікату (реактор, пропелерна мішалка, мірник)	Етанол зі складу в кількості 3050 мл, етилсилікат зі складу в кількості 765 мл	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), концентрація етанолу – 96 %, час перемішування – 5 хв.
Операція 1.4. Приготування суміші для гідролізу (реактор з пропелерною мішалкою, мірник)	Вода очищена з лінії води очищеної в кількості 425 г, етанол зі складу в кількості 760 мл, кислота соляна з операції 1.1 у кількості 14 мл	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), концентрація етанолу – 96 %, час перемішування – 5 хв.

Друга стадія – отримання гідролізату етилсилікату. Для контролю цієї стадії технологічного процесу вводять додаткові параметри, що дозволяють вчасно вловити відхилення від технологічного регламенту (табл. 6.2).

Принципово важливим моментом є швидкість перемішування компонентів під час гідролізу. Оскільки на першому етапі гідролізу суміш являє собою емульсію, необхідно збільшити її дисперсність для підвищення поверхні контакту двох компонентів, тому при контролі регламентується швидкість обертання пропелерної мішалки (швидкість перемішування).

Термін сушіння просочених тканин залежить від їх товщини або поверхневої щільності, тому в таблиці наведено достатньо широкий інтервал для часу сушіння.

Технологічні операції з одержання золю етилсилікату та просочення тканини

Операції, обладнання	Вихідні компоненти, матеріали	Контроль процесу виробництва
Стадія 2. Одержання золю етилсилікату		
Операція 2.1. Змішування компонентів (пропелерна мішалка або реактор з мішалкою, збірник)	Робоча суміш етилсилікату з операції 1.3, суміш для гідролізу з операції 1.4	Кількість (об'єм або вага) використовуваних компонентів, час перемішування – 20 хв., максимальна температура гідролізу – 40–49 °С, рН = 3–4, густина – 1040 кг/м ³ , швидкість перемішування – 175 об/хв.
Операція 2.2. Змішування (пропелерна мішалка або реактор з мішалкою, збірник)	Гідролізат з операції 2.1, розчин луку з операції 1.2	Кількість (об'єм або вага) використовуваних компонентів, час перемішування – 5 хв, швидкість перемішування – 175 об/хв., температура – 25-30 °С, рН = 6–7, густина – 1100 кг/м ³ , час відстоювання – 5 хв.
Стадія 3. Просочення текстильних матеріалів		
Операція 3.1. Просочення тканини (ємність, віджимні валки)	Золь з операції 2.2	Просочення – 3 хв. Після віджиму золь не повинен стікати з тканини.
Операція 3.2. Сушіння просоченої тканини	Просочені тканини з операції 3.1. (сушильний барабан або шафа)	Температура сушіння – 60–80 °С, час сушіння – залежно від типу тканини (0,5–2 год.) до постійної маси ($\pm 2\%$).

6.2 Визначення параметрів пожежонебезпеки оброблених зразків тканин за стандартними методиками

Можливість застосування розроблених комплексних покриттів для вогнезахисту текстильних матеріалів викликає необхідність визначення їхньої вогнезахисної ефективності.

Для визначення відповідності результатів експериментальних досліджень, проведених на лабораторних установках, і достовірності зроблених на їх основі висновків щодо вогнезахисної ефективності засобів захисту проводили визначення параметрів пожежної безпеки оброблених зразків текстильних матеріалів за стандартними методиками, згідно з ДСТУ 4155-2003 «Захист від пожеж. Матеріали текстильні. Метод випробовування на займистість» та ДСТУ 8829:2019 «Пожежовибухонебезпечність речовин та матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація» [262, 336].

Гібридну композицію на основі ЕТС-32 (Е32Д20Р), що під час лабораторних випробувань показала кращі вогнезахисні властивості, було використано для просочення зразків бавовни Б2 (бавовна з домішкою 20 % поліестеру) з витратою 1 л золю ЕТС-32 та 0,5 л 20 %-го розчину ДАГФ на 1,98 м² тканини. Отримані оброблені зразки досліджували на пожежонебезпеку.

Визначення групи займистості тканини відповідно до ДСТУ 4155-2003

Цей стандарт установлює метод випробовування для оцінювання характеристик горіння текстильних матеріалів (у тому числі з покриттям і просоченням) для виготовлення штор, занавісок, декорацій, одягу, навісів, наметів та інших виробів, що експлуатують у вертикальному положенні.

Цей метод застосовують для оцінювання характеристик горіння матеріалів під дією полум'я в лабораторних умовах. Перед початком

випробувань газовий пальник запалюють і прогрівають протягом 2 хв. Висота полум'я повинна становити (40 ± 2) мм. Під час проведення випробувань пальник встановлюють у горизонтальне положення на (40 ± 1) мм вище нижнього краю зразка на відстані (17 ± 1) мм від поверхні зразка (режим запалювання зразка з поверхні). Тривалість впливу полум'я на зразок становить 5 с. У разі відсутності стійкого горіння проводять випробування на новому зразку за тривалості впливу полум'я 15 с. У разі відсутності стійкого горіння зразка пальник встановлюють під кутом 60 градусів до горизонталі та розташовують його таким чином, щоб полум'я торкалось нижнього краю зразка (режим запалювання зразка з краю). Тривалість впливу полум'я пальника на новий зразок становить 5 с. За відсутності стійкого горіння зразка тривалість впливу полум'я збільшують до 15 с.

Під час проведення випробувань реєструють: тривалість залишкового полуменевого горіння, наявність поверхневого спалаху зразка, наявність займання чи тління бавовняної вати від частин, які відділяються від зразка, чи крапель, що горять, довжину зугленої ділянки.

Матеріал класифікують як легкозаймистий, якщо результати випробувань відповідають таким вимогам:

- тривалість залишкового полуменевого горіння становить більш ніж 5 с у будь-якої з проб, які випробували з поверхні;
- прогорання матеріалу до одного з країв у будь-якої з проб, які випробували з поверхні;
- займання бавовняної вати під будь-якою з проб, які випробували;
- поширення поверхневого спалаху більш ніж на 100 мм від точки запалювання у будь-якої з проб, які випробували з поверхні чи з краю;
- середня довжина зугленої ділянки становить більш ніж 150 мм у будь-якої з проб, які випробували з поверхні чи з краю.

Якщо з п'яти зразків, вирізаних у напрямку основи або утоку, одній або декільком з вищевказаних умов задовольняє тільки один зразок, то

проводять повторне випробування на п'яти зразках. Якщо отримані результати підтверджуються вдруге, то матеріал класифікують як легкозаймистий.

Якщо під час випробувань проб не виконано всі умови, наведені вище, то матеріал класифікують як важкозаймистий.

Випробуванням піддавали двадцять чотири зразки обробленої тканини розмірами 220 x170 мм. Під час проведення випробувань визначали: час самостійного залишкового горіння, наявність пробіжки полум'я по поверхні зразка, довжину зугленої ділянки. У таблиці 6.3 наведено результати стандартних випробувань на займистість оброблених зразків бавовни Б2. Тканина випробувалась без прискороного гідролізу.

Таблиця 6.3

Результати стандартних випробувань оброблених зразків Б2

Розташування зразка	Характер впливу пальника	№ зразка	Час впливу полум'я, с	Довжина зугленої ділянки, мм	Тривалість залишкового горіння, с
За основою	З поверхні	1	5	0	0
		1	15	34	0
	З поверхні	2	15	29	0
		3	15	31	0
		4	15	24	0
		5	15	21	0
		1	5	56	0
	З краю	1	15	58	0
		2	15	64	0
		3	15	67	0
		4	15	52	0
		5	15	64	0

Розташування зразка	Характер впливу пальника	№ зразка	Час впливу полум'я, с	Довжина звугленої ділянки, мм	Тривалість залишкового горіння, с
За утком	З поверхні	1	5	0	0
	З поверхні	1	15	36	0
		2	15	24	0
		3	15	23	0
		4	15	32	0
		5	15	35	0
За утком	З краю	1	5	57	0
	З краю	1	15	61	0
		2	15	67	0
		3	15	69	0
		4	15	62	0
		5	15	60	0

Отже, згідно з пунктом 7 ДСТУ 4155-2003 зразки тканини, обробленої композицією Е32Д20Р, належать до *важкозаймистих* матеріалів.

Визначення групи горючості тканини відповідно до п. 7.3 ДСТУ 8829:2019

Суть методу випробування експериментального визначення групи важкогорючих і горючих твердих речовин та матеріалів полягає у впливі на зразок, розміщений у керамічній трубці установки, полум'я пальника із заданими параметрами (температура складає 200 ± 5 °С). Зразок випробовують протягом (300 ± 2) с або до досягнення максимальної температури. Під час проведення експериментальних досліджень фіксується максимальний приріст температури газоподібних продуктів

горіння (ΔT) і втрата маси зразка (Δm). За результатами випробувань матеріали класифікують:

важкогорючі $\Delta T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$ та $\Delta m < 60 \%$;

горючі $\Delta T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$ або $\Delta m > 60 \%$.

Горючі матеріали поділяють залежно від часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння на:

важкозаймисті $\tau > 240 \text{ с}$;

середньої займистості $30 \text{ с} < \tau < 240 \text{ с}$;

легкозаймисті $\tau < 30 \text{ с}$.

Випробуванням піддавали три зразки розмірами 150x60 мм, середньою товщиною 1 мм. У таблиці 6.4 наведено результати стандартних випробувань оброблених зразків бавовни Б2 на групу горючості.

Таблиця 6.4

Результати випробувань оброблених зразків Б2 на групу горючості

№ зразка	Температура, $^\circ\text{C}$		Час досягнення максимальної температури, с	Маса зразка, г		Втрата маси зразка, %
	реакційної камери до введення зразка	максимальна газоподібних продуктів горіння		до випробувань	після випробувань	
1	196	218	192	6,8372	4,2683	37,57
2	199	223	146	6,8196	4,9334	27,66
3	203	234	123	6,8234	4,9324	27,71

Максимальна похибка вимірювання температури склала $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимальна похибка результату вимірювання маси становить $0,0003 \text{ г}$.

За результатами досліджень $\Delta T = 26 \text{ }^\circ\text{C} < 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta m = 30,98 \text{ } \% < 60 \text{ } \%$. Отже, згідно пункту 7.3.4.3 ДСТУ 8829:2019 зразки обробленої тканини відносяться *до групи важкогорючих матеріалів*.

Визначення коефіцієнта димоутворення тканини відповідно до п. 7.19 ДСТУ 8829:2019

Суть методу експериментального визначення коефіцієнта димоутворення твердих речовин та матеріалів, згідно з п. 7.19 ДСТУ 8829:2019, полягає у визначенні оптичної густини диму, який утворюється під час горіння або тління зразка. Випробування зразків проводять у двох режимах. У режимі тління на зразок діє тільки тепловий потік поверхневою густиною 35 кВт/м^2 , а у режимі горіння – тепловий потік та полум'я газового пальника.

Коефіцієнт димоутворення (D_m) в $\text{м}^2/\text{кг}$ визначають за формулою:

$$D_m = \frac{V}{L \cdot m} \ln \frac{T_0}{T_{\min}},$$

де V – об'єм камери вимірювань, $V = 0,512 \text{ м}^3$;

L – довжина шляху променю світла в задимленому середовищі,
 $L = 0,800 \pm 0,002 \text{ м}$;

m – маса зразка, кг;

T_0, T_{\min} – відповідно початкове і кінцеве значення світлопроникності, %.

Для кожного з режимів випробувань визначають коефіцієнт димоутворення як середнє арифметичне результатів п'яти випробувань.

За коефіцієнт димоутворення матеріалу, що випробовують, приймають більше значення коефіцієнта димоутворення з обчислених для двох режимів випробування.

Залежно від одержаного значення коефіцієнта димоутворення розрізняють три групи матеріалів за димоутворювальною здатністю:

- з малою (низькою) димоутворювальною здатністю (група Д1) – коефіцієнт димоутворення до $50 \text{ м}^2/\text{кг}$ включно;

- з помірною димоутворювальною здатністю (група Д2) – коефіцієнт димоутворення більше 50 м²/кг до 500 м²/кг включно;

- з високою димоутворювальною здатністю (група Д3) – коефіцієнт димоутворення більше 500 м²/кг.

Випробуванням піддавали десять зразків обробленої тканини, розмірами 40x40 мм, середньою товщиною 1 мм. У таблиці 6.5 наведено результати стандартних випробувань оброблених зразків бавовни Б2 на димоутворювальну здатність.

Таблиця 6.5

Результати випробувань оброблених зразків Б2 на димоутворювальну здатність

Режим випробувань та густина теплового потоку	Номер зразка	Маса зразка m, г	Світлопроникнення, %		Коефіцієнт димоутворення D _m , м ² /кг
			Початкове значення T ₀	Кінцеве значення T _{min}	
Тління, 35 кВт/м ²	1	2,5126	100	87	35,47
	2	2,4958	100	86	38,68
	3	2,5073	100	84	44,5
	4	2,5984	100	87	34,3
	5	2,5482	100	88	32,11
Середнє значення (округлено до цілого числа)					37
Полуменеве горіння, 35 кВт/м ²	1	2,5264	100	96	10,34
	2	2,5571	100	92	20,87
	3	2,5115	100	91	24,03
	4	2,5831	100	97	7,55
	5	2,4897	100	90	27,08
Середнє значення (округлено до цілого числа)					18

Середнє значення коефіцієнта димоутворення зразків у режимі тління становить $37 \text{ м}^2/\text{кг}$, у режимі горіння – $18 \text{ м}^2/\text{кг}$. Отже, згідно з п. 6.14.2 ДСТУ 8829:2019 зразки тканини відносяться *до матеріалів з малою (низькою) димоутворювальною здатністю (група Д1)*.

Визначення групи займистості зразків тканини відповідно до п. 7.22 ДСТУ 8829:2019

Суть методу випробувань з визначення займистості будівельних матеріалів полягає у визначенні параметрів займистості матеріалу за заданих стандартом рівнів впливу на поверхню зразка променистого теплового потоку та полум'я від джерела запалювання. Рівні впливу променистого теплового потоку повинні знаходитися у межах від 10 до $50 \text{ кВт}/\text{м}^2$.

Для класифікації матеріалів за групами займистості визначають критичну поверхневу густину теплового потоку (КПГТП) та час займання.

КПГТП – мінімальне значення поверхневої густини теплового потоку, за якого виникає горіння, що триває до чергового впливу на зразок полум'я від джерела запалювання.

За результатами випробувань горючі будівельні матеріали залежно від величини КПГТП поділяють на три групи займистості: В1, В2 та В3 (таблиця 6.6). Ці групи відповідають і групам займистості матеріалів за ДСТУ Б В.2.7-70-98.

Випробуванням піддавали вісім зразків обробленої тканини розмірами $165 \text{ мм} \times 165 \text{ мм}$, середньою товщиною 1 мм . Зразки були закріплені на негорючу основу (азбестоцементний лист завтовшки 10 мм) розмірами $165 \text{ мм} \times 165 \text{ мм}$.

Таблиця 6.6

Класифікація горючих будівельних матеріалів згідно з ДСТУ 8829:2019

КПГТП, кВт/м²	Група займистості матеріалу за ДСТУ 8829:2019
35 < КПГТП	важкозаймисті (група В1)
20 ≤ КПГТП < 35	помірно займисті (група В2)
КПГТП < 20	легкозаймисті (група В3)

У таблиці 6.7 наведено результати стандартних випробувань оброблених зразків бавовни Б2 на групи займистості.

Таблиця 6.7

Результати випробувань зразків обробленої тканини Б2 на групу займистості

№ зразка	Величина ПГТП, що діє на зразок, кВт/м²	Час займання зразка, с	Критична поверхнева густина теплового потоку, кВт/м²
1	30,0	327	20 ≤ КПГТП < 35
2	20,0	536	
3	10,0	не відбувалосьь	
4	15,0	не відбувалосьь	
5	15,0	не відбувалосьь	
6	15,0	не відбувалосьь	
7	20,0	587	
8	20,0	524	

Отже, згідно з п. 7.22 ДСТУ 8829:2019 зразки обробленої тканини відносяться до *помірно займистих матеріалів (група В2)*.

Визначення групи поширення полум'я по поверхні зразків тканини відповідно до п. 7.23 ДСТУ 8829:2019

Суть методу випробувань полягає в оцінюванні здатності матеріалу займатися та поширювати полум'я по поверхні під дією зовнішнього теплового потоку. Визначають критичну поверхневу щільність теплового потоку, величину якого встановлюють за довжиною поширення полум'я по зразку.

