

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи

за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти

на тему: Розробка технології нанесення антипіренових композицій по захисних кремнеземистих покриттях на основі рідкого скла

Виконав: здобувач вищої освіти 4 курсу за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти, Групи ХТкс-17-243 галузі знань (освітньо-професійної програми) 16 «Хімічна технологія та біоінженерія» («Радіаційний та хімічний захист»)

Олена СПЕКТОР

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Керівник Ольга СКОРОДУМОВА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент Дмитро ТАРАДУДА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Харків – 2021 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) оперативно-рятувальних сил
Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології
Галузь знань 16 «Хімічна та біоінженерія»
Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»
(назва)
Освітньо-професійна програма «Радіаційний та хімічний захист»
(назва)
Рівень вищої освіти перший (бакалаврський)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри
Спеціальної хімії та хімічної
технології

Олена ТАРАХНО
« » 20 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Спектор Олена Микитівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розробка технології нанесення антипіренових композицій по захисних кремнеземистих покриттях на основі рідкого скла
керівник роботи Скородумова Ольга Борисівна, д.т.н.,с.н.с.,професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом НУЦЗ України від «03» 03 2021 року № 41
2. Строк подання курсантом роботи 01.06.2021 р.
3. Вихідні дані до роботи вогнезахист текстильних матеріалів, димовиділення, піроліз, екологічна безпека
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)Розділ 1. Аналітичний огляд
Розділ 2. Характеристика сировини й методика досліджень
Розділ 3. Розробка технології нанесення антипіренових композицій по бінарних вогнезахисних покриттях на основі етилсилікату та рідкого скла
Розділ 4 . Охорона праці
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Мультимедійні слайди – 13 штук
6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

| | | | |
|---------------|---|----------------|------------------|
| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| Охорона праці | Дейнека В. В., доц. каф. | | |

7. Дата видачі завдання 05.03.2021 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання роботи | Примітка |
|-------|--|------------------------|----------|
| 1 | Видача завдання | 05.03.2021 | |
| 2 | Характеристика сировини та методів досліджень | 08.03.2021-12.03.2021 | |
| 3 | Розробка складу експериментальних золів на основі рідкого скла | 15.03.2021-26.03.2021 | |
| 4 | Дослідження золів на живучість | 01.04.2021-02.04.2021 | |
| 5 | Дослідження процесів термодеструкції гелів SiO ₂ | 08.04.2021-22.04.2021 | |
| 6 | Дослідження гелів на вогнестійкість тканин | 08.04.2021-22.04.2021 | |
| 7 | Дослідження димоутворення під дією полум'я | 08.04.2021-22.04.2021 | |
| 8 | Дослідження ступеня пошкодження тканин від дії полум'я | 08.04.2021-22.04.2021 | |
| 9 | Дослідження мікроструктури покриття тканин, просочених експериментальними золями | 03.05.2021-05.05.2021 | |
| 10 | Оформлення розділу ОП | 13.05.2021-15.04.2021 | |
| 11 | Оформлення пояснювальної записки | 21.05.2021 | |
| 12 | Подання роботи на рецензування | 26.05.2021 | |
| 13 | Подання роботи на передзахист | 27.05.2021 | |
| 14 | Подання роботи на захист | 01.06.2021 | |

Здобувач вищої освіти

(підпис)

Олена СПЕКТОР

(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник роботи

(підпис)

Ольга СКОРОДУМОВА

(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

Звіт про ДР: 53 с., 8 рис., 1 табл., 57 джерел.

Ключові слова: рідке скло, захисні кремнеземисті покриття, захисні вогнестійкі покриття, термостійкість, димоутворення, термоокислювальна деструкція, вогнестійкість, текстильні матеріали, антипірени.

Об'єкт досліджень: процеси утворення еластичних вогнезахисних покриттів на основі золів системи етилсилікат - антипірени.

Мета роботи: розробка бінарних складів антипіренових композицій для захисних кремнеземистих покриттів на основі рідкого скла.

Стислий зміст роботи та висновки: під час роботи провели аналітичний огляд технічної літератури щодо вогнезахисту текстильних матеріалів.

Дослідили вплив антипіренів на підвищення вогнезахисної дії покриттів.

Дослідили вплив золю на основі рідкого скла на вогнезахисні властивості покриттів та димоутворення під час горіння.

