

Голові спеціалізованої
вченої ради Д 64.707.01
Національного університету
цивільного захисту України

м. Харків, вул. Чернишевська, 94, 61023

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Тарахно Олени Віталіївни «Розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах», яку представлено на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

1. Актуальність теми

Широке використання текстильних виробів у різних галузях життя обумовлюють необхідність висунення відповідних вимог пожежної безпеки до їх використання. Основним параметром пожежної безпеки для текстильних матеріалів є час їх вогнестійкості. Особливу актуальність проблема підвищення вогнестійкості тканин має за умови застосування таких матеріалів у критичних умовах надзвичайних ситуацій, наприклад пожежні рукави, захисний одяг пожежних тощо. Однак, за рахунок того, що більшість текстильних матеріалів з відповідними експлуатаційними характеристиками виготовляються із горючих натуральних або синтетичних речовин, покращення їх вогнетривких властивостей досягається шляхом використання вогнезахисних покриттів різної фізико-хімічної природи.

Існуючі на сьогодні методи та хімічні складки для підвищення вогнезахисту текстильних матеріалів розподіляються на два класи. До першого класу відносяться методи поверхневого покриття тканин вогнестійкими складами, другий підхід полягає у просоченні волокон текстильних матеріалів. Кожен з цих підходів володіє своїми перевагами та недоліками, однак в кожному випадку існує протиріччя між збільшення часу захисної дії та довгостроковим збереженням експлуатаційних властивостей текстильних матеріалів. Так, покриття, які містять органічні сполуки, мають високі експлуатаційні властивості, однак низьку вогнезахисну дію. Склади з неорганічних компонентів добре захищають від впливу вогню, однак різко знижують еластичність матеріалів та є недовговічними при експлуатації.

Незважаючи на широкий спектр існуючих вогнезахисних покриттів проблема сукупного досягнення таких параметрів, як високий час вогнестійкості текстильного матеріалу, збереження характеристик оброблюваних матеріалів, значного терміну збереження вогнезахисних властивостей покриття, екологічна безпека вогнезахисного покриття при

експлуатації матеріалу та термічному розкладанні, залишається не вирішеною. У підсумку це вказує на те, що наукова проблема в сфері пожежної безпеки, а саме розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах, є своєчасною та актуальною.

Крім того, актуальність дисертаційної роботи визначається тим, що обраний напрямок дослідження відповідає переліку проблем, які були наведені в Концепції Загальнодержавної цільової соціальної програми захисту населення і територій від надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру на 2012–2016 роки і завданнях цивільного захисту, які наведені в Кодексі Цивільного захисту України.

Наукове дослідження виконувалось 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).

2. Мета та основна задача дослідження

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

Досягнення поставленої мети передбачає вирішення наступних задач:

1. 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;

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

3. 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;

4. 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;

5. 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;

6. Вивчити вплив методу нанесення гелевого покриття та розчинів антипіренів на вогнезахисні властивості бінарних покриттів;

7. Розробити склади вогнезахисних комбінованих золь-гель композицій на основі компонентів технічного рівня чистоти;

8. Провести комплекс експериментальних досліджень ефективності вогнезахисної обробки тканин розробленими композиціями, оцінити їх вплив на рівень пожежної небезпеки текстильних матеріалів (вогнестійкість, наявність залишкового горіння, димоутворювальну здатність);

9. На основі законів тепло- і масообміну побудувати математичну модель захисної дії гелевого покриття, що враховує основні процеси, які протікають у системі «волокно – захисне покриття – навколишнє середовище», 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;

10. 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.

3. Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що:

- вперше 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.

- вперше 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 звуглювання тканини на 20–30 %, а час термічного руйнування тканини (залежно від типу тканини та складу покриття) підвищує в 2–10 разів.

- вперше запропоновано наукові положення щодо закріплення молекул антипірену на поверхні целюлозного волокна та гелевого покриття шляхом утворення ковалентного зв'язку між функціональними групами целюлози, гелевого покриття та антипірену, що забезпечує підвищення вогнезахисної

дії комбінованих покриттів за рахунок зниження ефекту «висолювання» матеріалу, що захищається.

– вперше 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.

– вперше 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 із рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу.

– 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.

4. Структура та об'єм дисертації

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 сторінок друкованого тексту, 37 таблиць, 105 рисунків.

Вступ розкриває основні положення та надає загальну характеристику роботи.