Поширення полум'я – поширення полум'я по поверхні зразка в результаті впливу, передбаченого ДСТУ Б В.2.7-70-98.

Експонована поверхня – поверхня зразка, що піддається впливу променистого теплового потоку і полум'я від джерела запалювання.

Довжина поширення полум'я (L) – максимальна величина пошкодження поверхні зразка в результаті поширення полум'я по поверхні.

Критична поверхнева щільність теплового потоку (КПЩТП) – величина теплового потоку, за якого припиняється поширення полум'я.

За результатами випробувань горючі матеріали залежно від величини критичної поверхневої щільності теплового потоку (КПЩТП) поділяють на чотири групи розповсюдження полум'я: РП1, РП2, РП3, РП4 (табл. 6.8).

Таблиця 6.8.

Класифікація горючих будівельних матеріалів за групами поширення полум'я

Критична поверхнева щільність теплового потоку, кВт/м²	Група поширення полум'я за ДСТУ 8829:2019
11,0 та більше	не поширюють полум'я (група РП1)
від 8,0 але менше 11,0	локально поширюють полум'я (група РП2)
від 5,0 але менше 8,0	помірно поширюють полум'я (група РП3)
менше 5,0	значно поширюють полум'я (група РП4)

Випробуванням піддавали п'ять зразків тканини розмірами 1100x250 мм, середньою товщиною 1 мм. Зразки були закріплені на негорючу основу (азбестоцементний лист завтовшки 10 мм) розмірами 1100 мм x 250 мм. Результати випробувань зразків обробленої бавовняної тканини наведено в табл. 6.9.

Таблиця 6.9

Результати випробувань обробленої тканини Б2

Номер зразка	Довжина пошкодженої частини зразка, мм	Середня довжина пошкодженої частини зразка, мм	Середній КПЩТП, кВт/м ²	Час спалахування зразка, с	Тривалість полум'я горіння зразка, с	Види руйнування під дією теплового випромінювання та полум'я
1	0	0	Більше 11,0	Відсутнє	0	Звуглювання верхнього шару тканини
2	0			Відсутнє	0	
3	0			Відсутнє	0	
4	0			Відсутнє	0	
5	0			Відсутнє	0	
Критерій випробувань	КПЩТП > 11,0					

Отже, зразки тканини, обробленої композицією E32D20P, відносяться до матеріалів, які *не поширюють полум'я (група РП1)*.

Висновки

Таким чином, встановлено, що зразки тканини, оброблені просочувальною композицією Е32Д20Р, класифікуються як важкогорючий, важкозаймистий матеріал, що не поширює полум'я, з помірною димоутворювальною здатністю. Отже вироби з такого матеріалу можуть знайти застосування як протипожежні завіси, покривала, рятувальні ноші. Матеріал, оброблений просочувальною композицією Е32Д20Р, може використовуватися для пошиття захисного одягу пожежних-рятувальників, зварювальників, газорізальників, металургів, а також для зниження горючості військового однострою. Розроблені рекомендації щодо рецептури комплексного гелю на основі кремнійорганічних сполук технічної чистоти та алгоритму його нанесення на текстильні матеріали були впроваджені у діяльності ТОВ «Пожежно-технічне підприємство «Брандмайстер»» під час одержання комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей, на підприємстві ТОВ ПТО «Укрпожстандарт» для підвищення вогнестійкості захисних костюмів, які виготовляються на підприємстві, при виготовленні експериментальних дослідних зразків первинних засобів пожежогасіння – протипожежного полотна (ПП-1 і ПП-2), які впроваджені в ДПРЗ № 22 ГУ ДСНС України в Донецькій області та ГУ ДСНС України в Запорізькій області (акти впровадження представлено у додатку 2).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, яка є завершеним науковим дослідженням, одержані нові науково обґрунтовані результати, які у сукупності забезпечують вирішення важливої науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, а саме розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах шляхом розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

У результаті проведення теоретичних і експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Виконано аналітичний огляд патентної та технічної літератури щодо сучасного стану вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження, розглянуто існуючі методи зниження горючості тканин, визначено їх переваги й недоліки, наведено наукове обґрунтування вибору загального складу кремнеземистих вогнезахисних покриттів та сформульовано напрям і задачі досліджень.

2. Запропоновано використовувати як прекурсори кремнійорганічних гелевих покриттів гідролізати хімічно чистих кремнійорганічних сполук (метилтриетоксисилану, тетраетоксисилану) та продуктів технічного рівня чистоти (етилсилікати марок 32 та 40).

Вивчено процеси, що відбуваються у кремнійорганічних золях при дозріванні стосовно можливості їх використання як прекурсорів гелевих покриттів по текстильних матеріалах. Запропонований метод вивчення структуроутворення в гелях з використанням ІЧ-спектроскопії дозволив обґрунтувати вибір оптимального складу гібридного гелю SiO_2 системи МТЕОС-ТЕОС.

Досліджено процеси термоокислювальної деструкції гелів на основі системи МТЕОС-ТЕОС, ТЕОС і технічних етилсилікатів та обґрунтовано склади золь-гель композицій для нанесення кремнеземистого еластичного

покриття по тканинах, базуючись на результатах математичного планування експерименту.

3. Вивчено вплив механізму гідролізу різних кремнійорганічних сполук у кислотному, лужному та кислотно-основному середовищі на процеси поліконденсації в золях, характер гелеутворення і ступінь еластичності гелевих покриттів для вогнезахисту текстильних матеріалів. Сформульовано теоретичні уявлення щодо процесів одержання еластичних гелів шляхом корегування параметрів дозрівання кремнійорганічних золів в індукційному періоді, що зумовлює ефективність їх застосування для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів.

Вивчено вплив технологічних особливостей проведення гідролізу тетраетоксисилану на фазовий склад, мікроструктуру та кількість кислотно-основних активних центрів на поверхні покриттів. Установлено, що еластичність покриттів залежить від хімії їх поверхні й є максимальною за умов мінімальної кількості активних центрів та рівномірного розподілення гідрофобних етильних радикалів на поверхні гелевого покриття. Визначено, що холодний гідроліз у комбінованому режимі є оптимальним, за якого кількість активних основних центрів Льюїса є мінімальною.

Встановлено, що золі SiO_2 , отримані лужним або кислотно-основним гідролізом МТЕОС-ТЕОС, ТЕОС або етилсилікатів, можуть бути використані для отримання захисних еластичних вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах. Нанесення дво- та тришарового покриттів дозволяє значно знизити загальну площу термічного пошкодження тканини за умов жорсткого сушіння – на 50–65 %, а площу глибокого пошкодження – на 34–65 % (залежно від кількості шарів покриття). Тришарове покриття не погіршує зовнішнього вигляду тканини і не знижує її м'якості.

4. Встановлено, що вогнестійкість кремнеземистих покриттів залежить від фазового складу гелю, що утворюється за наявності

органічного розчинника. Встановлено, що застосування етанолу як розчинника сприяє одержанню однорідної структури гелю, за рахунок чого вміст остаточних етоксильних груп на поверхні глобул гелю є мінімальним. Це, у свою чергу, сприяє підвищенню вогнестійкості оброблених зразків текстильного матеріалу.

5. Встановлено, що застосування комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння збільшує ефективність вогнезахисної дії, що зумовлено інгібуванням процесів, які протікають як у конденсованій фазі (за рахунок сполук фосфору), так і в газовій фазі (за рахунок амонію). Розроблено склад комплексного золю системи «ТЕОС – антипірени» з використанням фосфатів амонію та натрію як коагуляторів кремнійорганічного золю.

6. Встановлено, що принципово важливим є метод нанесення покриття. Найменша площа пошкодження тканини спостерігається у разі нанесення 20 %-го розчину ДАГФ розпилюванням на висушену поверхню гелевого покриття. За таких умов просочені текстильні матеріали не загоряються навіть у разі дії кінетичного полум'я. Після видалення джерела вогню остаточного горіння або тління не спостерігається, еластичність просоченої тканини не зменшується, вогнестійкість підвищується в 1,5 рази, відносна площа пошкодження зменшується в 2,3–3,4 рази у порівнянні з непросоченими тканинами.

7. Розроблено склади антипіренових композицій для їх використання по кремнійорганічному покриттю на основі технічних етилсилікатів. Показано, що доцільніше використовувати як кремнійорганічний компонент покриття ЕТС-32, на основі якого можна отримувати досить стійкі золи з плинністю, що практично не змінюється достатньо тривалий час. Вогнестійкість просочених зразків зростає при цьому в 1,5 рази, а площа термічного пошкодження знижується в 2,5 рази.

Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальне співвідношення концентрації етилсилікатного золю та розчину

ДАГФ. Встановлено, що доцільно використовувати комплексні антипіренові композиції на основі ДАГФ та азотвмісної речовини, які дають змогу підвищити стійкість текстильного матеріалу до дії кінетичного полум'я майже в 12–20 разів залежно від складу бавовняної тканини (чиста бавовна або її суміші з поліестером та еластаном) та складу антипіренової композиції. Показано, що після довготривалого теплового навантаження просочені тканини не втрачають еластичності й мають певну залишкову міцність.

8. Розроблено математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини та відповідне програмне забезпечення, що можуть застосовуватися в якості інструмента для одержання прогностичних оцінок пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи із рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу. Це надає можливість підбору захисних покриттів із заданими властивостями для текстильних матеріалів, що використовуються як протипожежні завіси, покривала, рятувальні ноші, для створення захисного одягу.

9. Виконано комплекс експериментальних досліджень ефективності вогнезахисної обробки тканин розробленими композиціями, з метою оцінки їх впливу на параметри пожежної небезпеки текстильних матеріалів.

Встановлено, що причиною закріплення гелевого покриття на целюлозному волокні є утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлози, гелевого покриття та антипірену.

Застосування комплексного покриття на основі етилсилікатного гелю й 20 %-го ДАГФ дозволяє знизити кількість токсичних продуктів піролізу, що утворюються внаслідок термічного розкладання оброблених зразків текстильного матеріалу: CO та SO₂ – в 4 рази, аміаку – 4,5 рази.

Наявність у складі комплексного покриття антипірену зумовлює зміну характеру процесів термічного розкладання матеріалу волокна у

напрямку утворення вуглецевого залишку і уповільнення процесів окиснювання в газовій та конденсованій фазах. Таким чином, концентрація «видимого диму», що обумовлена переходом у газову фазу смолистих продуктів піролізу і сажі, зменшується в 3,2 рази.

10. Розроблено практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелевих покриттів, витрат, умов нанесення і сушіння, необхідних для вогнезахисного покриття текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Визначення параметрів пожежної безпеки оброблених зразків тканин за стандартними методиками дозволило їх класифікувати як важкозаймистий матеріал, що повільно поширює полум'я по поверхні, з помірною димоутворювальною здатністю.

СПИСОК ВИКОРИСТОВУВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. https://www.kmu.gov.ua/storage/app/sites/1/17-civik-2018/zvit_2019/zvit-2019-dsns.pdf
2. <https://www.dsns.gov.ua/ua/Dovidka-za-dobu/118724.html>
3. Brushlinsky N.N., Ahrens V., Sokolov S.V., Wagner P. World Fire Statistics // International Association of Fire and Rescue Services (CTIF) Report. – 2018. – No. 23. – P. 62.
4. https://www.who.inthealthinfo/global_burden_disease/estimates/en/
5. Статистика пожеж та їх наслідків в Україні за 2013–2016 роки: Статистичний збірник аналітичних матеріалів / За загальною редакцією Кропивницького В.С. – К.: УкрНДЦЗ. – 2018. – С. 100.
6. Климась Р.В., Одинець А.В., Матвійчук Д.Я., Несенюк Л.П. Результати аналізу основних показників статистики пожеж в Україні по відношенню до часу прибуття першого підрозділу пожежної охорони // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека. – 2019. – №1(7) – С. 76–84.
7. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Олійник Д.Ю., Гончаренко Я.М., Шуба І.В. Керамічні, композиційні матеріали й вогнестійкі покриття на основі гібридних гелів // Монографія. – Харків: НУЦЗУ, 2017. – 102 с.
8. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Крадожон В.А. Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2016. – №116. – С. 136–143.
9. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Гончаренко Я. Н. Кремнеземистые порошки и защитные покрытия на основе гибридных гелей полифункционального назначения // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2016. – № 7(1050). – С. 162–166.

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

11. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Вивчення впливу органічних розчинників на фізико–хімічні властивості захисних кремнеземистих покриттів // Проблемы пожарной безопасности. – 2018. – Вып. 43. – С. 162–167.

12. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Галайда М.П. Дослідження хімічної активності поверхні гібридних гелів SiO₂ – прекурсорів функціональних матеріалів // Проблеми надзвичайних ситуацій. – 2018. – № 2(28). – С. 83–91.

13. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Вогнезахисні покриття по текстильних матеріалах на основі гібридних силіко–фосфатних гелів // Проблемы пожарной безопасности. – 2018. – Вып. 44. – С. 130–136.

14. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Силіко–фосфатні покриття на основі бінарних композицій золь тетраетоксисилану – антипірени // Проблемы пожарной безопасности. – 2019. – Вып. 45. – С. 154–160.

15. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Тополь М.Є. Технологічні особливості одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO₂ – антипірени // Проблемы пожарной безопасности. – 2019. – Вып. 46. – С. 179–186.

16. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Скрипник М.С. Використання кремнійорганічної сировини технічного рівня чистоти для одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO₂ – антипірени // Проблемы пожарной безопасности. – 2020. – Вып. 47. – С. 112–119.

17. Тарахно Е.В., Рябова И.Б., Тригуб В.В. К вопросу о механизме огнетушащего действия АОС // Пожежна безпека. Науковий збірник. Ч. 3 – Черкаси: ЧПБ МВС України, 1999. – С. 67–69.

18. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Рябова И.Б. Аэрозольное ингибирование пламенного горения // Проблемы пожарной безопасности. – 2000. – Вып.7. – С. 201–204.

19. Тарахно О.В., Михайлюк О.П. Про стан пожежної та екологічної безпеки хімічних об'єктів України // Проблемы пожарной безопасности. – 2001. – Вып. 9. – С. 130–132.

20. Тарахно О.В., Михайлюк О.П., Уваров Ю.В. Підвищення ефективності інгібуючих вогнегасних засобів // Пожежна безпека – 2001: Зб. наукових праць. – Львів: СПОЛОМ, 2001. – С. 157–158.

21. Луценко Ю.В., Олейник В.В., Тарахно Е.В. К вопросу о тушении кремнийорганических соединений // Проблемы пожарной безопасности. – 2001. – Вып. 10. – С. 103–108.

22. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографические исследования склонности твердых веществ к самонагреванию // Проблемы пожарной безопасности. – 2003. – Вып. 14. – С. 157–158.

23. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографическая оценка тепловых эффектов при самонагревании твердых материалов // Проблемы пожарной безопасности. – 2004. – Вып. 16.– С. 157–158.

24. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Рибка Є.О. Попередження самозаймання вугілля методом хімічної модифікації // Проблемы пожарной безопасности. – 2005. – Вып. 18. – С. 157–158.

25. Тарахно О.В., Рибка Є.О. Інгібування процесу окиснення вугілля з метою попередження самозаймання // Пожежна безпека. – 2006. – №8. – С. 137–141.

26. Тарахно О.В., Сирих В.М. Дослідження версії виникнення пожеживнаслідок дії іскор різного походження // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 33. – С. 168–174.

27. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Лозовской А.Ю. Исследование процессов термодеструкции органо–неорганических гелей SiO_2 // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вып. 36. – С. 243–258.

28. Лозовской А.Ю., Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Тарахно Е.В. Исследование влияния механизма гелеобразования в гибридных золях тетраэтоксисилана на эластичность защитных покрытий // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 37. – С. 201–206.

29. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Степанов М.В., Крадожон В.А. Исследование свойств огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных. // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 38. – С. 155–159.

30. Лозовской А.Ю., Скородумова О.Б., Гонтар Т.Б., Тарахно Е.В. Исследование механизма гелеобразования в гибридных гелях кремнезема с пониженной склонностью к агрегированию // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2014. – № 60(1102). – С. 14–19.

31. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Попенко Г.С., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Исследование микроструктуры огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных // Проблемы пожарной безопасности. – 2016. – Вып. 39. – С. 250–255.

32. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Чиркина М.А., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Исследование влияния способа нанесения на физико–механические свойства огнестойких покрытий // Проблемы пожарной безопасности. – 2016. – Вып. 40. – С. 179–183.