В результаті проведених досліджень встановлено, що просочення бавовняних тканин золями SiO_2 на основі рідкого скла з добавкою в якості антипірену діаммоній гидрофосфату дозволяє значно зменшити густину задимлення, захистити тканину від загоряння і запобігти тлінню після видалення джерела вогню. Тканини після випробувань не втрачають своєї еластичності, покриття не відшаровуються.

Найбільш перспективним є застосування комплексних вогнезахисних покриттів на основі бінарний кремнеземистий гель – антипірен зменшує процес димоутворення під час термічного впливу на оброблені зразки тканин.

Розробили основні заходи щодо охорони праці.

Область застосування: для вогнезахисту текстильних матеріалів та нош рятувальних.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП | 8 |
| Розділ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД | 9 |
| 1.1. Загальні відомості про текстильні матеріали | 9 |
| 1.1.1. Класифікація текстильних матеріалів | 9 |
| 1.2. Способи підвищення вогнестійкості текстилю | 10 |
| 1.3. Механізм вогнестійкої обробки текстилю | 12 |
| 1.4. Антипірени як вогнегасні засоби та вимоги до них | 13 |
| 1.5. Склад антипіренів | 15 |
| 1.6. Механізм дії антипіренів | 16 |
| 1.7. Небезпечні та потенційно небезпечні антипірени | 17 |
| 1.7.1. Вплив на здоров'я людини | 18 |
| 1.7.2. Вплив на навколишнє середовище | 20 |
| 1.8. Безпечні антипірени | 22 |
| 1.8.1. Інтумесцентні добавки | 22 |
| 1.8.2. Полімерні нанокompозити | 23 |
| 1.8.3. Еко-антипірени | 24 |
| 1.9. Висновки до розділу | 25 |
| Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ Й МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ | 26 |
| 2.1. Характеристика сировини та приготування експериментальних просочувальних композицій | 26 |
| 2.2. Методи досліджень | 27 |
| Розділ 3. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ НАНЕСЕННЯ АНТИПІРЕНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ПО БІНАРНИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ НА ОСНОВІ ЕТИЛСИЛКАТУ ТА РІДКОГО СКЛА | 30 |
| 3.1 Дослідження процесів газоутворення під час термодеструкції експериментальних зразків текстильних матеріалів | 30 |
| 3.2. Висновки до розділу | 36 |
| Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ | 38 |
| 4.1. Визначення небезпечних та шкідливих виробничих факторів при проведенні дослідів | 38 |
| 4.2. Токсикологічна характеристика використовуваних речовин і матеріалів | 39 |
| 4.3. Характеристика пожежовибухонебезпечних властивостей речовин і матеріалів, що досліджуються | 41 |
| 4.4. Висновки до розділу | 44 |
| ВИСНОВКИ | 46 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ | 47 |
| ДОДАТКИ | 53 |

| | | | | | | | |
|--|-------------|---------|--------|------|--|--------|--|
| НУЦЗУ.2.17-16. СХ та ХТ РПЗ-12 | | | | | | | |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | | |
| Розробив | Спектор | | | | | | |
| Перевірив | Скородумова | | | | | | |
| Н. Контр. | Скородумова | | | | | | |
| Затверд. | Тарахно | | | | | | |
| Розробка технології нанесення антипіренових композицій по захисних кремнеземистих покриттях на основі рідкого скла | | | | | | | |
| | | Лім. | | Лист | | Листів | |
| | | 5 | | 53 | | | |
| ХТкс-17-243 | | | | | | | |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

РС – рідке скло

ТМ – текстильний матеріал

ЕТС – етилсилікат

ДАГФ – діамоній гідрофосфат

ГДК – гранично допустима концентрація

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| | | | | | | 7 |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | |

ВСТУП

Забезпечення пожежної безпеки – важлива задача держави. Текстильні матеріали (ТМ) достатньо широко застосовуються в усіх галузях господарства, однак з багатьма перевагами мають високу пожежну небезпеку. Збільшувати вогнезахисні властивості можна двома шляхами: створювати матеріали із термостійких волокон чи використовувати спеціальні вогнезахисні речовини та суміші, що знижують пожежну небезпеку ТМ.

Як відомо, основною складовою нош рятівних є текстиль. Для того, щоб під час рятування та спуску постраждалих з палаючих поверхів будівлі, ноші не спалахували, нашою метою стала розробка вогнестійкого покриття. Воно повинно відрізнятися своєю термостійкістю, гнучкістю, вогнестійкістю та дешевизною. Актуальною проблемою є екологічність вогнезахисних покриттів.