Перший розділ містить огляд літературних джерел та присвячено аналізу існуючих підходів щодо зниження горючості текстильних виробів. В розділі переконливо показано, що серед доступних на сьогодні підходів щодо поліпшення вогнезахисних властивостей текстильних матеріалів найбільш перспективним є золь-гель метод, який забезпечує якісне оброблення

волокон текстильних матеріалів під час їх виготовлення, а також є дуже ефективним під час просочення текстильних матеріалів комплексними композиціями, наприклад, шляхом пошарової збірки, багат шарових покриттів, що дає переваги з точки зору підвищення властивостей вогнестійкості та надання текстильним матеріалам принципово нових властивостей, таких як гідрофобність, здатність до самоочищення і біоактивність.

Аналіз стану проблеми в розвинених країнах світу показав, що для одержання вогнезахисних покриттів по тканинах на основі матеріалів природного походження та синтетичних матеріалів використовуються різні підходи, які мають свої особливості. Використання антипіренів дозволяє суттєво збільшити час вогнезахисної дії, тому різні виробники захисних покриттів намагаються інтегрувати світовий досвід використання антипіренів у свої методи обробки текстильних матеріалів. При виборі напрямку дослідження на основі проведеного аналізу здобувач акцентував увагу на таких параметрах як здатність оброблених тканин витримувати вплив високих температур та відкритого полум'я, збереження експлуатаційних характеристик матеріалу та зниження токсичності продуктів термічної деструкції.

У другому розділі проаналізовано особливості одержання та дослідження золів на основі кремнезему та еластичних гелевих покриттів на їх основі. Встановлено, що підвищенню однорідності гелю сприяють умови протікання гідролізу з високою швидкістю з одночасним уповільненням поліконденсації. При цьому визначальними параметрами є рН середовища та співвідношення вмісту води та кремнійорганічних речовин. Також показано, що вагомими факторами є концентрація каталізатору, його активність та температура процесу. Аналіз процесу золь-гель переходу показав доцільність розробки гібридних органо-неорганічних складів покриття.

Виходячи з того, що умови проведення золь-гель переходу впливають на розміри гелевих частинок та загальну еластичність матеріалу, дослідження проводились за різних умов проведення реакції гідролізу кремнійорганічних прекурсорів. Експериментальним шляхом встановлено, що режим сушіння впливає на самоорганізацію частинок золю в ланцюжки та їх розміри.

Здобувачем обґрунтовано вибір оптимального складу гібридного гелю SiO_2 та співвідношення метилтриетоксисилану (МТЕОС) та тетраетоксисилану (ТЕОС) за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та рентгенофазного аналізу. Також встановлено, що утворення щільних покриттів гібридних гелів відбувається при м'якому сушінні з протіканням процесів перекоонденсації гелевих часток. Це дозволяє уникнути складних температурних режимів сушіння просоченого матеріалу. Дослідження процесів утворення золів тетраетоксисилану у широкому діапазоні рН показали доцільність їх використання в умовах кислотно-основного гідролізу.

На основі проведених досліджень здобувачем сформульовано теоретичні уявлення щодо процесів одержання еластичних гелів шляхом корегування параметрів дозрівання золю в індукційному періоді.

У третьому розділі здобувачем розроблено склади вогнестійких еластичних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Для цього дисертант спочатку дослідив вогнезахисну дію покриттів на основі гібридного золю метилтриетоксисилану та тетраетоксисилану. У результаті досліджень встановлено, що гібридні покриття відрізняються високою адгезією до целюлозного волокна, не відшаровуються від тканин при механічних навантаженнях та можуть бути використані для вогнезахисту захисного одягу пожежних.

Надалі автор дослідив вогнезахисну дію покриттів, отриманих із лужних золів тетраетоксисилану. При цьому встановлено, що вогнестійкість кремнеземистих покриттів залежить від фазового складу гелю, а додавання етанолу сприяє отриманню однорідної структури гелю, що призводить до мінімізації кількості етокисельних груп на поверхні глобул.

У результаті розробки складів комплексних гелів ТЕОС в умовах кислотно-основного гідролізу здобувач отримав склад золю, який дозволяє збільшити вогнестійкість тканини у 1,5 рази незалежно від структури тканини. Експериментально встановлено, що додавання діамоній гідрофосфату дозволяє збільшити час вогнезахисної дії особливо в разі використання розбавлених золів. Показано, що на вогнестійкість текстильного матеріалу суттєво впливає його щільність та спосіб нанесення вогнестійкого покриття. За результатами досліджень встановлено, що сукупністю показників експлуатаційних та вогнезахисних властивостей перевагу має спосіб нанесення розпиленням розчину діамоній гідрофосфату на висушену поверхню гелевого покриття. Визначено, що використання комплексних антипіренових композицій на основі діамоній гідрофосфату та азотовмісних речовин дозволяють збільшити вогнестійкість у 12 разів без втрати еластичності тканини.