33. Хасанова Г.Ш., Казьяхметова Д.Т., Тарахно Е.В. Изучение влияния различных ингибиторов горения на пиролиз целлюлозосодержащих материалов // Вестник Кокшетауского технического института Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Казахстан. – К.: КТИ МЧС РК, 2013. – № 4(12). – С. 70–75.

34. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotaryova O., Hapon Y. and Emen F.M. Formation of fire retardant properties in elastic silica coatings for textile materials // Problems of emergency situations: materials and technologies. – 2020. – P. 25–31.

35. Пат. 104709 України, МПКА62С 99/00 (2014.01) Стенд для дослідження процесів горіння / Андронов В.А., Тарахно О.В., Калугін В.Д., Кустов М.В., Жернокльов К.В.; патентовласник: Національний університет цивільного захисту України. – № 201306647, Заявл. 28.05.2013; Надр. 25.02.2014; Бюл. 4.

36. Патент №125166, Україна, МПК А41D 13/00, А41D 31/02 (2006.01), А62В 17/00, В32В 7/00 Бойовий одяг пожежного / Скородумова О.Б., Крадожон В.А., Виноградов С.А., Тарахно О.В. – заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. – № u201800159, Заявл. 03.01.2018; Надр. 25.04.2018; Бюл. № 8/2018.

37. Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Фізико–хімічні основи використання води у пожежній справі. Навчальний посібник. – Харків, 2004. – 252 с.

38. Скородумова О.Б., Тарахно О.В. Технологія вогнестійких захисних покриттів: Навчальний посібник. –Х.: НУЗЦУ, 2020. – 135 с.

39. Тарахно Е.В., Рябова И.Б. Роль теплоотдачи в огнетушащем действии АОС // Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков. Материалы 15 науч.–практ. конф. – Ч. 1 – ВНИИПО. М., 1999. – С. 239–240.

40. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Трегубов Д.Г., Вегнер В.В. Предупреждение самовозгорания углей с помощью антипиренов // VI научно–практическая конференция «Пожарная безопасность». – Харків: АПБУ, 2003. – С. 163–164.

41. Тарахно Е.В., Кустов М.В. Определение коэффициента использования воды при тушении горючих жидкостей // II международная

научно–практическая конференция «Обеспечение безопасности жизнедеятельности; проблемы и перспективы». – Минск, 2005. – С. 140–141.

42. Савченко О.В., Кіреєв О.О., Тарахно О.В., Тарасова Г.В. Вогнегасні та вогнезахисні засоби на основі промислових відходів // III міжнародна науково–практична конференція «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харків, 2006. – С. 144.

43. Тарахно Е.В., Трегубов Д.Г. Щодо питання розрахункового визначення мінімальної енергії запалювання // Міжнародна науково–практична конференція «ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА – 2007». – Черкаси, 2007. – С. 295–296.

44. Тарахно Е.В., Шаршанов А.Я. Определение критического времени аварийного истечения газа в помещение // XXI международная научно–практическая конференция «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – Москва: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009. – С. 121–123.

45. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Лозовской А.Ю., Чиркина М.А. Исследование кислотно-основных свойств поверхности частиц волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов // «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» / Сборник трудов научно-технической конференции, Харьков: «Оригинал». – 2015. – С. 54–55.

46. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Степанов М.В., Крадожон В.А. Разработка технологии огнестойких покрытий по костюмам пожарных // 17-та всеукраїнська науково–практична конференція рятувальників в рамках XIV міжнародного виставкового форуму «Технології захисту ПожТех–2015». – С. 357–359.

47. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Крадожон В.А. Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия // Сб. трудов научно–328ехн.. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». – Харків: «Оригинал», 2016. – С. 54–55.

48. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия для защитных костюмов // Тези доп. Всеукраїнської науково – практичної конф. «Проблеми техногенно–екологічної безпеки: освіта, наука, практика». – 2016. – С. 316–319.

49. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Разработка кремнеземистых огнестойких эластичных покрытий для защитных костюмов на основе гибридных гелей SiO_2 // Збірник матеріалів 329ехн.329р. науково–практ. конф. «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації». – Львів: ЛДУ БЖД, 2016. – С. 326–328.

50. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Крадожон В.А. Розробка екологічно безпечних вогнестійких покриттів // Матеріали міжнародної науково–практичної конференції «ЕКОГЕОФОРУМ–2017. Актуальні проблеми та інновації». – Івано–Франківськ, 2017. – С. 104–106.

51. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Тополь М.Е., Плетюк В.Е. Функциональные материалы на основе гелей тетраэтоксисилана // Міжнародна науково–329ехн.. конф. «Фізико–хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів». – Днепр, 2018. – С. 17–18.

52. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Зміна параметрів запалювання речовин від температури // Матеріали 20 всеукраїнської науково–практичної конференції «Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку». – Київ: ІДУСЦЗ, 2018. – С. 438–441.

53. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Гапон Ю.К., Емен Ф. М. Формування вогнезахисних властивостей в кремнеземистих покриттях по текстильних матеріалах // Матеріали міжнародної науково–практичної конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій». – 2020. – С. 303–305.

54. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М. Вивчення технологічних особливостей одержання еластичних кремнеземистих

покривів по текстильних матеріалах // XXVIII міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD-2020». – 2020. – С. 276.

55. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Скрипник М.С., Переверзева О.М. Використання золь-гель процесу для підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів // Матеріали X всеукр. науково-практ конф. з міжнар. участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист». – Черкаси, 2020. – С. 217.

56. Wakelyn P.J. Environmentally friendly flameresistant textiles // Advances in fire retardant materials woodhead publishing series in textiles – 2008. – P. 188–212.

57. Salaün. F. Microencapsulation technology for smart textile coatings // Active Coatings for Smart Textiles Woodhead Publishing Series in Textiles. – 2016. – P. 179–220.

58. Thermal (heat and fire) protection A RHORROCKS // Textiles for Protection Woodhead Publishing Series in Textiles. – 2005. – P. 398–440.

59. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов // Москва: Химия. – 1980. – 274с.

60 Константинова Н.И., Молчадский О.И., Баратов А.Н. Проблемы защиты материалов из смеси волокон // Пожарная безопасность. – 2003. – №3. – С. 109–115.

61. Bourbigot S. Flame retardancy of textiles: new approaches // Advances in fire retardant materials woodhead publishing series in textiles – 2008. – P. 9–40.

62. Guan J-P, Chen G-Q Flame retardancy finish with an organophosphorus retardant on silk fabrics // Fire Mater. – 2006. – Vol. 30, No.6. – P. 415–424.

63. Тюганова М.А. Специфика требований к замедлителям горения текстильных материалов // Состояние и развитие работ по производству применению антипиренов. Тезисы докл. Всесоюзного совещания. г. Саки. 9–11.10.1990 г. – Черкассы: НИИТЭХим. – С. 14–15.

64. Зубкова Н.С, Бутылкина Н.Г., Гальбрайт Л.С. Принципы выбора замедлителей горения для снижения пожарной опасности гетероцепных волокнообразующих полимеров // Хим. волокна. –1999. – № 4. – С. 17.

65. Сидоров В.И., Новосельнов А.А., Мясоедов Е.М. Исследование образования кремнийорганических нанопокрытий при гидрофобизации строительных материалов // Химия поверхности и нанотехнология. – 2007. – С. 339–340.

66. Drisko G.L., Sanchez C., Inorg Eur. J. Hybridization in materials science // Evolution, current state and future aspirations Chem. – 2012. – No. 32(2012). – P. 5097–5105.

67. Mishra R., Militky J., Arumugam V. Characterization of nanomaterials in textiles // Nanotechnology in Textiles. Theory and Application the Textile Institute Book. – 2019. – P. 219–261.

68. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Шилов В.В., Шаулов А.Ю., Гомза Ю.П., Хашковский С.В. Золь–гель синтез и исследование гибридных органо–неорганических боросиликатных нанокомпозигов // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. № 2. – С. 301–315.

69. Kathalewar M., Sabnis A. Novel bis–urethane bis–silane precursor prepared via non–isocyanate route for hybrid sol–gel coatings // International Journal of Scientific & Engineering Research. – 2012. – Vol. 3, No. 8. – P.44–47.

70. Parvinzadeh M., GashtiE., PakdelF., Alimohammadi Nanotechnology–based coating techniques for smart textiles // Active coatings for smart textiles woodhead publishing series in textiles. – 2016. – P. 243–268.

71. Joshi M., Adak B. Advances in nanotechnology based functional, smart and intelligent textiles // Comprehensive nanoscience and nanotechnology (Second Edition). – 2019. – Vo. 5. – P. 253–291.

72. Menefee E., Yee G., Res J. Thermally–induced structural changes in wool. – 1965. – No. 35. – P. 801.

73. Weil E.D., Levchik S.V. Current practice and recent commercial developments in flame retardancy of polyamides' // Flame retardants for plastics and textiles. – Munich: Hanser, 2009. – P. 85–104.

74. Aysun Cyrely Recent Innovations in flame retardant textile coatings: Sol–Gel and plasma technology // Proceedings of Conference «Fire Retardant Coatings III». – Berlin: Vincentz. – P. 99–106.

75. Alongi J., Ciobanu M., Carosio F., Tata J., Malucelli, G. Thermal stability and flame retardancy of polyester, cotton and relative blend textile fabrics treated by sol–gel process // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – No.119. – P. 1961–1969.

76. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Sol–gel treatments for enhancing fire stability of cotton fabrics: Optimization of the process and evaluation of durability // Cellulose. – 2011. – No.18. – P. 167–177.

77. Проданчук М.Г., Сененко Л.Г., Дишиневич Н.Є. Текстильні матеріали та одяг – сучасні проблеми безпеки // Легка промисловість. – 2004. – № 4. – С. 36–37.

78. Hull T.R. Challenges in fire testing: reaction to fire tests and assessment of fire toxicity // Advances in Fire Retardant Materials. – Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2008. – P. 255–290.

79. Szaby A., Marosfoi B., Anna P., Marosi Gy. Complex micro–analysis assisted design of fire–retardant nanocomposites – contribution to the nanomechanism // Flame Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms. – Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2009. – P. 74–94.

80. Дресвянина, Е.Н., Макарова Р.А., Трусов Ю.Д. Термоогнестойкие волокна // Технический текстиль. – 2007. – №16. – С. 16–18.

81. Константинова Н.И., Смирнов Н.В., Круглякова Н.М. Оценка воспламеняемости мягкой мебели // Пожаровзрывобезопасность. 1994. - № 1. - С. 3-6.

82. Guoa L., Chena Z., Lyu S., Wang S. Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 179. – P. 333–340.
83. Horrocks A.R., Kandola B.K. Flame retardant cellulosic textiles // *Fire Retardancy of Polymers The Use of Intumescence*. – 1998. – P. 343–362.
84. Uddin J. A. Coatings for technical textile yarns // *Technical Textile Yarns Woodhead Publishing Series in Textiles*. – 2010. – P. 140–184.
85. Cheng X.W., Guan J.P., Yang X.H., Tang R.Ch. Improvement of flame retardancy of silk fabric by bio-based phytic acid, nano-TiO₂, and polycarboxylic acid // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 112. – P. 18–26.
86. Horrocks A.R., Price D. *Fire Retardant Materials*. – Cambridge UK: Woodhead Publishing, 2001. – P. 128–181.
87. Сабирзянова Р.Н., Красина И.В., Тучкова О.А., Еналеев Р.Ш. Исследование влияния вспучивающих антипиренов на повышение огнестойкости текстильных материалов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – №3(17) – С. 53–54.
88. Заиков Г.Е., Арцис М.И. Антипирены для полимерной промышленности // *Химическая промышленность*. – 2000. – № 5. – С. 50.
89. Yousif B.F., Manalo A.C., Karunasena W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres // *Materials & Design*. – 2013. – Vol. 47. – P. 424–442.
90. Benisek L. Flame retardance of protein fibres // *Flame Retardant Polymeric Materials*. – 1975. – Vol. 1. – P. 137.
91. Šimkovic Ivan, Martvoňová Helena, Maníková Desana, Grexa Ondrej Flame retardance of insolubilized silica inside of wood material // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 97, p. 1948–1952.

92. Kim N.K., Bhattacharyya D. Development of fire-resistant wool polymer composites: Mechanical performance and fire simulation with design perspectives // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 106. – P. 391–403.

93. Ballice L., Reimerta R. Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis // *Chem Eng Process*. – 2002. – Vol. 41, No. 4. – P. 289–296.

94. Ochoa R., Woert H.V., Lee W.H., Subramanian R., Kugler. E., Eklund P.C. Catalytic degradation of medium density polyethylene over silica–alumina supports // *Fuel Process Technol*. – 1996. – No.49. – P. 119.

95. Kicko–Walczak E. Study on flame retardant unsaturated polyester resins – an overview of past and new developments // 38 th. Macromolecular IUPAC Symposium. – Warsaw. – 2000. – P. 1305.

96. Новиков И.А., Бахтина Г.Д., Когнов А.Б. Полимерные материалы с пониженной горючестью // *Материалы 4 международной конференции*. – Волгоград, 2000. – С. 92–106.

97. Liu Sh.M., Yang Y., Jiang Z.J., Zhou Y. H., Zuo J., Zhao J.Q. Synergistic flame retardant effect of poly (ether sulfones) and polysiloxane on polycarbonate // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol .124, № 6. P. 4502–4511.

98. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. и др. / Под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.

99. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

100. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. – М.: Знание, 1981. – 84 с.

101. Jiao Ch. M., Chen X. L. Influence of fumed silica on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate aluminum hydroxide

composites // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 120, № 3. – P.1285–1289.

102. Асеева Р.М., Рубан Л.В., Серов Б.Б., Ушков В.А., Шашкова В.Т., Кефели Т.Я., Заиков Г.Е., Андрианов Р.А. Оценка горючести полимеров по кислородному индексу // *Пласт. массы*. – 1983. – №4. – С. 34–37.

103. Marosfoi B., Szaby A., Toldy A., Anna P., Marosi Gy., Tabuani D., Camino G. Modelling of combustion process with Laser Pyrolysis Raman Microscope System // *Recent Advances in Flame Retardant Polymers*. – USA: BCC Inc, 2006. – Vol. 17, – P. 25–38.

104. Перепёлкин К.Е. Основные мировые тенденции в производстве и потреблении волокон // *Текст, химия. Спец. выпуск РСХТК*. – 2003. – № 1(21). – С. 31.

105. Зав'ялова О.Л., Костенко В.К. Журбінський Д.А. Обґрунтування вибору матеріалів для виготовлення спеціального захисного одягу рятувальників від підвищеного теплового впливу // *Вісті Донецького гірничого інституту*. – 2016. – Вып. 2. – С. 125–134.

106. Nehra S., Hanumansetty S., Edgar A., Rear A.O., Dahiya J.B. Enhancement in flame retardancy of cotton fabric by using surfactant-aided polymerization // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 109. – P. 137–146.

107. Kozłowski R.M., Muzyczek M. Improving the flame retardancy of natural fibres // *Handbook of Natural Fibres Processing and Applications in Woodhead Publishing Series in Textiles*. – 2012. – Vol. 2. – P. 30–62.

108. Патент РФ на изобретение №2294414/ Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В., Шаталов Э.В., Никитаев С.П., Шеляпин И.П. // *Огнестойкий текстильный материал*. – 2007.

109. Тарахно Е.В., Андрющенко Л.А., Кудин А.М., Трефилова Л.Н. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования // *Проблемы пожарной безопасности. Сборник научных трудов*. – 2014. – Вып. 36. – С. 243 – 258.

110. Заиков Г.Е., Арцис М.И. Замедлители процесса горения полимеров // Пластические массы. – 1996. – №6. – С. 43 – 44.
111. Проданчук М. Г. Сененко Л.Г., Кравчук О.П., Лєпшошкін І.В. Сучасні проблеми безпечності текстильних матеріалів та одягу в рамках гармонізації з вимогами стандартів країн Європейського співтовариства // Современные проблемы токсикологии. – 2004. – № 1. – С. 4–6.
112. Зубкова Н.С. Высокоэффективный отечественный замедлитель горения для придания огнезащитных свойств волокнистым текстильным материалам // Химические волокна. 2000. – № 6. – С. 38–40.
113. Стрекалова Ю.В., Зубкова Н.С., Константинова Н.И., Козинда З.Ю. Влияние содержания полиэфирного волокна в смеси с термостойкими волокнами на огнезащитные показатели полученных материалов// Химические волокна. 2003. – № 1. – С.34–37.
114. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов – М.: Химия, 1990. – 240 с.
115. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
116. Беликов А.С. Теоретическое и практическое обоснование эффективности применения огнезащитных покрытий для снижения горючести материалов и повышения огнестойкости строительных конструкций. – Днепропетровск, 2000. – 196 с.
117. Беликов А.С. Эффективность работы огнезащитных покрытий при эксплуатации конструкций // Вісник академії. Наук. та інформ. бюл. / ПДАБА. – Донецьк, 1999. – №4–5. – С. 21–28.
118. Karataş S., Hoşgör Z., Kayaman–Apohan N., Güngör A. Preparation and characterization of phosphine oxide containing organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol–gel process // Progress in Organic Coatings. – 2009. – Vol. 65, Issue 1. – P. 49–55.