Для одержання вогнезахисних матеріалів у минулих дослідженнях, які проводилися на кафедрі СХХТ, використовували тетраетоксисилан та метилтриетоксисилан, тобто хімічно чисті мономері. З метою зниження вартості антипіренових композицій по захисних кремнеземистих покриттях є пошук та розробка нових складів покриттів на основі дешевших кремнійорганічних компонентів, які виготовляються в Україні та є доступними – рідкого скла.

Розділ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальні відомості про текстильні матеріали

Текстиль – це еластичний матеріал, виготовлений зі штучних або натуральних волокон, пов'язаних між собою, тобто текстиль – тканина, виготовлена з м'яких волокон на ткацькому верстаті. Крім ткацтва існують інші незвичні методи: плетіння, в'язання, валяння.

З текстилю виготовляють: сумки, килими, парашути, полотна, прапори, оббивку для меблів, намети, фільтри та ін.

Текстиль широко використовують в індустріальних цілях. Він застосовується в медицині (імпланти), будівельний текстиль – для зміцнення фундаментів, сільськогосподарський – для захисту врожаю. З текстилю шиється спецодяг для пожежників, зварювальників, людей, які працюють в зоні радіації, виготовляються куленепробивні жилети [1].

1.1.1. Класифікація текстильних матеріалів

Текстиль поділяється на: натуральний (вовняний, бавовняний та ін.), синтетичний (вуглецевий, поліамідний, поліефірний і ін.), штучний (ацетатний, віскозний) і набору волокон.

Натуральні волокна утворюються з природних полімерів тваринного та рослинного походження. Так, з полімеру целюлози складаються волокна бавовни та льону, з полімеру білка кератину – волокна вовни, з полімеру натурального білка – нитки натурального шовку [2].

Вихідним природним полімером для добування штучних волокон є целюлоза або бавовняний пух, які потім піддаються хімічній переробці. Отже, з білків отримують казеїнові і зернові волокна, з целюлози – ацетатні, віскозні й мідно-аміачні волокна.

Синтетичні волокна одержують з синтетичних полімерів, тобто здійснюють синтез нових високомолекулярних сполук з низькомолекулярних речовин. До таких волокон відносяться хлорин, геркулон, лавсан, капрон та інші [3].

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| | | | | | | 9 |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | |

Основними вимогами до текстильних виробів є:

- зупинка горіння та тління захисного матеріалу;
- зменшення утворення диму;
- зменшення утворення токсичних продуктів згоряння;
- перешкоджання поширенню полум'я;
- зниження кількості тепла, що утворюється;
- великий строк використання;
- проста та легка механічна обробка.

При закінченні терміну дії захисної обробки, слід обробити тканину знову, щоб відновити вогнестійкі властивості.

1.2. Способи підвищення вогнестійкості текстилю

Вогнезахист текстильних матеріалів – зниження пожежної небезпеки текстильного матеріалу шляхом спеціальної обробки вогнезахисними засобами (поверхневий вогнезахист з утворенням на поверхні важкорозчинних сполук) чи введення інгібіторів горіння в склад волокон (чи виробу) на стадії виробництва [4].

Текстильні матеріали виробляються з різних видів волокон і мають широку область застосування: у вигляді завіс, штор, матеріалів при виготовленні м'яких меблів, спальної білизни, одягу, килимів та ін. На способи та засоби вогнезахисту значно впливають відмінності текстильних матеріалів, а саме: їхній склад, структура, будова волокон, щільність і товщина полотен, спосіб виготовлення [5]. Кількома шляхами можна отримати волокна і текстильні матеріали з пониженою горючістю:

- застосування високотермостійких волокноутворюючих органічних полімерів;
- застосування неорганічних волокон;
- перетворення волокноутворюючого полімеру на стадії його синтезу;

- перетворення волокна на стадії його формування шляхом використання стабілізаторів і сповільнювачів горіння реакційного і адитивного типу;

- поверхнева або об'ємна обробка волокон, тканин або готових виробів [6].

Відомо декілька видів обробки волокон, текстильних матеріалів чи виробів засобами вогнезахисту:

- поверхнева чи об'ємна обробка з утворенням на їх поверхні важкорозчинних сполук;

- хімічна модифікація волокон вогнезахисними засобами з утворення ковалентних зв'язків між інгібіторами горіння й макромолекулою волокноутворюючого полімеру.