Четвертий розділ присвячено створенню математичної моделі вогнезахисної дії гелевого покриття по целюлозних волокнах. Модель заснована на процесах випаровування води при 100 °С, виділенні зв'язаної води при 120–150 °С та екзотермічній реструктуризації силоксанового каркасу з утворенням інертного газу при 400 °С. Слід зазначити, що автором враховано, що проникнення кисню ззовні до поверхні волокна через шар захисного покриття має виключно дифузійний характер і стає можливим тільки після завершення внутрішнього газоутворення.

Математична модель вогнезахисної дії гелевого покриття по целюлозних волокнах складається з рівнянь масового та енергетичного балансу з урахуванням балансу маси вуглецевого залишку та основних газових компонент термічного розкладання після закінчення піролізу.

Комп'ютерне моделювання процесу нагрівання волокна текстильного матеріалу, захищеного гелевим покриттям SiO_2 , дозволяє отримувати прогностичні оцінки параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи з рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу. Це дозволить прогнозувати час безпечної роботи пожежних при гасінні пожеж та час збереження експлуатаційних характеристик текстильних матеріалів при потужному тепловому впливі та впливі відкритого вогню.

В п'ятому розділі встановлені фізико-хімічні особливості формування захисного комплексного покриття на поверхні целюлозного волокна. Здобувачем досліджено процеси газоутворення під час термодеструкції зразків тканини обробленої різними вогнезахисними складами на основі кремнеземистого гелю та антипірену. Виходячи з того, що найбільш значущим в процесі димоутворення є механізм реакцій термоокислювального розкладання регулювання цього процесу дає змогу розробляти матеріали зі зниженим димоутворенням.

Встановлено, що застосування комплексних вогнезахисних покриттів на основі системи кремнеземистий гель – антипірен зменшує процес димоутворення під час термічного впливу на матеріал, що суттєво знижує токсичність процесу термодеструкції та тління та дає змогу використовувати оброблені запропонованим вогнезахисним складом текстильні матеріали в місцях з масовим перебуванням людей.

Дослідження механізму закріплення захисного покриття на волокнах тканини показало, що покриття не руйнується при механічній деформації та може міцно триматись на волокнах тканини; розроблене покриття є стійким до дії води та більшості агресивних середовищ; еластичність захисних покриттів залежить від однорідності структури гелю та його товщини, та зменшується із зростанням товщини вогнезахисного шару; нанесення антипіренів підсилює вогнезахисний ефект кремнеземистих покриттів; шари бінарного комплексного покриття незалежно від черговості наносяться на висушену поверхню. Встановлено, що причиною закріплення гелевого покриття на целюлозному волокні є утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлози та антипірену.

У шостому розділі розглянуті окремі пропозиції щодо практичного застосування отриманих результатів дослідження та надані рекомендації. Здобувачем запропонована технологічна схема контролю якості отримання просочувальної композиції ЕТС32Д20Р, яка включає такі операції як: підготовка вихідних компонентів; змішування компонентів із розчинником; гідроліз; зміна рН гідролізату; освітлення розчину. Додатково розроблена процедура контролю процесу виробництва з використанням методів якісного та кількісного аналізу.

Експериментальна оцінка параметрів пожежонебезпеки оброблених зразків тканин проводилась за стандартними методиками. Визначення групи займистості тканини за ДСТУ 4155-2003 показало, що оброблена

вогнезахисним покриттям тканина відноситься до класу важко займистих та важкогорючих матеріалів відповідно до ДСТУ 8829:2019. Оброблені текстильні матеріали мають низьку димоутворювальну здатність (група Д1) та відносяться до матеріалів, які не поширюють полум'я (група РП1) за ДСТУ 8829:2019.

У загальних висновках визначено, що в дисертації запропоновано вирішення важливої наукової 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. За результатами виконаної роботи сформульовані 10 висновків, які загалом відображають зміст роботи і відповідають поставленим задачам та отриманим результатам.

5. Значимість для науки та практики отриманих результатів

Дослідження здобувача в дисертаційній роботі мають явно виражене науково-прикладне значення, яке полягає у розробці вискоєфективних комплексних покриттів для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Розроблений математичний апарат та відповідне програмне забезпечення дозволяють проводити підбір захисних покриттів із заданими властивостями для текстильних матеріалів різного функціонального призначення.