119. Alongi J., Frache A., Malucelli G., Camino G. Multi-component flame resistant coating techniques for textiles // Handbook of Fire Resistant Textiles. – 2013. – P. 68–93.

120. Levchik S.V., Weil E.D. Developments in phosphorus flame retardants // Advances in Fire Retardant Materials. – 2008. – P. 41–66.

121. Патент РФ на изобретение №2137607 / Журко А.В., Хелевин Р.Н. // Огнестойкий текстильный материал. – 1999.

122. Патент РФ на изобретение №2127537 / Брагин В.И., Протопопов М.С., Гусева И.Б. // Материал для тепло- и огнезащитной одежды и способ получения алюминийсодержащего наполнителя для него. – 1998.

123. Патент на изобретение №2265683, Российская Федерация, МПКС2D06 М15/693, 15/248, С09 К21/14. Композиция для получения огнестойких текстильных материалов / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В., – №2003136901/04, заявл. 22.12.03; опубл. 10.12.05; Бюл. №34.

124. Логинов В.И. Общие принципы и особенности разработки различных видов специально одежды пожарных // Пожарная безопасность. – 2002. – №5. – С. 51–57.

125. Фомченкова Л.М. Современные материалы для спецодежды / Фомченкова Л.М. // Текстильная промышленность. – 2002. – №7. – С. 33–34.

126. Пат. EN 469:2005. Protective clothing for firefighters. Performance requirements for protective clothing for firefighting. – 23.07.2015. – 52 pp. – ISBN 0–580–47908.

127. Ubong Eduok, Omar Faye, Jerzy Szpunar Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 111. – P. 124–163.

128. Jenny Alongi, Claudio Colleoni, Giuseppe Rosace, Giulio Malucelli Phosphorus- and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: Synergisms or additive effects? // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – Vol. 98, Issue 2. – P. 579–589.

129. Кухарішин С. Спеціальний захисний одяг пожежників: яким він був, яким він є, яким він буде // Бизнес и безопасность. – 2002. – №1. – С. 54–55.
130. Д. Балаян. Огнестойкие средства индивидуальной защиты: материалы и назначение // Журнал главного инженера. – 2017. – № 10. – С. 3–6.
131. Hall M.E., Horrocks A.R., Zhang J. The flammability of polyacrylonitrile and its copolymers // Polym Deg Stab. – 1994. – No. 44. – P. 379–386.
132. Ning Y., Guo S. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 77, №14. – P. 3119–3127.
133. Sheng Gao, Ying Liu, Shengyu Feng, Zaijun Lu Synthesis of borosiloxane/polybenzoxazine hybrids as highly efficient and environmentally friendly flame retardant materials // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2017. – Vol. 55, № 14. – P.2390–2396.
134. Horrocks A.R. Flame retardant/resistant textile coatings and laminates // Advances in Fire Retardant Materials. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2008. – P. 159–187.
135. Horrocks A.R. Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles – the role of char formation and intumescence // Polym Deg Stab. – 1996. – No. 54. – P. 143–154.
136. Horrocks A.R. Flame retardant finishes // Rev Prog Colour. – 1986. – No 16. – P. 62–101.
137. Horrocks A.R. Flame retardant finishes and finishing // Textile Finishing. – Bradford: Society of Dyers and Colourists. – 2003. – P. 214–250.
138. Mocanita O., Chicet D., Istrate B., Avram P., Munteanu C. Behavior of multilayer materials when exposed to open flame // Materials today: Proceedings. – 2019. – Vol. 19, Part 3. – P. 1073–1080.

139. Emsley A.M., Stevens G.C. The risks and benefits of flame retardants in consumer products // *Advances in Fire Retardant Materials*. – Cambridge: Woodhead Publishing. – 2008. – P. 364–397.

140. Dombrowski R. Flame retardants for textile coatings // *J. Coated Fabrics*. – 1996. – No. 25. – P. 224–238.

141. Hastie J.R. Molecular basis of flame inhibition // *J Res Nat Bureau Stds*. – 1973. – No. 77A (6). – P. 733.

142. Pitts J.J., Scott P.H., Powell D.G. Thermal decomposition of antimony oxychloride and mode in flame retardancy // *J Cell Plast*. – 1970. – No. 6. – P. 35–37.

143. Costa L., Goberti P., Paganetto G., Camino G., Sgarzi P. Thermal behaviour of chlorine–antimony fire–retardant systems // *Polym Deg Stab*. – 1990. – No. 30. – P. 13–28.

144. Wang M.Y., Horrocks A.R., Horrocks S., Hall M.E., Pearson J.S., Clegg S. Flame retardant textile back–coatings. Part 1: Antimony–halogen system interactions and the effect of replacement by phosphorus–containing agents // *J Fire Sci*. – 2000. – No. 18. – P. 265–294.

145. Brancatelli G., Colleoni C., Massafra M.R., Rosace G. Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol–gel method on the thermal behaviour of cotton fabrics // *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96 (4), p.483–490.

146. Federico Carosio, Jenny Alongi Influence of layer by layer coatings containing octapropylammonium polyhedral oligomeric silsesquioxane and ammonium polyphosphate on the thermal stability and flammability of acrylic fabrics // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 119. – P. 114–123.

147. Zelinski B.J., Uhlmann D.R. Gel technology in ceramics // *Journal Physics and Chemistry Solids*. – 1984. – Vol. 45, No. 10. – P. 1069–1090.

148. Sakka S. Sol–gel science and technology. Topics and fundamental research and applications. Norwell: Kluwer Academic Publishers. – 2003.

149. Chiang C.L., Chang R.C. Synthesis, characterization and properties of novel self-extinguish organic-inorganic nanocomposites containing nitrogen, silicon and phosphorus via sol-gel method // *Composites Science and Technology*. – 2008. – Vol. 68, No. 14. – P. 2849–2857.

150. Chiang C.L., Ma C.C.M. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38, No. 11. – P. 2219–2224.

151. Liu Y.L., Chou C.I. The effect of silicon sources on the mechanism of phosphorus-silicon synergism of flame retardation of epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 90, No. 3. – P. 515–522.

152. Liu Y.L., Wu C.S., Chiu Y.S., Ho W.H. Preparation, thermal properties, and flame retardance of epoxy-silica hybrid resins // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2003. – Vol. 41, No. 15. – P. 2354–2367.

153. Yu D., Liu W., Liu Y. Synthesis, thermal properties and flame retardance of phosphorus-containing epoxy-silica hybrid resins // *Polymer Composites*. – 2010. – Vol. 31, No. 2. – P. 334–339.

154. Chiang C.L., Ma C.C.M., Wu D.L., Kuan H.C. Preparation, characterization and properties of novolac-type phenolic/SiO₂ hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel method // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2003. – Vol. 41, No. 7. – P. 905–913.

155. Chiang C.L., Ma C.C.M. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 83, No. 2. – P. 207–214.

156. Chiang, C.L., Chiu S.L. Synthesis, characterization and properties of halogen-free flame retardant PMMA nanocomposites containing nitrogen/silicon prepared from the sol-gel method // *Journal of Polymer Research*. – 2009. – Vol. 16, No. 6. – P. 637–646.

157. Messori M., Toselli M., Pilati F., Fabbri E., Busoli S., Pasquali L., Nannarone S. Flame retarding poly (methylmethacrylate) with nanostructured organic–inorganic hybrids coatings // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44, No. 16. – P. 4463–4470.

158. Ji Q., Wang X., Zhang Y., Kong Q., Xia Y. Characterization of poly (ethylene terephthalate) / SiO₂ nanocomposites prepared by sol–gel method // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2009. – Vol. 40, No. 6–7. – P. 878–882.

159. Abidi N., Hequet E., Tarimala S., Dai L.L. Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol–gel process // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 104, No. 1. – P. 111–117.

160. Mahltig B., Fiedler D., Buttcher H. Antimicrobial sol–gel coatings // *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. – 2004. – Vol. 32, No. 1–3. – P. 219–222.

161. Xing Y.J., Ding X. UV photo–stabilization of tetrabutyltitanate for aramid fibres via sol–gel surface modification // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 103, No. 5. – P. 3113–3119.

162. Cireli A.C., Onar N., Ebeoglugil M.F., Kayatekin I., Kutlu N., Culha O., Celik E. Development of flame retardancy properties of new halogen–free phorous doped SiO₂ thin films on fabrics // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 105, No. 6. – P. 3747–3756.

163. Mahltig B., Buttcher H., Rauch H., Dieckman U., Nitsche R., Fritz T. Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 485, No 1–2. – P. 108–114.

164. Li F.Y., Xing Y.J., Ding X., Zu Y. Immobilization of papain on cotton fabric by sol–gel method // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2007. – Vol. 40, No. 7. – P. 1692–1697.

165. Horrocks A.R. High performance textiles for heat and fire protection // *High Performance Textiles and their Applications Woodhead Publishing Series in Textiles*. – 2014. – P. 144–175.

166. Brancatelli G., Colleoni C., Massafra M.R., Rosace G. Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behaviour of cotton fabrics // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96, No 4. – P. 483–490.

167. Cireli A.C., Onar N., Ebeoglugil M.F., Kayatekin I., Kutlu N., Culha O., Celik E. Development of flame retardancy properties of new halogen-free phosphorous doped SiO₂ thin films on fabrics // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 105, No 6. – P. 3747–3756.

168. Hribernik S., Smole M.S., Kleinschek K.S., Bele M., Jamink J., Gaberscek M. Flame retardant of SiO₂-coated regenerated cellulose fibres // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Vol. 92, No. 11. – P. 1957–1965.

169. Yaman N. Preparation and flammability properties of hybrid materials containing phosphorous compounds via sol-gel process // *Fibers and Polymers*. – 2009. – Vol. 10, No. 4. – P. 413–418.

170. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Sol-gel treatments for enhancing fire stability of cotton fabrics: optimization of the process and evaluation of durability // *Cellulose*. – 2011. – Vol. 18, No. 1. – P. 167–177.

171. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol-gel processes // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 85, No. 3. – P. 599–608.

172. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Cotton fabrics treated with hybrid organic-inorganic coatings obtained through dual-cure processes // *Cellulose*. – 2011. – No. 18. – P. 1335 – 1348.

173. Tata J., Alongi J., Carosio F., Frache A. Optimization of the procedure to burn textile fabrics by cone calorimeter: part I. Combustion behavior of polyester // *Fire and Materials*. – 2011. – No. 35. – P. 397–409.

174. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Sol-gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: effect of the structure of the

alkoxysilane precursor // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 87, No. 1. – P. 627–635.

175. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol–gel processes // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 87, No. 3. – P. 2093–2099.

176. Huang C., Yang X.J., Lu L.D., Wang X. Theoretical study on efficiency of anti-explosion and fireproof agents // Chinese Journal of Chemistry. – 2005. – Vol. 23, № 11. – 1503–1509.

177. Patricia I., Dolez. Application of nanomaterials in textile coatings and finishes // Nanomaterials–Based Coatings Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies. – 2019. – P. 139–169.

178. Tata J., Alongi J., Frache A. Optimization of the procedure to burn textile fabrics by cone calorimeter: part II. Results and discussion on nanoparticle finished polyester // Fire and Materials. – 2011. – No. 36. – P. 527–536.

179. Sarah B., UlaetoJerin K., Pancrecious T.P.D., Rajan B.C., Pai. Noble metal–metal oxide hybrid nanoparticles fundamentals and applications Micro and Nano Technologies // Smart Coatings. – 2019. – P. 341–372.

180. Horrocks A.R., Nazare S., Masood R., Kandola B., Price D. Surface modification of fabrics for improved flash–fire resistance using atmospheric pressure plasma in the presence of a functionalized clay and polysiloxane // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – Vol. 22, No. 1. – P. 27–39.

181. Hongfei Cheng Yi Zhou Qinfu Liu Kaolinite Nanomaterials: preparation, properties and functional applications // Nanomaterials from Clay Minerals A New Approach to Green Functional Materials Micro and Nano Technologies. – 2019. – P. 285–334.

182. Günter Beyer. Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate // Polymers for Advanced Technologies. – 2006. – Vol. 17, Issue 4.

183. Dong L.Y., Zhu Y. J. A new kind of fireproof, flexible, inorganic, nanocomposite paper and its application to the protection layer in flame-retardant fiber-optic cables // *Chemistry European Journal*. – 2016. – Vol. 23, Issue 19. – 4597–4604.

184. Alongi J., Brancatelli G., Rosace G. Thermal properties and combustion behavior of POSS- and bohemite-finished cotton fabrics // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 123, No. 1. – P. 426–436.

185. Akshay Kakar Elammaran Jayamani, Khusairy M., BakriMd B., Rahman R. Durability and sustainability of the silica and clay and its nanocomposites // *Silica and Clay Dispersed Polymer Nanocomposites Preparation, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. – 2018. – P. 137–157.

186. Raabe J., Fonseca A., Bufalino L., Ribeiro C., Martins M., Marconcini J. M., Tonoli G. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 114. – P. 424–431.

187. Nour F. Attia, Mona Moussa, Aida M.F. Sheta, Rehab Taha, Heba Gamal Synthesis of effective multifunctional textile based on silica nanoparticles // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 106. – P. 41–49.

188. Jiao Ch.M., Chen X.L. Influence of fumed silica on the flame-retardant properties of ethylene vinyl acetate/aluminum hydroxide composites // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 120, № 3. – P. 1285–1289.

189. Nodera A., Kanai T. Flame retardancy of polycarbonate-polydimethylsiloxane block copolymer/silica nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 101, № 6. – P. 3862–3868.

190. Iler R.K. Multilayers of colloidal particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1966. – Vol. 21, No. 6. – P. 569–594.

191. Ariga K., Hill P.H., Ji Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic

application // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 9, No. 9. – P. 2319–2340.

192. Decher G. Polyelectrolyte multilayers, an overview // *Multilayer thin films, sequential assembly of nanocomposite materials*. – Wiley VCH: Weinheim, 2003. – P. 1–46.

193. Hammond P.T. Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale // *Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 16, No. 15. – P. 1271–1293.

194. Halasz K., Grozdits G., Csóka L. Functional nanostructured coatings via layer-by-layer self-assembly // *Anti-Abrasive Nanocoatings Current and Future Applications*. – 2015. – P. 249–281.

195. Jiang Z., Wang Ch., Fang S., Ji P., Wang H., Ji C. Durable flame-retardant and antidroplet finishing of polyester fabrics with flexible polysiloxane and phytic acid through layer-by-layer assembly and sol-gel process // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – Vol. 135, Issue 27.

196. Forsman N., Lozhechnikova A., Khakalo A., Johansson L., Vartiainen J., Österberg M. Layer-by-layer assembled hydrophobic coatings for cellulose nanofibril films and textiles, made of polylysine and natural wax particles // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 173. – P. 392–402.

197. Carosio F., Alongi J., Malucelli G. Layer by Layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester-cotton blends // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 88, Issue 4. – P. 1460–1469.

198. Sharma Kal R. Process considerations for nanostructured coatings // *Anti-Abrasive Nanocoatings Current and Future Applications*. – 2015. – P. 137–153

199. Jang W., Grunlan J. C. Robotic dipping system for layer-by-layer assembly of multifunctional thin films // *Review of Science Instruments*. – 2005. – No. 76. – P. 103901–103904.

200. Schlenoff J.B., Dubas S.T., Farhat T. Sprayed polyelectrolyte multilayers // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, No. 26. – P. 9968–9969.

201. Carosio F., Alongi J., Malucelli G. α –zirconium phosphate–based nanoarchitectures on PET fabrics through Layer–by–Layer assembly: morphology, thermal stability and flame retardancy // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21, No. 28. – P. 10370–10376.

202. Одяг пожежника захисний. Загальні технічні вимоги та методи випробовувань: ДСТУ 4366:2005 [Чинний від 2005–01–07]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 35 с. (Національний стандарт України).

203. Смирнова Е.Л. Полимерные материалы для средств индивидуальной защиты в экстремальных условиях / Смирнова Е.Л., Клочков В.И. // Каучук и резина. – 2002. – №4. – С. 37–39.