Засоби вогнезахисту для поверхневої чи об'ємної обробки текстильних матеріалів поділяються на дві групи. До першої відносяться різні комбінації бури та борної кислоти, діамоній-фосфати та ін. неорганічні сполуки. Даний клас сполук застосовується для обробки текстильних матеріалів (переважно целюлозних), що не потребують прання. До другої групи відносяться фосфор, фосфоразот- і фосфоргалогеновмісні сполуки, тобто ті, що утворюють на поверхні текстильного матеріалу нерозчинні сполуки та забезпечують стійкість до багаторазового прання [5].

Ефективні засоби вогнезахисту задовольняють усі вимоги до текстильних матеріалів. Для збереження ефекту вогнезахисту після прання при поверхневому способі обробки тканин використовують режим, що містить обов'язкову термообробку. Вогнезахисна ефективність засобів, що використовуються для обробки тканин, повинна пройти випробування, що проводяться по методикам оцінки пожежонебезпечних характеристик для тканин відповідно їхніх функціонального призначення (штори та завіси, спальні речі, елементи легких меблів, спеціальний захисний одяг, килимові покриття та ін.) та області застосування [7].

1.3. Механізм вогнестійкої обробки текстилю

Між обробленим та необробленим антипіренами текстилем є велика різниця з точки зору граничного індексу кисню, кількості теплоти, необхідної для виникнення горіння, швидкості горіння та утворення легкозаймистих і негорючих газів і смоли, тобто можна сказати, що механізм надання вогнезахисної обробки текстилю пов'язаний з процесом горіння волокна та тканини, що контактує з полум'ям. При піролізі у структурі полімеру відбуваються хімічні зміни, при яких починають утворюватися негорючі гази (діоксид вуглецю, водяна пара, чадний газ, водень та ін. окиснювані органічні фітонциди). Коли в присутності горіння, яке з'являється при подальшому підвищенні температури, є займісті гази, кисень швидко спалюється і виробляє більшу кількість теплової енергії, частина якої знову прискорює піроліз полімеру, при цьому виділяється ще більше легкозаймистих газів, в результаті відбувається інтенсивне горіння [8]. Отже, для зменшення утворення займистих газів та маскуванню кисню під час горіння є кілька підходів:

- слід використовувати ті хімічні речовини, які розкладаються при сильній ендотермічній реакції та забезпечують менше виділення тепла;
- необхідно змінити температуру піролізу полімеру, щоб утворювалося більше вуглецю та менше легкозаймистих газів;
- розбавити або замінити навколишній кисень у мікрокліматі, що горить, інертними або негорючими газами для зменшення або зупинки горіння;
- нанести відповідну хімічну речовину, яка буде утворювати склоподібний або пінистий ізолюючий шар на текстильній основі під час горіння, щоб обмежити приплив тепла та (або) кисню [9].

1.4. Антипірени як вогнегасні засоби та вимоги до них

Вогнезахисна обробка відіграє важливу роль серед різноманітної функціональної обробки текстилю, бо це стосується безпосередньо здоров'я людини та небезпек. Натуральні волокна, такі як бавовна, льон, шовк і шерсть, в основному застосовуються в одязі та меблі для дому [2]. Термопластичні синтетичні волокна, такі як поліестер, акрил, нейлон і навіть певною мірою поліпропілен, використовують з тією ж метою, що й натуральні. Але ситуація з термопластичними волокнами є складною через те, що вони стискаються, плавляться і згорають при контакті з вогнем при тому, що їх температури горіння досить високі (450 – 550 °С), однак через свою термопластичну природу волокна спочатку стискаються, а потім плавляться при температурах 165 – 265 °С. Щоб тканини були більш термостійкими, вони повинні мати граничний індекс кисню (LOI) > 27. Такої вогнезахисної дії можна досягнути лише з використанням антипіренів [10].

Антипірени – це речовини чи суміші, що додаються в матеріал (речовину) органічного походження для зменшення горючості. Антипірени необхідні як домішки, здатні змінити характеристики горючості деревини, полімерів, текстильних матеріалів, застосування яких пов'язано з можливим ризиком контакту із джерелами відкритого полум'я; чи впливу високотемпературного теплового потоку, здатного призвести до піролізу, займанню цих органічних речовин.