Особливу практичну цінність має розроблений здобувачем порядок технологічних операцій з виготовлення розроблених вогнезахисних покриттів, їх нанесення та контролю якості проведення цих процесів. Результати дисертаційних досліджень можуть бути використанні при виготовленні захисного одягу пожежних, модифікації вже існуючих комплектів захисного одягу та вогнезахисту текстильних матеріалів різного призначення.

Практична цінність отриманих здобувачем результатів підтверджена актами впровадження у діяльність ТОВ «Пожежно-технічне підприємство «Брандмайстер»» під час одержання комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей, в науково-дослідному лабораторно-експериментальному центрі ТОВ «БрандТрейд», у ПУ «НПІ експертиз у галузі пожежної безпеки» під час прогнозування основних параметрів і характеристик захисного покриття, що забезпечать заданий рівень захисту текстильних матеріалів від теплового впливу пожежі, на підприємстві ТОВ ПТО «Укрпожстандарт» для підвищення вогнестійкості захисних костюмів, які виготовляються на підприємстві, у підрозділах ДСНС України в Донецькій та Запорізькій областях, а також у навчальний процес Національного університету цивільного захисту України під час викладання дисциплін «Теорія розвитку та припинення горіння» (спеціальність 261 «Пожежна безпека») та

«Технологія вогнестійких захисних покриттів» (спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»).

Результати дисертаційної роботи втілено в розроблення 2 патентів України на корисну модель.

6. Оформлення дисертації, автореферату та апробація результатів дослідження

Дисертація і реферат написані грамотно. Автореферат за змістом відображає основні положення дисертації, її структуру. Стиль викладу забезпечує наочність і доступність сприйняття.

Матеріали дисертації досить повно викладені в роботах здобувача, а також доповідались на 15 науково-технічних та науково-практичних конференціях, серед яких доцільно виділити міжнародні конференції «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы» (м. Мінськ, Білорусь, 2005 р.), «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації» (м. Львів, 2016 р.), «Надзвичайні ситуації: безпека та захист» (м. Черкаси, 2020 р.), «Проблеми надзвичайних ситуацій», (м. Харків, 2020 р.).

7. Загальні зауваження по дисертації

Незважаючи на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, слід зазначити наступні зауваження.

1. На сьогодні існує широкий спектр текстильних матеріалів різної структури та фізико-хімічної природи. В дисертаційній роботі не вказані особливості формування розроблених вогнезахисних покриттів у разі нанесення на волокна різного класу матеріалів.

2. В дисертаційній роботі не вказано, за якою методикою проводилась перевірка довговічності нанесених на тканини вогнезахисних покриттів.

3. В роботі показано, що на характеристики вогнезахисних гелів суттєво впливає їх рН, але регулювання рН пропонується лише додаванням антипіренів, які мають своє цільове призначення. Автор не пропонує регулювання рН введенням додаткових речовин, що могло б надати можливість оптимізувати концентрацію антипірену для досягнення певних вогнезахисних властивостей.

4. В якості одного з шляхів застосування розроблених вогнезахисних покриттів пропонується використання для збільшення вогнестійкості захисного одягу пожежних, який окрім теплового впливу може знаходитись під впливом водного середовища. Однак поводження розроблених вогнезахисних покриттів під впливом води в дисертаційній роботі не досліджено.

5. Незрозуміло, чому в розділі 2 дисертаційної роботи проводиться дослідження гібридних композицій системи метилтриетоксисилану та

тетраетоксисилану, тоді як оптимізація складу покриття в розділі 3 проводиться з використанням технічного етилсилікату ЕТС-40.

6. В розділі 4 дисертаційної роботи робиться припущення про виділення етанолу при термічному розкладанні комплексного вогнезахисного покриття, але при цьому відсутня оцінка впливу такого ефекту на вогнезахисні властивості покриття.

8. Висновок

Зазначені зауваження по дисертаційній роботі не знижують, в цілому, достовірність отриманих наукових положень, висновків та рекомендацій.

Зміст дисертації відповідає спеціальності 21.06.01 – пожежна безпека.

За рівнем актуальності, наукової новизни та практичної значимості дисертаційна робота відповідає основним вимогам пунктів 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старший науковий співробітник», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 зі змінами, які пред'являються до докторських дисертацій, а її автор Тарахно Олена Віталіївна заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
головний науковий співробітник
науково-випробувального центру
Інституту державного управління та
наукових досліджень
з цивільного захисту

С.В. Жартовський

Підпис Жартовського С.В. засвідчую:

Т.в.о. начальника ІДУ НД ЦЗ

полковник служби цивільного захисту
канд.тех.наук., доцент



С.А. Єременко