204. Development of high performance thermal protective clothing // Thermal Protective Clothing for Firefighters Woodhead Publishing Series in Textiles. – 2017. – P. 27–55.

205. Crown E.M., Batcheller J.C. Technical textiles for personal thermal protection // Handbook of Technical Textiles (Second Edition). – Technical Textile Applications. – 2016. – Vol. 2. – P. 271–285.

206. Holmes D.A., Horrocks A.R. Technical textiles for survival // Handbook of Technical Textiles (Second Edition). – Technical Textile Applications. – 2016. – Vol. 2. – P. 287–323.

207. Пат. на изобретение 2213596, Российская Федерация, МПКА41D, А62В. Защитное обмундирование для пожарных / Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В., Логинов В.И., Семенов С.Ю. – №2002129261/12; Надр. 10.10.2003.

208. Патент РФ на изобретение №2101407 /Журко А.В., Шаталов Э.В., Дорохов А.М., Холстов В.И., Некраха А.В., Кузьмин А.С.// Огнезащищенный текстильный материал. – 1998.

209. Пат. на изобретение №2141403, Российская Федерация, МПК:С09К21/00, А4D13/00. Композиционный материал для защитной одежды / Очкуренко В.И., Мычко. А.А., Бегун В.П., Гоман Н.И.,

Павельева Т.Н., Позняков В.Г. – №951110030/04, заявл. 14.06; опубл. 20.11.1999.

210. Пат. на изобретение 2203993, Российская Федерация, МПКСD06 M15/643, 15/248, C08K 21/14. Огнестойкий текстильный материал / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Никитин Ю.А. – №2001135972/04, опубл. 15.07.03; Бюл. №14.

211. Li Q., Jiang P., Su Z., Wei P., Wang G., Tang X. Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 96, №3.– P. 854–860.

212. Horrocks A.R. Technical fibres for heat and flame protection // Handbook of Technical Textiles (Second Edition) – Technical Textile Applications. – 2016. – Vol. 2. – P. 237–270.

213. Пат. на изобретение 2201352 C1, Российская Федерация, МПК: B2B27/04, A62B17/00. Теплостойкий защитный материал /Смирнова Е.Л., Лукашевский А.В., Шемаков А.В. – № 2001135972/04, Заявл. 25.12.2001; опубл. 27.03.2003.

214. Пат. США, № 6258298, МПК7, C09K21/00, C09K21/02, Flame retardant compositions utilizing amino condensation compounds // Blount David H. – № 09/149847, заявл. 08.09.1998; опубл. 10.07.2001. РЖХим. 2003, № 2, 19У200П.

215. Заявка 1116773 ЕПВ, МПК7, C09K21/00, C09K21/12, Flame retardant compositions and flame retardant resin compositions // Hara Yoshiusa, Tamura Ken, Nishimura Ta-kashi, Matsumoto Nobuo, Nippon Chemical Industrial Co. Ltd, № 99938584.2 Заявл.23.08.1999, опубл.18.07.2001. РЖХим. 2001, № 23, 19Т68П.

216. Пат.2208028, Россия, МПК7, C09D5/18, огнезащитная композиция // Аликин В.Н., Кузмицкий Г.Э., Сегина Г.Ю., Чернышова С.В. и др., № 20021–2481/04, Заявл. 28.01.2002; Надр.10.07.2003, РЖХим. 2004 № 1,19У184П.

217. Crown E.M., Batcheller J.C. Technical textiles for personal thermal protection/ Handbook of Technical Textiles (Second Edition– Technical Textile Applications. – 2016. – Vol. 2. – P. 271–285.

218. Development of high performance thermal protective clothing // Thermal Protective Clothing for Firefighters Woodhead Publishing Series in Textiles. – 2017. – P. 27–55.

219. Mäkinen H. Flame resistant textiles for molten metal hazards // Handbook of Fire Resistant Textiles Woodhead Publishing Series in Textiles. – 2013. – P. 581–602.

220. Абдулин И. А. Разработка огнезащитного состава для текстильных материалов / Абдулин И. А., Валиева З. З., Валеев Н. Х. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №10. – С. 534–537.

221. Патент РФ на изобретение №2265683/ Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В. // Композиция для получения огнестойких текстильных материалов. – 22.12.2003.

222. Mülazim Y., Çakmakçı E., Kahraman M. Preparation of photo curable highly hydrophobic coatings using a modified castor oil derivative as a sol–gel component // Progress in Organic Coatings. – 2011. – Vol. 72, Issue 3. – P. 394–401.

223. Ardanuy M., Faccini M., Amantia D., Aubouy L., Borja G. Preparation of durable insecticide cotton fabrics through sol–gel treatment with permethrin // Surface and Coatings Technology. – 2014. –Vol. 239. – P. 132–137.

224. Yang C.Q. Flame resistant cotton // Handbook of Fire Resistant Textiles Woodhead Publishing Series in Textiles. – 2013. – P. 177–220.

225. Edward D., Weil Sergei, Levchik V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles // Flame Retardants Practical Applications. – 2009. – P. 197–225.

226. Alongi J., Carosio F., Malucelli G. Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 106. – P. 138–149.

227. Sharma K. R. Process considerations for nanostructured coatings // *Anti-Abrasive Nanocoatings Current and Future Applications*. – 2015. – P. 137–153.

228. А.с. 1246576 (СССР). Способ обработки изделий из полимерных материало-ви // Дмитриева В.А., Козлова Т.С., Минаев С.В., Королева Л.Н., Ротин-берг И.П., Михайлов Д.С., Вогман Л.П., Константинова Н.И. - 1986.

229. Amina L., Manal M., A. El-Sheikh Ahmed, Waly I. Enhancement of flame retardancy and water repellency properties of cotton fabrics using silanol based nano composites // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 102. – P. 727–737.

230. Kaur I., Bhati P., Sharma B. Antibacterial, flame retardant, and physico-chemical properties of cotton fabric graft copolymerized with a binary mixture of acrylonitrile and 4-vinylpyridine // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131, № 13. P. 40415–40417.

231. Pakdel E., Naebe M., Kashi S., Cai Z., Wang X. Functional cotton fabric using hollow glass microspheres: Focus on thermal insulation, flame retardancy, UV-protection and acoustic performance // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. – Vol. 141. – Article Number 105553.

232. Gaan S., Salimova V., Rupper P., Ritter A., Schmid H. Flame retardant functional textiles // *Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health*. – 2011. – P. 98–130.

233. Drevelle C., Lefebvre J., Duquesne S., LeBrasa M., Poutch F., Vouters M., Magniez C. Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 88, Issue 1. – P. 130–137.

234. Zhou T., Xu H., Cai L., Wang J. Construction of anti-flame network structures in cotton fabrics with pentaerythritol phosphate urea salt and nano SiO₂ // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 507. – P. 145–175.

235. Chiang C. L., Chang R.-C. Synthesis, characterization and properties of novel self-extinguishing organic-inorganic nanocomposites containing nitrogen, silicon and phosphorus via sol-gel method // *Composites Science and Technology*. – 2008. – Vol. 68, Issue 14. – P. 2849–2857.

236. Kaur I., Verma S. K. Living radical polymerization and grafting of diethyl (acryloyloxy) ethylthiophosphoramidate onto cotton fabric to impart flame retardancy // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205, Issue 7. – P. 2082–2090.

237. Deepu A., Shilpa, G. Owolabi T., Sabu F.A.T., Ange T., Samsul N., Rizal H.P.S., Khalil A. Nanocellulose based aerogels for varying engineering applications // *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. – 2020. – Vol. 2. – P. 155–165.

238. Zhao X., Cavaco-Paulo A., Silva C. Biosynthesis of polyesters and their application on cellulosic fibers // *Advances in Textile Biotechnology (Second Edition) The Textile Institute Book Series*. – 2019. – P. 49–75.

239. Жартовський С.В. Використання солей полігексаметиленгуанідину в складах водних вогнегасних речовин для протипожежного захисту об'єктів із целюлозовмісних матеріалів // *Науковий вісник НЛТУ України: збірка науково-технічних праць*. – Львів: РВВ НЛТУ України, 2018. – Вип. 28.6. – С. 93–98.

240. Жартовский С.В. Разработка водного огнезащитного вещества для пассивной противопожарной защиты объекта с пожарной нагрузкой из тканей // *Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. Научнотехн. журнал*. – Минск, 2013. – Вып. 1 (33). – С. 61 – 69.

241. Жартовський В.М., Цапко Ю.В. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія та практика. – Київ, 2006. – 248 с.

242. Meixiang Lv., Yao C., Yang D., Zeng H. Synthesis of a melamine–cyclotriphosphazene derivative and its application as flame retardant on cotton gauze // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – Vol. 133, Issue 25.– 43555–43558.

243. Qiang–Lin Li, Xiu–Li Wang, De–Yi Wang, Wei–Cheng Xiong, Guang–Hong Zhong, Yu–Zhong Wang A novel organophosphorus flame retardant: Synthesis and durable finishing of poly(ethylene terephthalate)/cotton blends // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 117, Issue 5. – P. 3066–3074.

244. Lam Y. L., Kan C. W., Yuen C. W. M. Effect of titanium dioxide on the flame–retardant finishing of cotton fabric // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 121.– № 1.– P. 267–278.

245. Жартовський С.В. Екологічні аспекти вогнезахисту деревини і тканин комплексним засобом ФСГ–1 // *Збірник наукових праць: Вісник ЛДУБЖД, Львів* – 2010. – №4, частина 1. – С. 106 – 111.

246. Жартовський С.В., Коваль О.Д., Маладика І.Г., Кришталь В.М. Дослідження реологічних властивостей водної вогнегасної речовини ФСГ–2 // *Пожежна безпека: теорія і практика: Збірник наукових праць. Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011.* – № 9. – С. 53–60.

247. Жартовский В.М., Жартовский С.В., Коваль А.Д., Маладыка И.Г., Крышталь В.Н. Реологические свойства водного огнетушащего вещества ФСГ–2 // *Материалы XXIV международной научно–практической конференции по проблемам пожарной безопасности, посвященной 75–летию создания института.* – Москва: ВНИИПО, 2012. – С. 142 – 143.

248. Wang X., Lu C., Chen C. Effect of chicken–feather protein–based flame retardant on flame retarding performance of cotton fabric // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131, № 15. – P. 40584–40588.

249. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Sol–gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: Effect of the structure of the

alkoxysilane precursor // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 87, Issue 1. – P. 627–635.

250. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol–gel processes // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 87, Issue 3. – P. 2093–2099.

251. Jiang Z., Li H., He Y., Liu Y., Zhu P. Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus–containing siloxane // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 479. – P. 765–775.

252. Alongi J., Colleoni C., Rosace G., Malucelli G. Sol–gel derived architectures for enhancing cotton flame retardancy: Effect of pure and phosphorus–doped silica phases // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – Vol. 99. – P. 92–98.

253. Kim N.K., Bhattacharyya D. Development of fire resistant wool polymer composites: Mechanical performance and fire simulation with design perspectives // Materials & Design. – 2016. – Vol. 106. – P. 391–403.

254. Бєлїков А.С., Шаломов В.А., Корж Є.М., Булгакова Д.О. Оптимїзація рїшень при виборї компонентів вогнезахисних композицій // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2017. – Вып. 101. – С. 42–47.

255. Przybylaka M., Maciejewska H., Dutkiewicz A., Wesołek D., Władyka–Przybylak M. Multifunctional, strongly hydrophobic and flame–retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds // Polymer Degradation and Stability. – 2016. – Vol. 128. – P. 55–64.

256. Amina L., Manal M., El–SheikhAhmed A., Waly I. Enhancement of flame retardancy and water repellency properties of cotton fabrics using silanol based nano composites // Carbohydrate Polymers. – 2014. – Vol. 102. – P. 727–737.

257. Alongi J., Malucelli G. Cotton fabrics treated with novel oxidic phases acting as effective smoke suppressants // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 90, Issue 1. – P. 251–260.

258. Panda A., Varshney P., Soumya S., Adity Kumar M. Development of liquid repellent coating on cotton fabric by simple binary silanization with excellent self-cleaning and oil-water separation properties // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 181. – P. 1052–1060.

259. Alongi J., Colleoni C., Malucelli G., Rosace G. Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol-gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol. 97, Issue 8. – P. 1334–1344.

260. Liang T., Jiang Z., Wang C., Liu J. A facile one-step synthesis of flame-retardant coatings on cotton fabric via ultrasound irradiation // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134, Issue 30.

261. Tshepiso Princess Molaba, Steve Chapple, Maya Jacob John. Aging studies on flame retardant treated lignocellulosic fibers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – Vol. 133, № 44.– 44175–44179.

262. ДСТУ 4155-2003 «Захист від пожеж. Матеріали текстильні. Метод випробовування на займистість»

263. Weil E.D., Levchik S.V. Flame retardants in commercial use or development for textiles // *Journal Fire Science* – 2008. – Vol. 26. – P. 243–281.

264. Horrocks A.R. Flame retardant finishing of textiles // *Revs Prog Colouration*. – 1986. – Vol. 16. – P. 62–101.

265. Forouharshad M., Montazer M., Moghadam M. B., Saligheh O. Flame retardancy of wool fabric with zirconium oxychloride optimized by central composite design // *Journal Fire Science*. – 2010. – Vol. 28. – P. 561–572.

266. Forouharshad M., Montazer M., Moghadam M. B., Saligheh O. Preparation of flame retardant wool using zirconium acetate optimized by CCD // *Thermochim Acta*. – 2011. – Vol. 520. – P. 134–138.

267. Benisek L., Craven P.C. Evaluation of metal complexes and tetrabromophthalic acid as flame retardants for wool // *Text Res J.* – 1983. – Vol. 53. – P. 438–442.

268. Hall M.E., Shah S. The reaction of wool with N-hydroxymethyl dimethyl phosphonopropionamide // *Polym Degrad Stab.* – 1991. – Vol. 33. – P. 207–212.

269. Horrocks A.R., Zhang S. Char formation in polyamides (Nylon 6 and 6.6) and wool keratin phosphorylated by polyol phosphoryl chlorides // *Text Res J.* – 2004. – Vol. 74. – P. 433–441.

270. Martini P., Spearpoint M.J., Ingham P.E. Low cost wool-based fireblocking inter-liners for upholstered furniture // *Fire Saf J.* – 2010. – Vol. 45. – P. 238–248.

271. Kim N.K., Bhattacharyya D. Development of fire resistant wool polymer composites: Mechanical performance and fire simulation with design perspectives // *Materials & Design.* – 2016. – Vol. 106. – P. 391–403.

272. Mazeyar Parvinzadeh GashtiArash AlmasianMahyar Parvinzadeh Gashti Preparation of electromagnetic reflective wool using nano-ZrO₂/citric acid as inorganic/organic hybrid coating // *Sensors and Actuators A: Physical.* – 2012. – Vol. 187. – P. 1–9.

273. Song R., Chang L., Li B. Flame retardancy and thermal properties of carboxyl-containing polysiloxane derivatives in polycarbonate // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2013. – Vol. 131, Issue 5.

274. Salgaonkar L.P., Jayaram R. V. Thermal and flame-retardant properties of polyester fabric grafted with polyanilines // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2004. – Vol. 93, № 4.– P. 1981–1988.

275. Pei Ni, Youyou Fang, Lijun Qian, Yong Qiu. Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2017. – Vol. 135, № 6.– 45815–45819.

276. Alisa Šehića, Brigita Tomšič, Ivan Jerman, Jelena Vasiljević, Jožef Medved, Barbara Simončič Synergistic inhibitory action of P- and Si-containing

precursors in sol–gel coatings on the thermal degradation of polyamide 6 // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 128. – P. 245–252.

277. Sahyouna Bounor–Legaré J., Ferry V., Sonnier L., Da R., Cruz–Boisson F., Melisa F., Bonhomméd A., Cassagnau P. Synthesis of a new organophosphorousalkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66/PA6 copolymer // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 66. – P. 352–366.

278. Chanchal Kumar Kundu, Lei Song, Yuan Hu. Sol–gel coatings from DOPO–alkoxysilanes: Efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles // *European Polymer Journal*. – 2020. – Vol. 125. – Article Number 109483.

279. Apaydin K., Laachachi A., Ball V., Jimenez M., Ruch D. Intumescent coating of (polyallylamine–polyphosphates) deposited on polyamide fabrics via layer–by–layer technique // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 106. – P. 158–164.

280. Sahyoun J., Bounor–Legaré V., Ferry L., Sonnier R., Cassagnau P. Influence of organophosphorous silica precursor on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – Vol.115. – P. 117–128.