Для зниження горючості поліолефінів, полістиролу та його сополімерів широко розповсюджено введення галогеновмісних сполук. Проведені дослідження виявили, що вплив таких антипіренів заснований на утворенні значної кількості коксу, який не потрапляє в полум'я. Це призводить до об'єднання полум'я вуглецем та, відповідно, горючими газами [11].

Дуже часто в якості антипіренів використовують сполуки стибію. Одним з найбільш ефективних інгібіторів процесів горіння та тління різних полімерів вважають фосфор та його сполуки. Дія фосфоровмісних антипіренів зазвичай пояснюють наступним чином. При піролізі полімерів, що містять сполуки фосфору, відбувається утворення фосфорної кислоти та її

ангідридів, які каталізують дегідрування та дегідратацію, сприяють процесу карбонізації. Продукти піролізу сполук фосфору інгібують реакції в газовій фазі за рахунок дезактивації активних радикалів в полум'ї.

Загибель активних центрів призводить до зменшення швидкості реакції в газовій фазі та до зменшення тепловиділення й зниження максимальної температури полум'я. На поверхні полімеру, що піролізується, відбувається утворення захисного карбонізованого шару, який може ускладнювати вихід горючих продуктів деструкції та, крім цього, діє як тепловий екран, зменшуючи надходження тепла до полімеру [9].

Для композитних матеріалів, що містять негорючі інертні наповнювачі, звичайним методом зниження горючості є модифікація полімерної матриці. Досліджена горючість поліаміду, наповненого склом, в який в якості антипірену вводили органічні сполуки з триазіновими циклами, фосфором, фосфором та галогенами, червоний фосфор та деякі неорганічні сполуки [11].

Як ефективні антипірени широко застосовують оксиди та гідроксиди різних металів, солі органічних та неорганічних кислот. Суттєвою перевагою цих антипіренів є те, що їх можна використовувати в концентраціях, набагато менших за фосфор та галогеновмісних домішок.

Широке розповсюдження отримало введення в матеріал мікрокапсульованих антипіренів. Такий спосіб має ряд переваг. Можна знизити летючість антипірену та виключити його випаровування в процесі виготовлення та експлуатації матеріалу з домішкою. Можна виготовити матеріал з високою концентрацією антипіренів на поверхні, при цьому фізико-механічні властивості самого матеріалу не змінюються. Крім цього, в мікрокапсульованому виді можливо використовувати в якості антипіренів речовини інакше не придатні для цих цілей. Наприклад, воду, різноманітні токсичні речовини чи ті, які у звичайному вигляді не сумісні з основним матеріалом [7].

Основні вимоги, яким повинні відповідати антипірени:

- перешкоджати запаленню, тлінню, займанню, розповсюдженню відкритого полум'я по поверхням матеріалів, конструкцій, які

пройшли вогнезахисну зовнішню обробку, глибоке об'ємне просочення; в тому числі створюючи теплоізоляційний шар, що спучується;

- не розкладатися при тепловому впливі з появою токсичних продуктів процесу піролізу, горіння;
- не змінювати головні властивості, основні характеристики захищених конструкцій, деталей – твердість, щільність, діелектричні властивості;
- повинні сприяти зниженню димоутворення при поверхневому горінні органічних матеріалів, підданих вогнезахисній обробці;
- не викликати хімічну корозію захищених конструкцій, виготовлених із металічних сплавів;
- не змінювати гігроскопічні властивості деревини після вогнезахисної обробки;
- відсутність токсичних властивостей для людей, тварин;
- не вступати в хімічні реакції з фінішними лакофарбовими покриттями по деревині, металу; не змінювати фактуру, зовнішній вигляд, забарвлення тканин;
- забезпечувати стійкість дерев'яних конструкцій, текстильних матеріалів до біологічного руйнування;
- бути хімічно стабільними речовинами, сполуками, що забезпечують довговічність використання вогнезахисних розчинів, покриттів, домішок, в склад яких вони входять як основні компоненти, що забезпечують стійкість до вогню [12].

1.5. Склад антипіренів

Основні системи, що гальмують горіння, складаються із галогеновмісних сполук, сполук азоту, фосфору, ряду неорганічних сполук.

- Неорганічні антипірени: гідроксид алюмінію, гідроксид магнію, поліфосфат амонію, червоний фосфор та інші – майже 50% від усього світового виробництва інгібіторів горіння.

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| | | | | | | 15 |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | |

- Галогеновмісні (хлор та бромовмісні) антипірени – близько 25% світового виробництва антипіренів.
- Фосфорорганічні антипірени, зазвичай похідні ефірів, – приблизно 20% світового виробництва, фосфорорганічні антипірени можуть включати також атоми броду чи хлору.
- Азотовмісні антипірени застосовуються для обмеженого числа полімерів [7].

Антипірени запобігають чи пригнічують процеси горіння шляхом хімічного чи фізичного впливу в газовій або в конденсованій фазі.

Традиційні антипірени, такі як галоген-, фосфорорганічні чи добавки, що містять важкі метали, мають ряд негативних властивостей. Проблеми оточуючого середовища та здоров'я людини, що виникають при їх використанні, призводять до пошуку нових екологічно безпечних антипіренів для полімерів.

Серед нових напрямлень в гальмуванні горіння можна відмітити наступні: інтумесцентні системи (ті, що спучуються), полімерні наноккомпозити, передкерамічні добавки, легкоплавке скло, різні типи коксоутворювачів, а також нові типи еко-антипіренів на основі поновлюваної природної сировини: лігніну, крохмалю та інші [12].

1.6. Механізм дії антипіренів

В залежності від хімічного складу, антипірени можуть пригнічувати процеси, супутні горінню в твердій, рідкій чи газоподібній фазі. Вони можуть впливати на окремі стадії високотемпературного піролізу, спалахування чи розповсюдження полум'я.

Механізм дії антипіренів заснований на наступних принципах [7]:

- на термічному хімічному розкладі антипіренів під дією відкритого вогню, високої температури нагріву, що йдуть з великим поглинанням теплової енергії та з виділенням негорючих газів, що розбавляють палаючу повітряну суміш;

- на зміні процесу піролізу органічних матеріалів в напрямку утворення як негорючих газів, так і вогнестійкого коксового залишку;
- на інгібуванні – різкому гальмуванні процесу окислення органічних матеріалів;
- на зміні напрямку процесу піролізу в бік збільшення утворення летючих вуглецевих речовин, які не беруть участі в процесі горіння, при одночасному зменшенні об'єму утворених горючих газів.

Галогеновмісні антипірени діють головним чином завдяки хімічному втручанню в процеси, що протікають за радикально-цепним механізмом в газовій фазі під час горіння. Активні радикали *ОН та *Н, що утворюються при горінні, інгібуються радикалами бромованого або хлористого антипірену, які утворюються при термолізі антипірену, та виводяться із зони горіння.

Механізм вогнегальмування гідроксидами алюмінію чи магнію полягає в поєднанні різноманітних фізико-хімічних процесів. Так, при нагріванні гідроксиди виділяють пари води, які охолоджують полімерну матрицю до температури нижче, ніж потребується для підтримки процесів горіння. Оксиди здатні також каталізувати процеси коксоутворення і формувати захисний шар на поверхні полімеру, що горить [13].

Сполуки фосфору впливають, головним чином, на реакції, що проходять в твердій фазі. При термічній деструкції фосфоровмісні антипірени перетворюються в поліфосфорну кислоту, яка в конденсованій фазі каталізує процеси дегідратації полімерного субстрата, що піролізується, та призводить до його карбонізації. Проте, деякі сполуки фосфору можуть, подібно галогенам, діяти в газовій фазі за механізмом радикального захоплення [6].

1.7. Небезпечні та потенційно небезпечні антипірени

У 1985–1986 роках німецькі дослідники виявили бромовмісні діоксини та фурани в продуктах піролізу бромованого дифенілоксида в лабораторних

дослідах при 510–630°C. Важливість цих дослідів важко переоцінити, оскільки подальше використання цілого класу галогеновмісних антипіренів стало проблематичним внаслідок виділення екстремально небезпечних продуктів забруднення навколишнього середовища. В результаті даних досліджень в Німеччині та Голландії були прийняті заходи з заборони застосування та різкому скороченню виробництва бромованого дифенілоксида через високу ймовірність утворення в процесі горіння та перероблення високотоксичних та канцерогенних бромованих діоксинів та фуранів [12].

Надалі аналогічні заходи були прийняті й в інших країнах Євросоюзу, про що засвідчує ряд нормативних документів, які забороняють використання подібних сполук.

Саме через це інтенсивно розробляють нові екологічно безпечні системи зниження горючості полімерів. Основний акцент на сьогодні робиться на фосфоровмісні антипірени. Вони широко використовуються в різних класах полімерів. Трифенілфосфат, його похідні, фосфонати та інші ефіри фосфорних кислот знайшли застосування в якості антипіренів для полікарбонату, полістиролу, поліфеніленоксида, поліолефінів і т.ін. Проте фосфоровмісні антипірени також можна віднести до потенційно небезпечних для навколишнього середовища та життєдіяльності людини сполук [14].