281. Ronan C. Nicolas, Carl-Eric Wilén, Michael Roth, Rudolf Pfaendner, Roswell E. King. Azoalkanes: A Novel Class of Flame Retardants // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2006. – Vol. 27, № 12. P. 976–981.

282. Xu Y., Liu Y., Wang Q. Melamine polyphosphate/silicon-modified phenolic resin flame retardant glass fiber reinforced polyamide-6 // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 129, № 4. – P. 2171–2176

283. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 449, Issue 1. – P. 16–26.

284. Hyun–Sig KilaSungho Lee High flame retardancy of oxidized polyacrylonitrile fibers prepared by effective plasma–assisted thermal

stabilization and electron-beam irradiation // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 178. – P. 107–458.

285. Christopher M. Timperley, Robert E. Arbon, Michael Bird, Stuart A. Brewer, Malcolm W. Parry, David J. Sellers, Colin R. Willis. Bis(fluoroalkyl)acrylic and methacrylic phosphate monomers, their polymers and some of their properties // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2003. – Vol. 121, Issue 1. – P. 23–31.

286. Zhou W., Yan X., Liu P., Jiang M., Xu J. Flame retardant modification of acrylic fiber with hydrazine hydrate and sodium ions // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol. 132.– № 22.– P. 41996–41999.

287. William A. Stubbings, Daniel S. Drage, Stuart Harrad Chlorinated organophosphate and “legacy” brominated flame retardants in UK waste soft furnishings: A preliminary study // *Emerging Contaminants*. – 2016. – Vol. 2, Issue 4. – P. 185–190.

288. Doroudiani S., Doroudiani B., Doroudiani Z. Materials that release toxic fumes during fire/ Toxicity of Building Materials // *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*. – 2012. – P. 241–282.

289. Law R.J. Brominated flame retardants in foods / Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods // *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*. – 2013. – P. 261–278.

290. Dolez P.I., Benaddi H. Toxicity testing of textiles // *Advanced Characterization and Testing of Textiles The Textile Institute Book Series*. – 2018. – P. 151–188.

291. Malak I. A., Cariou R., Vénisseau A., Dervilly–Pinel G., Jaber F., Babut M., Le Bizec B. Occurrence of Dechlorane Plus and related compounds in catfish (*Silurus spp.*) from rivers in France // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 207. – P. 413–420.

292. Ilyas M., Sudaryanto I A., Setiawan E., Riyadi A.S., Isobe T., Tanabe S. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame

retardants in sludge, sediment and fish from municipal dumpsite at Surabaya, Indonesia // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 93, Issue 8. – P. 1500–1510.

293. Tao W., Zhou Z., Shen L., Zhao B. Determination of dechlorane flame retardants in soil and fish at Guiyu, an electronic waste recycling site in south China // *Environmental Pollution*. – 2015. – Vol. 206 – P. 361–368.

294. Anna–Lena Egebäck, Ulla Sellström, Michael S., Mc Lachlan. Decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in Swedish background air // *Chemosphere*. – 2012. – Vol. 86, Issue 3 – P. 264–269.

295. Mikael Remberger, John Sternbeck, Anna Palm, Lennart Kaj, Katarina Strömberg, Eva Brorström–Lundén. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 54, Issue 1. – P. 9–21.

296. Karlsson M., Julander A., van Bavel B., Hardell L. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust // *Environment International*. – 2007. – Vol. 33, Issue 1. – P. 62–69.

297. Ki–In Choi, Suk–Hui Lee, Masahiro Osako Leaching of brominated flame retardants from TV housing plastics in the presence of dissolved humic matter // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 74, Issue 3. – P. 460–466.

298. She–Jun Chen, Yun–Juan Ma, Jing Wang, Mi Tian, Xiao–Jun Luo, Da Chen, Bi–Xian Mai Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 176, Issues 1–3, 15. – P. 979–984.

299. I.N Pérez-Maldonado, M. del Rocio Ramírez-Jiménez, L.P. Martínez-Arévalo, O.D. López-Guzmán, M. Athanasiadou, A. Bergman, M. Yarto-Ramírez, A. Gavilán-García, L. Yáñez, F. Díaz-Barriga. Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children // *Chemosphere*, 2009. – 75(9).– P. 1215–20.

300 Marklund A., Andersson B., Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 53, Issue 9. – P. 1137–1146.

301. Kim J–W., Isobe T., Muto M., Tue N. M., Katsura K., Malarvannan G., Sudaryanto A., Chang K.–H., Prudente M., Viet P. H., Takahashi S., Tanabe S. Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries // *Chemosphere*. – 2014. – Vol. 116. – P. 91–97.

302. Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192с.

303. Шабанова Н. А. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидролизе кремнезема / Шабанова Н.А., Попов В.В., Фролов Ю.Г. // *Коллоидный журнал*. – 1984. – №5. – С. 986–992.

304. Lippert J.L., Melpolder S.B., Kelts L. M. Raman spectroscopic determination of the pH dependence of intermediates in sol–gel silicate formation // *J. Non–Cryst. Solids*. – 1988. – Vol. 104, No. 1. – P. 139–147.

305. Воронков М.Г., Жагата Л.А. Исследования в области алкоксисиланов // *Изв. АН Латв. ССР. сер. хим.* – 1967. – №4. – С. 452–460.

306. Каничи К., Тошинобу Ё., Сумио С. Получение оксидных стекол из алкоколятов металлов методом золь–гель. Исследование силиконовых полимеров, получаемых при гидролизе $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ // Ёгёкёкайси, *Yogyokyoikaishi, J. Ceram. Soc. Jap.* – 1984. – Vol. 92. – No. 5. – P. 241–247.

307. Kordas G., Klein L.C. Effects of water content on gel structure and sol–to–gel transformations // *Sci. Ceram. Chem. Process: Proc. 2nd Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses, and Composites, Palm Coast, Fla.* – New York. – 1985. – P. 108–112.

308. Лазарев В.Б., Амбарцумян С.Г., Привалов В.И. Исследование гидролиз атетраэтоксисилана методом спектроскопии ЯМР¹H // *Высокоочищенные вещества*. – 1989. – №1 – С. 43–50.

309. Sivanada J.S. Study of tetraethyl orthosilicate hydrolysis by in situ generation of water // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1997. – No. 11. – P. 298–300.

310. Brinker C.Y., Keefer K.D., Schaefer D.W. Sol–gel transition in simple silicates // *J. Non–Cryst. Solids*. – 1982. – Vol. 48, No. 1. – P. 47–64.

311. Петрашко А.И., Жданов А.А., Андрианов К.А. Изучение основных факторов, определяющих механизм полимеризации органосилоксановых олигомеров // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – №6. – С. 1005–1009.

312. Colby M.W., Osaka A., Macenzie J.D. Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides // J. Non-Cryst. Solids. – 1988. – Vol. 99, No. 1. – P. 129–139.

313. Расторгуев Ю.И., Сметанина Г.Ф., Кузнецов А.И. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана // Ж. прикл. химии. – 1988. – № 2–3. – С. 1424–1426.

314. Assink R.A., Kay B.D. Sol-gel kinetics. I Functional group kinetics // J. Non-Cryst. Solids. – 1988. – Vol. 99, No. 2–3. – P. 359–370.

315. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.

316. Sakka S., Kamija K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal Alkoxides in relation to the formation of glass fiber and films // J. Non-Cryst. Solids. – 1982. – Vol. 48. – No. 1. – P. 31–46.

317. Патент № 827495 СССР, МКИ С 08 G 77/02. Способ получения этилсиликатного связующего / Загоскин В.Т., Семченко Г.Д., Скакун В.А., Кинаш Ю.В., Лавриненко И.И. – заявл. 17.04.1979; опубл. 07.05.1981; Бюл. № 17.

318. Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевякова М. // ИК-спектроскопия в неорганической технологии. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.

319. Бойчинова Е.С., Брынзова Е.Д., Мохов А.А., Плющева Л.Н., Смирнова В.И. Инфракрасная спектроскопия: Учебное пособие. – Л.: ЛПИ, 1972. – 51 с.

320. Юрченко Н.Э., Меркульева Л.Е., Танкелевич Б.Т. Применение инфракрасной спектроскопии для контроля процесса гидролиза этилсиликата // Литейное производство. – 1970. – №4. – С. 44–46.

321. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С. Кристаллизация SiO_2 изгелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика. – 2001. – №1. – С. 30–32.

322. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

323. Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. / Винарский М.С., Лурье М.В. – М: «Техника», 1975. – 168 с.

324. Danchenko Y., Andronov V., Rybka E., Skliarov S. Investigation into acid basic equilibrium on the surface of oxides with various chemical nature, Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 4, No. 12–88. – P. 17–25.

325. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – ч.1. – 416 с.

326 Косняну К., Видя М. Литье в керамические формы // пер. с рум. М.: Машиностроение, 1980. – 199 с.

327. Скородумова О.Б. Направленный синтез кристаллических фаз в ультрадисперсных порошках с «золь–гель» предысторией // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків, 2001. – №20. – С.97-102.

328. ДСТУ 4047–2001 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально–бытового потребления. Технические условия.

329. Оценка качества огнезащитной обработки тканей / Дудеров Н.Г., Константинова Н.И., Молчадский О.И., Болодьян Г.И. // Полимерные материалы пониженной горючести: Сб. материалов V Международной конференции. Волгоград, 2003. – С. 103–106.

330. Чуппина С.В., Жабрев В.А. Органосиликатные материалы. – СПб: изд–во «Литео», 2016. – 182 с.

331. Иващенко И.Н. Регрессионные модели и оптимизация теплоизоляции комфортного комплекта специальной одежды /

Иващенко И. Н., Усатилов С. В., Шмалько С. П. // Экология человека. – 2016. – №4. – С. 21–25.

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

333. Патент Ru2329196C1. Способ получения моносилана и поликристаллического кремния высокой чистоты. / Белов Е.П., Задде В.В., Стребков Д.С. – Ru2006/135353Аб, заявл. 6.19.2006; опубл. 20.04.2008.

334. 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.

335. Померанцев В.В. Основы практической теории горения: учеб. пособие [для вузов] / Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б. / – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.

336. ДСТУ 8829:2019 «Пожежовибухонебезпечність речовин та матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація»

ДОДАТОК А

**Лістинги програми «Прогнозування еволюції параметрів захищеного і
незахищеного волокна під впливом гарячого середовища»**

Комп'ютерна програма розрахунку еволюції параметрів захищеного і незахищеного волокна під впливом гарячого середовища

Наведені нижче файли розміщуються у одній папці, яку поміщають у папку «work» програми SMath Studio.

Спочатку у текст файла «protection11.m» вводяться чисельні значення всіх параметрів захисного покриття, зовнішнього середовища і час розгляду.

Потім файл «protection11.m» активується. Програма обраховує і видає результат у вигляді графіків залежностей параметрів від часу теплового впливу.

```
.....  
function dy=eq_pr11(t,y)  
% solution of eq_pr11 -разлложение защищенного волокна под тепловым воздействием  
% + разлложение незащищенного волокна под тепловым воздействием  
% температура среды заданн. функц. времени  
% y1-Tc - centre temperature, K  
% y2-Tpr - protectiv layer temperature, K  
% y3-mC - mass of carbon, kg  
% y4-mp - mass of pyrolysis product, kg  
% y5-me - ethan mass, kg  
% y6-mw - water mass, kg  
% y7-mfw - fixed water mass, kg  
% y8-ms - begin dry protection mass, kg  
% y9-Tc_fr - free centre temperature, K  
% y10-mC_fr - free mass of carbon, kg  
% y11-mp_fr - free mass of pyrolysis product, kg  
dy=zeros(11,1);  
%-----  
global T0; % T0 - температура внешнего воздуха, K  
% global nu_a; % коэф. кинематической в-зкости воздуха, м2/с  
global D_02; % D_02- difusion koef O2; м2/с  
D_02=1.8e-5;  
global k_Din; % k_Din=D_02_in/D_02 - koef, D_02_in- difusion koef O2 in iskra; м2/с  
k_Din=0.2 ;  
global ks; % ks- inner reaction area of unit volum, м2/м3  
ks=0.8e4;  
%-----  
global rC0 L;  
global ks_gas ks_gas_w ks_gas_e kp_gas_CH4 kp_gas_CO2;  
ks_gas=0.03; % часть от массы s, что переходит в газы при деструктилизации остова  
ks_gas_w=0.6; % часть от массы газов деструктилизации, что переходит в воду
```

```

ks_gas_e=(1-ks_gas_w); % часть от массы газов деструктилизации, что переходит в
этанол
kp_gas_CH4=0.4; % часть от массы газов пиролиза, что переходит в CH4
kp_gas_CO2=(1-kp_gas_CH4); % часть от массы газов пиролиза, что переходит в CO2
%-----
global cpm_CO2 cpm_CO cpm_N2 bet dHm_CO2 dHm_CO;
cp_C=1.5e3; % cp carbon, j/(kg*K) (сухой древесины)
cp_p=1.5e3; % cp исходных материалов пиролиза, Дж/кг/К
mu_CO2=4.4e-2;% mu_CO2- мол. масса CO2, kg/mol
mu_CH4=1.6e-2;% mu_CH4- мол. масса CH4, kg/mol
cpm_CO2=47.9; % cp CO2, j/(mol*K) (872.5+0.4810*450)*44e-3
cp_CO2=cpm_CO2/mu_CO2; % cp CO2, j/(kg*K) (872.5+0.4810*450)*44e-3
cp_CH4=2.5e3; % cp CH4, j/(kg*K)
kCO2=0.6; kCH4=(1-kCO2); % массовые доли CO2 и CH4 в пиролизных газах
cp_p_g=kp_gas_CO2*cp_CO2+kp_gas_CH4*cp_CH4; % J/(kg*K) теплоемкость газовых
продуктов пиролиза
cpm_CO=31.3; % cpm CO, j/(mol*K) (1030.4+0.1915*450)*28e-3
% cpm N2, j/(mol*K) (1025.8+0.1676*450)*28e-3
cpm_N2=30.8;
%-----
bet=3.76; % количество молей азота на моль кислорода в воздухе
%-----
dHm_CO2=4.09e5; % dH_CO2 -удельн. теплота реакции C+O2=CO2, Дж/мольCO2
dHm_CO=1.23e5; % dH_CO -удельн. теплота реакции C+O2=2*CO, Дж/мольCO
%-----
mu_C=1.2e-2;% mu_C- условн. мол. масса углерода, kg/mol
%-----
global ms_0 Fc Fpr hpr rpr rc;
cp_s=1e3; % J/(kg*K) % начальн. удельн. теплоемкость остова
cp_in=1e3; % J/(kg*K) % удельн. теплоемкость реструктуризованного остова
cp_e=3e3; % J/(kg*K) жидкий этанол
cp_e_g=2e3; % J/(kg*K) газ этанол
cp_w=4.2e3; % J/(kg*K) жидк. вода
cp_w_g=2.5e3; % J/(kg*K) вод-ной пар
cp_fw=3e3; %
cp_s_gas=ks_gas_w*cp_w_g+ks_gas_e*cp_e_g; % J/(kg*K)
global dH_p dH_e dH_w dH_fw dH_s;
% dH_p=1.0e6; %J/kg удельн.теплота пиролиза
% dH_e=-0.8e6; %J/kg удельн. теплота парообразован. этана
% dH_w=-2.2e6; %J/kg удельн. теплота парообразован. воды
% dH_fw=-3e6; %J/kg удельн. теплота парообразован. св-зной воды
% dH_s=0.15e6; %J/kg удельн.теплота деструктилизации
%-----
f=zeros(11,1);
%-----
f(1)=1./(y(3)*cp_C+y(4)*cp_p+1e-27).*(R_p(y)*(dH_p-cp_p_g*(y(1)-T0))-q_tc_cpr(y)*Fc);
f(2)=1./(y(5)*cp_e+y(6)*cp_w+y(7)*cp_fw+y(8)*cp_s+(ms_0-y(8))*(1-ks_gas)*cp_in).*...
(R_e(y).*(dH_e-cp_e_g*(y(2)-T0))+R_w(y).*(dH_w-cp_w_g*(y(2)-T0))+...
R_fw(y).*(dH_fw-cp_w_g*(y(2)-T0))+R_s(y).*(dH_s-ks_gas*cp_s_gas*(y(2)-T0))+...
q_tc_cpr(y)*Fc-q_tc_prf(y,t)*Fpr);
f(3)=-0;
f(4)=-R_p(y);

```

```

f(5)=-R_e(y);
f(6)=-R_w(y);
f(7)=-R_fw(y);
f(8)=-R_s(y);
%-----
f(9)=1./(y(10)*cp_C+y(11)*cp_p+1e-27).*((Rm_CO2_Tf(y)./Tff(y,t))*(dHm_CO2-
(cpm_CO2+bet*cpm_N2).*(y(9)-T0))...
    -alf1(y(10)).*(y(9)-Tff(y,t))*2*pi.*r_C(y(10))*L...
    +R_p1(y).*(dH_p-cp_p_g*(y(9)-T0)));
f(10)=-mu_C*Rm_CO2_Tf(y)./Tff(y,t)*2*pi.*r_C(y(10))*L;
f(11)=-R_p1(y);
%-----
dy=f;
% %-----
.....

function protection11
% solution of eq_pr11 -разлложение защищенного волокна под тепловым воздействием
% + разлложение незащищенного волокна под тепловым воздействием
% температура среды заданн. функц. времени
% y1-Tc - centre temperature, K
% y2-Tpr - protectiv layer temperature, K
% y3-mC - mass of carbon, kg
% y4-mp - mass of pyrolysis product, kg
% y5-me - ethan mass, kg
% y6-mw - water mass, kg
% y7-mfw - fixed water mass, kg
% y8-ms - begin dry protection mass, kg
% y9-Tc_fr - free centre temperature, K
% y10-mC_fr - free mass of carbon, kg
% y11-mp_fr - free mass of pyrolysis product, kg
%----- global variables -----
global T0 R0 P0; %
P0=1.01e5; %давление воздуха, Па
T0=20+273; %T0 - начальн. температура волокна и покрыт., K
R0=8.314; %universal gas constant, J/(mol*K)
%-----
global Tfmax Tf0 tau_f;
% Tff(t)=Tfmax-(Tfmax-Tf0).*exp(-t/tau_f); % K
Tfmax=900+273; %- максимальн. абсолютн. температура среды, K
Tf0=20+273; % - начальн. абсолютн. температура среды, K
tau_f=300; %- характерное врем. выхода на режим, с
%-----
global Tp_cr dTp_cr Te_cr dTe_cr Tw_cr dTw_cr Tfw_cr dTfw_cr Ts_cr dTs_cr; % K
Tp_cr=200+273;
dTp_cr=30;
Te_cr=80+273;
dTe_cr=2;
Tw_cr=100+273;
dTw_cr=2;
Tfw_cr=120+273;
dTfw_cr=5;
Ts_cr=350+273;
.....