1.7.1. Вплив на здоров'я людини

Антипірени – це група з'єднань, які додають до матеріалів для припинення, зменшення чи затримання горіння. Проведення багато часу в приміщенні, де рясно використовуються різноманітні хімічні речовини, призвело до занепокоєння, пов'язаним з впливом цих з'єднань на здоров'я людини. В даний час найчастіше використовують FR – полібромовані дифенілові ефіри (PBDE). Виявилось, що мексиканські діти піддаються впливу ПБДЕ. Було взято зразки плазми й кількісно досліджено (газова хроматографія) на вміст ПБДЕ. Шість конгеренів ПБДЕ (БДЕ-47, БДЕ-100, БДЕ-99, БДЕ-153, БДЕ-154 та БДЕ-209) знаходилися в сироватці крові [15].

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | 18 |

Профілі конгеренів ПБДЕ як в побутових товарах, так і в сировині дозволяють припустити, що деякі менш бромовані БДЕ в навколишньому середовищі можуть утворюватися в результаті розкладання більш високобромованих ПБДЕ в ПБДЕ-вмісних продуктах в процесі виробництва, використання та/чи рециркуляції [16].

Також були проведені досліді на таких забруднювачах як: бромовані антипірени (BFR) та перфторовані з'єднання (PFC). Концентрації обох класів з'єднань були виміряні у фламандських зразках домашнього пилу із домівок та офісів. Для всіх BFR медіанна рівні в офісному пилу були на порядок вищими за домашній пил. Розрахунковий вплив на людину був нижче значень референсних доз, встановлених Агентством з охорони навколишнього середовища США для БДЕ-209, ГБЦД, й нижче орієнтовно допустимої добової дози, запропонованої Європейським управлінням безпеки харчових продуктів для ПФОС та ПФОК [17].

В наступному досліді концентрації 10 фосфорорганічних антипіренів (PFR) були виявлені у 89 зразках грудного молока людини, зібраних з Японії, Філіппін та В'єтнаму. Серед цільових з'єднань переважали трис (2-хлорексил) фосфат (ТРЕС) та трифенілфосфат (ТРНР), які були знайдені більш ніж в 60% проб в усіх трьох країнах. Концентрації PFR в грудному молоці були значно вище на Філіппінах, ніж в Японії та В'єтнамі. У порівнянні з попереднім оглядом літератури у Швеції, рівні PFR в грудному молоці людини на Філіппінах були в 1,5–2 рази вище, тоді як рівні в Японії та В'єтнамі були у 4–20 разів нижче, що дозволяє припустити, що ці відмінності можуть бути пов'язані з їхніми варіаціями у використанні вогнестійких продуктів, які використовуються в кожній країні. При оцінці добового надходження PFR немовлятами з грудним молоком у деяких людей накопичування трис (2-бутоксигетил) фосфату (ТВОЕР) та ТСЕР було близьким до контрольної дози (RfD). Це перший звіт, в якому з азіатських країн ідентифіковані PFR в зразках грудного молока людини [14, 50].

1.7.2. Вплив на навколишнє середовище

Дехлоран 602, 603, 604, дехлоран 604 В (СВ) та дехлоран плюс (DP) були проаналізовані в ґрунті та рибі, зібраній на майданчиках з перероблення електронних відходів в Гуйюй. Результати засвідчують, що ґрунт та риба забруднені дехлорановими з'єднаннями, особливо Дек 602 і DP, які показують високі концентрації в зразках поблизу місць утилізації. Дек 604 і Дек 604 СВ не виявлені, визначено, що вони мають більші швидкості розкладання в порівнянні з іншими дехлоранами, припускаючи, що вони можуть бути більш вразливими до розкладання під час процесів перероблення, тому необхідні подальші дослідження для оцінки екологічної долі та стійкості продуктів їх розкладання. Дек 602 не виробляється в Китаї, але виявлення Дек 602 в ґрунті та рибі передбачає, що це може бути пов'язано з імпортом вторсировини із розвинутих країн [18].