```

```

dTs_cr=70;
%-----
global Fc Fpr Vpr hpr rpr ms_0 ks_gas rc rC0 L mC_0;
rc=10e-6; % fiber radius, m
rC0=rc; % rC0 - начальный радиус волокна при свободном горении
hpr=2e-6; % protectiv cover thickness, m
rpr=rc+hpr;% (fiber+cover) radius, m
L=1; %200e-6; % fiber length, m
Vc=pi*rc^2*L; % fiber volume, m3
Fc=2*pi*rc*L; % fiber area, m2
Vpr=pi*rpr^2*L; % protectiv cover volume, m3
Fpr=2*pi*rpr*L; % protectiv cover area, m2
%-----
global ks_gas ks_gas_w ks_gas_e kp_gas_CH4 kp_gas_CO2;
ks_gas=0.03; % часть от массы s, что переходит в газы при деструктилизации остова
ks_gas_w=0.6; % часть от массы газов деструктилизации, что переходит в воду
ks_gas_e=(1-ks_gas_w); % часть от массы газов деструктилизации, что переходит в
этанол
kp_gas_CH4=0.4; % часть от массы газов пиролиза, что переходит в CH4
kp_gas_CO2=(1-kp_gas_CH4); % часть от массы газов пиролиза, что переходит в CO2
%-----
global dH_p dH_e dH_w dH_fw dH_s;
dH_p=1.0e6; %J/kg удельн.теплота пиролиза
dH_e=-0.8e6; %J/kg удельн. теплота парообразован. этана
dH_w=-2.2e6; %J/kg удельн. теплота парообразован. воды
dH_fw=-3e6; %J/kg удельн. теплота парообразован. св-зной воды
dH_s=0.15e6; %J/kg удельн.теплота деструктилизации
%-----
denC=2e3; denp=1.5e3; % плотности C и пиролизных масс, кг/м3
gC_0=0.55; gp_0=1-gC_0; % начальн. массовые доли C и пиролизных масс
r_cav_c_0=0.1; % начальн.пористость волокна
denc_0=(1-r_cav_c_0)/(gC_0/denC+gp_0/denp); % начальн. плотность волокна, kg/m3
mC_0=gC_0*denc_0*Vc; % начальн. масса C, кг
mp_0=gp_0*denc_0*Vc; % начальн. масса пиролизных масс, кг
%-----
denCm=gC_0*denc_0; % средн. плотность C в волокне, kg/m3 (при свободном горении
неизменна)
%denpm=gp_0*denc_0; % средн. плотность p в волокне, kg/m3
%-----
global dene denw denfw dens denin;
dens=1.9e3; denin=2e3; dene=1.5e3; denw=1e3; denfw=1e3; % плотности инертного
остова, этана, воды, св-зной воды, кг/м3
gs_0=0.80; gin_0=0; ge_0=0.04; gw_0= 0.10; gfw_0=1-gs_0-gin_0-ge_0-gw_0; % начальн.
массовые доли инертного остова, этана, воды, св-занной воды
r_cav_pr_0=0.2; % начальн. пористость покрыт.
denpr_0=(1-r_cav_pr_0)/(gs_0/dens+gin_0/denin+ge_0/dene+gw_0/denw+gfw_0/denw); %
начальн. плотность покрыт., kg/m3
ms_0=gs_0*denpr_0*Vpr; % начальн. масса исходного остова покрыт., кг
min_0=gin_0*denpr_0*Vpr; % начальн. масса реструктурированного остова покрыт., кг
me_0=ge_0*denpr_0*Vpr; % начальн. масса этана покрыт., кг
mw_0=gw_0*denpr_0*Vpr; % начальн. масса воды покрыт., кг
mfw_0=gfw_0*denpr_0*Vpr; % начальн. масса св-занной воды покрыт., кг

```

```

%-----
%-----начальные данные -----
y1=T0; y2=T0; y3=mC_0; y4=mp_0; y5=me_0; y6=mw_0; y7=mfw_0; y8=ms_0;
y9=T0; y10=mC_0; y11=mp_0;
%-----
tf=500; % tf - time рассмотрен., s
%-----
% Numerical solution of fire_eq_I -----
options=odeset('RelTol',1.0e-5,'AbsTol',1.0e-6);%задание точности
[T,y]=ode15s(@eq_pr11,[0 tf],[y1 y2 y3 y4 y5 y6 y7 y8 y9 y10 y11],options);
%-----
%----- graph plotting -----
% figure;
% plot(T,y(:,8),'-k',T,(ms_0-y(:,8))*(1-ks_gas),'-r',T,y(:,6),'-b',T,y(:,4),'-g',...
%   T,(ms_0-y(:,8))*ks_gas*ks_gas_w,T,(ms_0-y(:,8))*ks_gas*ks_gas_e,...
%   T,(mp_0-y(:,4))*kp_gas_CH4,T,(mp_0-y(:,4))*kp_gas_CO2)
% legend('m_s','m_i_n','m_w','m_p',...
%   '\Deltam_{w.si-in}','\Deltam_{e.si-in}',...
%   '\Deltam_{CH4.p}','\Deltam_{CO2.p}')
% ylabel('m, кг');
% xlabel('\tau, c');
% title('Массы компонент защиты и получаемых газов')
% axis([0,tf,0,max(ms_0,max(me_0,max(mw_0,mfw_0)))*1.05]);
% grid on;
% %-----
% figure;
% plot(T,Tf_g(T)-273,T,y(:,1)-273,T,y(:,2)-273,T,y(:,9)-273)
% legend('t_f','t_c','t_p_r','t_{c.free}'); % ,y(:,1)
% ylabel('t, ^{o}C');
% xlabel('\tau, c');
% title('Температуры волокна и защиты')
% grid on;
%-----
figure;
subplot(2, 1, 1)
plot(T,Tf_g(T)-273,T,y(:,9)-273,T,y(:,1)-273)
legend('t_f','t_{c.free}','t_c');
ylabel('t, ^{o}C');
xlabel('\tau, c');
title('Температури зовнішнього середовища та незахищеного і захищеного волокна')
grid on;

subplot(2, 1, 2)
plot(T,me_0-y(:,5)+(ms_0-y(:,8))*ks_gas*ks_gas_e,...
T,mw_0-y(:,6)+mfw_0-y(:,7)+(ms_0-y(:,8))*ks_gas*ks_gas_w,...
T,(mp_0-y(:,4))*kp_gas_CH4,...
T,(mp_0-y(:,4))*kp_gas_CO2)
legend('m_{C2H5OH}','m_{H2O}','m_{CH4}','m_{CO2}');
% legend('m_{e.gas}','m_{w.gas}','m_{CH4.gas}','m_{CO2.gas}');
ylabel('m, кг');
xlabel('\tau, c');
title('Маси газів, згенеровані процесом нагріву')

```

```

axis([0,tf,0,ms_0*1.05]);
grid on;
%-----
figure;
plot(T,Tf_g(T)-y(:,9),T,Tf_g(T)-y(:,1))
    legend('t_f-t_{c.free}','t_f-t_c');
ylabel('t, ^{o}C');
xlabel('\tau, c');
title('Перепад температури між зовнішнім середовищем і захищеним та незахищеним
волокном')
grid on;
%-----
figure;
subplot(2, 1, 1)
plot(T,Tf_g(T)-273+10,T,y(:,9)-273,T,y(:,1)-273)
    legend('t_f+10','t_{c.free}','t_c');
ylabel('t, ^{o}C');
xlabel('\tau, c');
title('Температури зовнішнього середовища та незахищеного і захищеного волокна')
grid on;

subplot(2, 1, 2)
plot(T,y(:,8),T,(ms_0-y(:,8))*(1-ks_gas),T,y(:,5),T,y(:,6),T,y(:,7),T,y(:,4),T,y(:,10))
    legend('m_s','m_i_n','m_e','m_w','m_f_w','m_p','m_{C.free}')
ylabel('m, кг');
xlabel('\tau, c');
title('Маси компонент')
axis([0,tf,0,ms_0*1.05]);
grid on;
% %-----
.....

function q=q_tc_cpr(y)
% удельный теплопроводный поток от волокна к покрытию, W/m2
% y1-Tc - centre temperature, K
% y2-Tpr - protectiv layer temperature, K
global hpr; %
% hpr=2e-6; % protectiv cover thickness, m
lam_pr=0.5; % W/m2/K - коэффициент теплопроводности покрыт.
q=lam_pr*(y(1)-y(2))/hpr;
% %-----
.....

function q=q_tc_prf(y,t)
% удельный теплопроводный поток от покрыт. к внешней среде, W/m2
% y2-Tpr - protectiv layer temperature, K
global hpr rpr; %
% hpr=2e-6; % protectiv cover thickness, m
lam_pr=0.5; % W/m2/K - коэффициент теплопроводности покрыт.
lam_a=2e-2; % W/m2/K - коэффициент теплопроводности air.
alf=lam_a/rpr;
q=(y(2)-Tff(y,t))/(hpr/2/lam_pr+1/alf);
% %-----
.....

```



```

function r=r_C(mC)
%радиус волокна, м
% y2-mC - mass of carbon, kg
global rC0; % m начальный радиус
global mC_0; % kg начальн. масса углерода
%-----
r=rC0*sqrt(abs(mC/mC_0));
% %-----

```

```

function Rpp=R_e(y)
%effectiv массов. скорость кипен. этана
% y2-Тпр - protectiv layer temperature, К
% y5-me - ethan mass, kg
global rc hpr; % m
global Te_cr dTe_cr; % К
A=1e4; % c/m
tau_e=A*hpr; %характерное врем. испарен. этана, с
%-----
Rpp=y(5)/tau_e.*exp((y(2)-Te_cr)/dTe_cr).*(1-tetafunc((y(2)-Te_cr)/dTe_cr,10,1));
% %-----

```

```

function Rpp=R_fw(y)
%effectiv массов. скорость кипен. fixed water
% y2-Тпр - protectiv layer temperature, К
% y7-mfw - fixed water mass, kg
global rc hpr; % m
global Tfw_cr dTfw_cr; % К
A=1e4; % c/m
tau_fw=A*hpr; %характерное врем. испарен. fixed water, с
%-----
Rpp=y(7)/tau_fw.*exp((y(2)-Tfw_cr)/dTfw_cr).*(1-tetafunc((y(2)-Tfw_cr)/dTfw_cr,10,1));
% %-----

```

```

function Rpp=R_p1(y)
%effectiv массов. скорость пиролиза, кг/с
% y9-Тс - centre temperature, К
% y10-mC - mass of carbon, kg
% y11-mp - mass of pyrolysis product, kg
global Tp_cr dTp_cr rc; % К
AA=2e5; % c/m
tau_p=AA*rc; %характерное врем. пиролиза, с
%-----
Rpp=y(11)/tau_p.*exp((y(9)-Tp_cr)/dTp_cr).*(1-tetafunc((y(9)-Tp_cr)/dTp_cr,10,1));
% %-----

```

```

function Rpp=R_p(y)
%effectiv массов. скорость пиролиза
% y1-Тс - centre temperature, К
% y4-mp - mass of pyrolysis product, kg
global Tp_cr dTp_cr rc; % К
AA=2e5; % c/m

```

```

tau_p=A*A*rc; %характерное врем. пиролиза, с
%-----
Rpp=y(4)/tau_p.*exp((y(1)-Tp_cr)/dTp_cr).*(1-tetafunc((y(1)-Tp_cr)/dTp_cr,10,1));
% %-----

```

```

function Rs=R_s(y)
%effectiv массов. скорость реструкции остова, кг/с
% y2-Tpr - protectiv layer temperature, K
% y8-ms- не реструктизованн. масса остова, kg
global rc hpr; % m
global Ts_cr dTs_cr; % K
A=4e5; % c/m
tau_s=A*hpr; %характерное реструктизации остова, с
%-----
%Rs=y(8)/tau_s.*exp(-Ts_cr./y(2)).*(1-tetafunc((y(2)-Ts_cr)/dTs_cr,10,1));
% %-----
Rs=y(8)/tau_s.*exp((y(2)-Ts_cr)/dTs_cr).*(1-tetafunc((y(2)-Ts_cr)/dTs_cr,10,1));
% %-----

```

```

function Rpp=R_w(y)
%effectiv массов. скорость кипен. water
% y2-Tpr - protectiv layer temperature, K
% y6-mw - water mass, kg
global rc hpr; % m
global Tw_cr dTw_cr; % K
A=1e4; % c/m
tau_w=A*hpr; %характерное врем. испарен. water, с
%-----
Rpp=y(6)/tau_w.*exp((y(2)-Tw_cr)/dTw_cr).*(1-tetafunc((y(2)-Tw_cr)/dTw_cr,10,1));
% %-----

```

```

function RmCO2t=Rm_CO2_Tf(y)
%effectiv поверхноств. плотность мольной скорости образован.
%умноженн. на абс. температуру внешней среды Tf, K
%CO2 при выгорании углерода, моль/(м2 с)
% y9-T, iskras temperature, K
% y10-mC - mass of carbon, kg
global P0 R0; % presure and universal gases constant, J/(mol K)
global D_O2; % D_O2- difusion koef O2; m2/c
global k_Din; % k_Din=D_O2_in/D_O2 - koef, D_O2_in- difusion koef O2 in iskra; m2/c
global ks; % ks- inner reaction area of unit volum, m2/m3
dd=2*r_C(y(10)); %diametr, m
con_O2_Tf=0.21*P0/R0; %mol concentretion кислорода в воздухе*Tf, моль/м3
%-----
if y(10)<=0 RmCO2t=0;
else RmCO2t=con_O2_Tf./(1./w_CO2(y(9),dd)+dd/2/D_O2);
end
%-----
function wCO2=w_CO2(T,d)
%total reaction coeff. мольной скорости образован.
%CO2 при выгорании углерода, м/с

```

```

global R0; % universal gases constant, J/(mol K)
global D_O2; % D_O2- difusion koef O2; m2/c
global k_Din; % k_Din=D_O2_in/D_O2 - koef, D_O2_in- difusion koef O2 in iskra; m2/c
D_O2_in=k_Din*D_O2;
global ks; % ks- inner reaction area of unit volum, m2/m3
Ea=0.84e5;% activation energy CO2, J/mol
C=10^(2+0.2e-4*Ea);
w=C*exp(-Ea./(R0*T)); %reaction coeff. CO2, м/с
кара=sqrt(w*ks/D_O2_in); % кара - invers length, 1/m
wCO2=w+sqrt(w*ks*D_O2_in).*(1-exp(-кара.*d/6));
% %-----

```

```

function tetafunc=tetafunc(x,x_cr,dx)
%единичн. ступенька на x_cr шириной dx на основе гиперболического тангенса
tetafunc=0.5+0.5*tanh((x-x_cr)/dx);
% %-----

```

```

function TT=Tf_g(t)
% Tf(t)-temperature of gas media, K
% t - time, c
global Tfmax Tf0 tau_f;
% Tfmax- максимальн. абсолютн. температура среды, K
% Tf0 - начальн. абсолютн. температура среды, K
% tau_f- характерное врем. выхода на режим, c
%-----
TT=Tfmax-(Tfmax-Tf0)*exp(-t/tau_f);
% %-----

```

```

function TT=Tff(y,t)
% Tff(t)-temperature of gas media, K
% t - time, c
global Tfmax Tf0 tau_f;
% Tfmax- максимальн. абсолютн. температура среды, K
% Tf0 - начальн. абсолютн. температура среды, K
% tau_f- характерное врем. выхода на режим, c
%-----
TT=Tfmax-(Tfmax-Tf0)*exp(-t/tau_f)+0*y(1); % K
% %-----

```

ДОДАТОК В

**Акти, що підтверджують впровадження
результатів дисертаційної роботи**

Товариство з обмеженою
відповідальністю
«Пожежно-технічне підприємство
«Брандмайстер»

м. Харків

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор

В.І.Сфремов
27 травня 2020 р.

Акт
про використання наукових результатів, отриманих у
дисертаційній роботі Тарахно Олени Віталіївни,
на ТОВ «Пожежно-технічне підприємство «Брандмайстер»

Комісія у складі: помічника керівника ТОВ «ПТП «Брандмайстер» Чернишова Олександра Васильовича (голова комісії), інженера-проектувальника ТОВ «ПТП «Брандмайстер» Гаврилюка Андрія Володимировича, фахівця ТОВ «ПТП «Брандмайстер» Гиля В'ячеслава Федоровича склала даний акт, про те, що наукові результати, отримані в дисертаційній роботі Тарахно О.В., а саме:

- рецептура комплексного гібридного гелю на основі кремнійорганічних сполук технічної чистоти;
- алгоритм нанесення комплексного вогнезахисного покриття на текстильні матеріали залежно від призначення виробу, використані на ТОВ «Пожежно-технічне підприємство «Брандмайстер» при одержанні комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей.

Голова комісії:
помічник керівника
ТОВ «ПТП «Брандмайстер»



О.В.Чернишов

Члени комісії:
інженер-проектувальник
ТОВ «ПТП «Брандмайстер»



А.В.Гаврилюк

фахівець ТОВ «ПТП «Брандмайстер»



В.Ф.Гиль



BRAND TRADE

e-mail: brandtrade.firm@gmail.com

тел.: +38 067 120 10 96; +38 066 558 72 60; +38 068 535 90 01

ТОВ «БРАНД ТРЕЙД» УКРАЇНА, 61017, м. Харків, вул. Кокчетавська, 37, оф.1

код ЄДРПОУ 43458014.

р/р UA293515330000026000052138068 в ПАТ КБ «ПриватБанк»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТОВ «Бранд Трейд»
В.О.Іванов
В.О.Іванов 20 20 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційного дослідження на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук ТАРАХНО Олени Віталіївни

Комісія у складі голови – наукового співробітника науково-дослідного лабораторно-експериментального центру ТОВ «Бранд Трейд» Стрільця В.В. та членів: професора кафедри спеціальної хімії та хімічної технології факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України доктора технічних наук, старшого наукового співробітника Скородумової О.Б. та начальника Краснокутського районного сектору ГУ ДСНС України в Харківській області кандидата технічних наук підполковника служби цивільного захисту Васильєва М.В. склала цей акт про те, що в науково-дослідному лабораторно-експериментальному центрі ТОВ «Бранд Трейд» впроваджені наступні результати дисертаційної роботи на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук здобувача Тарахно О.В.:

– модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини, що забезпечує одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи із рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу використана для проведення порівняльного аналізу існуючих зразків пожежно-рятувального одягу;

– закономірності закріплення гелевого кремнійорганічного покриття по целюлозних волокнах ниток текстильних матеріалів застосовані під час вибору матеріалу, який передбачається використовувати в якості протипожежних завіс.

Впровадження наукових результатів дисертаційного дослідження

ТОВ «БРАНД ТРЕЙД» УКРАЇНА, м. Харків, вул. Кокчетавська, 37, оф. 1

Тел.: +38 067 120 10 96; +38 066 558 72 60; +38 068 535 90 01

Тарахно О.В. дозволило підвищити рівень пожежної безпеки пожежних-рятувальників без зниження рівня економічної ефективності постачальників пожежного озброєння.

Голова комісії

В.В. Стрілець

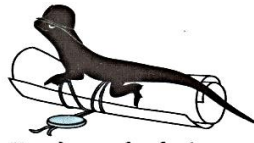
Члени комісії:

докт. техн. наук, с.н.с.

О.Б. Скородумова

підполковник служби цивільного захисту
канд. техн. наук

М.В. Васильєв



Холоднокровне вирішення
пекучих проблем...

**Приватна установа
Науково-дослідний інститут
експертиз в галузі пожежної безпеки**

Україна, 61010, м. Харків, вул. Греківська, буд. 5, кв. 53 - А, код ЄДРПОУ 43468181,
e-mail: ndi.fire.safety@gmail.com, платник податку на додану вартість зі ставкою 20%

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
ПУ «НДІ експертиз в галузі
пожежної безпеки»



Д.Т.Н. ДОШЕНТ

С.В. Росоха

10 вересня 2020 р.

Акт

**про використання наукових результатів, отриманих у
дисертаційній роботі Тарахно Олени Віталіївни,
у ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки»**

Комісія у складі: начальника дослідної лабораторії ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки» Ткачова Андрія Федоровича (голова комісії), старшого наукового співробітника ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки» Тригуба Володимира Віталійовича, наукового співробітника ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки» Пугачова Анатолія Михайловича склала даний акт, про те, що наукові результати, отримані в дисертаційній роботі Тарахно О.В., а саме:

– математична модель процесу нагрівання системи «целюлозовмісне волокно – гелеве покриття» і комп'ютерна програма, що реалізує дану модель, використані у ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки» при прогнозуванні основних параметрів і характеристик захисного покриття, що забезпечать заданий рівень захисту текстильних матеріалів від теплового впливу пожежі.

Голова комісії:

начальник дослідної лабораторії

ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки»

 А.Ф.Ткачов

Члени комісії:

старший науковий співробітник

ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки»

 В.В.Тригуб

науковий співробітник

ПУ «НДІ експертиз в галузі пожежної безпеки»

 А.М.Пугачов

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник 22 ДПРЗ
ГУ ДСНС України в Донецькій області
підполковник служби цивільного захисту
Ігор СБИТНСВ

«27» серпня 2020 р.

АКТ

Впровадження результатів дисертаційної роботи
Тарахно Олени Віталіївни

Комісія у складі: голови – начальника 22 ДПРЗ ГУ ДСНС України в Донецькій області Ігоря СБИТНСВА та членів: заступника начальника кафедри пожежної та рятувальної підготовки факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Романа ПОНОМАРЕНКА, начальника кафедри спеціальної хімії та хімічних технологій факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Олени ТАРАХНО, професора кафедри спеціальної хімії та хімічних технологій факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Ольги СКОРОДУМОВОЇ, склала даний акт про впровадження експериментального дослідного зразка протипожежного полотна (ПП-1) розміром 1,5 x 2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 360 с у комплектацію пожежно-рятувального автомобіля в якості первинного засобу пожежогасіння.

Впровадження результатів дисертаційної роботи Тарахно О.В. у вигляді експериментального дослідного зразка протипожежного полотна (ПП-1), розробленого в рамках виконання науково-дослідної роботи «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканини для нош рятувальних вогнезахисних (НРВ-1)», дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням.

Члени комісії:

канд. техн. наук, ст. наук. співробітник Роман ПОНОМАРЕНКО
канд. техн. наук, доцент Олена ТАРАХНО
д-р техн. наук, ст. наук. Співробітник Ольга СКОРОДУМОВА

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник управління реагування
на надзвичайні ситуації
ГУ ДСНС України в Запорізькій області
Олексій ПУГА
2020 р.



АКТ

Впровадження результатів дисертаційної роботи
Тарахно Олени Віталіївни

Комісія у складі: голови – начальника управління реагування на надзвичайні ситуації ГУ ДСНС України в Запорізькій області Олексія ПУГИ та членів: заступника начальника кафедри пожежної та рятувальної підготовки факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Романа ПОНОМАРЕНКА, начальника кафедри спеціальної хімії та хімічних технологій факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Олени ТАРАХНО, професора кафедри спеціальної хімії та хімічних технологій факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Ольги СКОРОДУМОВОЇ, склала даний акт про впровадження дослідного експериментального зразка протипожежного полотна (ПП-2) розміром 1,5x2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 500 с у комплектацію пожежно-рятувального автомобіля в якості первинного засобу пожежогасіння.

Впровадження результатів дисертаційної роботи Тарахно О.В. у вигляді експериментального дослідного зразка протипожежного полотна (ПП-2), розробленого в рамках виконання науково-дослідної роботи «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканини для нош рятувальних вогнезахисних (НРВ-1)», дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням.

Члени комісії:

канд. техн. наук, ст. наук. співробітник Роман ПОНОМАРЕНКО
канд. техн. наук, доцент Олена ТАРАХНО
д-р техн. наук, ст. наук. співробітник Ольга СКОРОДУМОВА



**ТОВ НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО
«УКРПОЖСТАНДАРТ»**

93400, Луганська область, м.Северодонецьк,
Пр-т Гвардійський 6.30\1 оф.206
т/ф.: +38 (06452) 42-001
E-mail: ukprst@ukr.net

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор ТОВ НВП «Укрпожстандарт»
Чабанова О.О.
«28»  2020р.

АКТ

проведення результатів дисертаційної роботи
Тарахно Олени Віталіївни

Комісія в складі: голови – директора ТОВ НВП «Укрпожстандарт» Ольги ЧАБАНОВОЇ та членів: головного бухгалтера ТОВ НВП «Укрпожстандарт» Герасименко Олени, начальника комерційного відділу ТОВ НВП «Укрпожстандарт» Кравцової Ганни, начальника кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗУ, к.т.н., доц. Олени ТАРАХНО, професора кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗУ, д.т.н, с.н.с. Ольги СКОРОДУМОВОЇ та старшого викладача кафедри інженерної та аварійно-рятувальної техніки НУЦЗУ Дмитра САВЕЛЬЄВА складала даний акт про те, що склади вогнезахисних еластичних кремнеземистих покриттів, розроблені в дисертаційній роботі Олени ТАРАХНО, використані та впроваджені на підприємстві ТОВ ПТО «Укрпожстандарт» для підвищення вогнестійкості захисних костюмів, які виготовляються на підприємстві.

Голова комісії:
Директор
ТОВ НВП «Укрпожстандарт»

О.О. Чабанова

Члени комісії:

головний бухгалтер
ТОВ НВП «Укрпожстандарт»

О.В Герасименко

начальник комерційного відділу
ТОВ НВП «Укрпожстандарт»

Г.В Кравцова

Професор кафедри спеціальної хімії
та хімічної технології, д.т.н., с.н.с.

О.Б.Скородумова

Доцент кафедри спеціальної хімії
та хімічної технології, к.т.н., доц.

Д.І. Савельєв



ЗАТВЕРДЖУЮ
Начальник 22 ДПРЗ
ГУ ДСНС України у Донецькій області
Ігор СБИТНЄВ
2020 р.

АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканини для нош рятувальних вогнезахисних (НРВ-1)»

Комісія у складі: голови – *начальника 22 ДПРЗ* ГУ ДСНС України у Донецькій області Ігоря СБИТНЄВА та членів: *заступника начальника кафедри пожежної та рятувальної підготовки* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Романа ПОНОМАРЕНКА, *начальника кафедри пожежної та рятувальної підготовки* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Павла КОВАЛЬОВА, *начальника кафедри спеціальної хімії та хімічної технології* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Олени ТАРАХНО та *професора кафедри спеціальної хімії та хімічної технології* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Ольги СКОРОДУМОВОЇ, склала цей акт про те, що результати науково-дослідної роботи «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканини для нош рятувальних вогнезахисних (НРВ-1)» впроваджені в 22 ДПРЗ ГУ ДСНС України у Донецькій області у вигляді:

- дослідження впливу технологічних факторів одержання селективних прекурсорів на вогнестійкість кремнеземистих покриттів.

Впровадження отриманих результатів дозволяє підвищити рівень підготовки особового складу чергових караулів при проведенні занять із службової підготовки.

Члени комісії:

д-р техн. наук, с.н.с.

канд. техн. наук, доцент

канд. техн. наук, доцент

д-р техн. наук, с.н.с.

Роман ПОНОМАРЕНКО

Павло КОВАЛЬОВ

Олена ТАРАХНО

Ольга СКОРОДУМОВА



ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник управління реагування на надзвичайні ситуації ГУ ДСНС України у Запорізькій області
Олексій ПУГА
17 лютого 2020 р.

АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканини для нош рятувальних вогнезахисних (НРВ-1)»

Комісія у складі: голови – *начальника управління реагування на надзвичайні ситуації* ГУ ДСНС України у Запорізькій області Олексія ПУГИ, та членів: *начальника кафедри пожежної та рятувальної підготовки* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Павла КОВАЛЬОВА, *заступника начальника кафедри пожежної та рятувальної підготовки* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Романа ПОНОМАРЕНКА, *начальника кафедри спеціальної хімії та хімічних технологій* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Олена ТАРАХНО та *професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології* факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Ольга СКОРОДУМОВА, склала цей акт про те, що результати науково-дослідної роботи «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканини для нош рятувальних вогнезахисних (НРВ-1)» впроваджені в управлінні реагування на надзвичайні ситуації ГУ ДСНС України у Запорізькій області у вигляді:

- дослідження впливу технологічних факторів одержання селективних прекурсорів на вогнестійкість кремнеземистих покриттів.

Впровадження отриманих результатів дозволяє підвищити рівень підготовки особового складу чергових караулів при проведенні занять із службової підготовки.

Члени комісії:

канд. техн. наук, доцент

Павло КОВАЛЬОВ

д-р техн. наук, с.н.с.

Роман ПОНОМАРЕНКО

канд. техн. наук, доцент

Олена ТАРАХНО

д-р техн. наук, с.н.с.

Ольга СКОРОДУМОВА

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з навчальної та методичної
роботи НУЦЗ України,
кандидат психологічних наук, професор

_____ Олег НАЗАРОВ
„ 24 ” _____



А К Т

про впровадження результатів дисертаційної роботи
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 «Пожежна безпека» О.В. Тарахно

Комісія у складі:

голова комісії: заступник начальника кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, д-р т.н., доцент Кустов М.В.,

члени комісії: професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, д-р т.н., доцент Кірсев О.О., доцент кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, к.т.н., доцент Трегубов Д.Г.,

склала цей акт про те, що результати дисертаційної роботи, а саме:

- основні принципи вибору методів та способів зниження пожежної небезпеки твердих горючих матеріалів органічного походження;

- класифікація та характеристики основних методів вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження та призначення;

- розроблені вогнезахисні покриття на основі кремнеземистих гелів;


- методика проведення лабораторних експериментальних досліджень параметрів вогнезахисної дії комплексних гібридних гелів з метою захисту текстильних матеріалів від теплового впливу малокалорійних та потужних джерел запалювання,

впроваджені в навчальний процес Національного університету цивільного захисту України при вивченні дисципліни «Теорія розвитку та припинення горіння» у розділі «Горіння твердих горючих матеріалів» (спеціальності 261 «Пожежна безпека», освітньо-професійна програма – пожежна безпека, перший (бакалаврський) рівень вищої освіти) та дисципліни «Технологія вогнестійких захисних покриттів» (спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньо-професійна програма – радіаційний та хімічний захист, другий (магістерський) рівень вищої освіти).

Це дозволило підвищити ефективність навчального процесу та якість викладання аспектів взаємозв'язку означених дисциплін з майбутньою професією слухачів.

Даний акт не є підставою для одержання премій та інших винагород із фондів Національного університету цивільного захисту України.

Голова комісії:


Максим КУСТОВ

Члени комісії:


Олександр КІРСЄВ


Дмитро ТРЕГУБОВ