З'єднання, родинні дехлорану (DRC), включаючи дехлоран плюс, дехлоран 601, 602, 603, складають групу поліхлорованих антипіренів (FR), які все ще використовуються в промисловості. Зокрема, DRC були виявлені в різноманітних матрицях навколишнього середовища та водяній і наземній біоті, що засвідчує про потенціал біоаккумуляції та біомагніфікації. Дехлоран 601 не знайдено в жодному зразку. Частота виявлення для інших DRC варіювалися від 34 до 100% [19].

Були досліджені забруднення ПХД, ПБДЕ та ГБЦД в мулі, відкладеннях та рибі, різних місцях, включаючи ставки із сирим фільтрувальним матеріалом, плани очищення фільтрату (LTP), контрольні свердловини та ділянки на відкритому муніципальному звалищі в місті Сурабая, Індонезія. Серед ділянок відбору проб найвищий рівень ПХД та ПБДЕ було виявлено в мулі із ставка неочищеного фільтрату. Однак рівні ПХД та ПБДЕ в LTP-1 знизилися, що могло бути пов'язано із бактеріальною деградацією, але не в LTP-2, ГБЦД були більш стабільними в обох LTP. Рівні ПХД і BFR в мулі в справжньому дослідженні були нижче за рівні, вказані в осаді стічних вод із деяких країн [20].

Рівні три- та декабромованих ефірів (БДЕ), 1,2-біс (2,4,6-трибромфеноксі) етану (БТБПЕ) та 1,2-біс (пентабромфеніл) етану (ДеБДетан) були виявлені в повітрі, осілому пилу та людській плазмі в п'ятьох господарствах Швеції. Найрозповсюдженішими компонентами були БДЕ-47, 99, 209. У зразках плазми також були присутні БДЕ-207, 206 в концентраціях аналогічних БДЕ-47. Рівні BFR в пилу та повітрі не залежали від характеристик будинку, таких як житлова площа, матеріал підлоги чи кількість електронних приладів [21].

Декабромдифенілетан (DBDPE) – антипірен, який використовується як заміна декабромдифенілового ефіра (БДЕ-209). Екологічні дані по ДБНЕП мізерні, але дослідження по БДЕ-209 показали, що перенесення на великі відстані в атмосфері призводить до забруднення віддалених регіонів. Було проаналізовано 12 проб повітря з півдня Швеції протягом 24 годин. Найвищі концентрації виявлені, коли повітря надходило з європейського континенту, а найнижчі – в періоди досить застійного повітря над південною Скандинавією. Концентрації ДБЕНП та БДЕ-209 не розрізнялися, що вказує на те, що існують різні джерела цих з'єднань, не пов'язані з основними джерелами викиду сажі чи дрібних частинок [22].

Бромований антипірен гексабромциклододекан (ГБЦД) широко використовується в Європі. Було проведено першу перевірку наявності ГБЦД в навколишньому середовищі Швеції, де ця хімічна речовина не виготовляється, а його промислове використання дуже обмежено. ГБЦД було виявлено в усіх досліджуваних середовищах (в містах та віддалених регіонах, включаючи повітря, воду, осадження та ґрунт) та харчах. Відносно високі концентрації в оселедці та харчових продуктів засвідчує про біоаккумуляцію ГБЦД. Дана речовина може переноситися в атмосфері на великі відстані. Є деякі ознаки того, що дифузійні викиди ГБЦД відбуваються в міському середовищі [23].

1.8. Безпечні антипірени

Абсолютно безпечними на сьогодні є деякі неорганічні гідроксиди. Так, гідроксиди магнію й алюмінію сумісно застосовуються як антипірени для поліолефінів. Але ці безгалогенові добавки не залишилися без недоліків, таких як фізико-механічні характеристики, низькі температури деформації при нагріванні та технічні проблеми, що виникають в процесі перероблення в розплаві.

До екологічно небезпечним антипіреновим системам відносяться: полімерні наноккомпозити на основі шарових силікатів та вуглеродних нанотрубок, прекурсори кераміки, низькоплавке скло, інтумесцентні (ті, що спучуються) системи, органічні коксоутворювачі та еко-антипірени на основі поновлюваної природної сировини (лігніну) та природних полісахарів (крохмалю) [24].

1.8.1. Інтумесцентні добавки

Явище інтумесценції, чи спучування, на поверхні в процесі горіння відбувається під дією одночасного спінювання та карбонізації матеріалу, що горить. Інтумесцентні добавки заведено вважати екологічно безпечними антипіренами через відсутність в навколишньому середовищі високотоксичних продуктів згорання.

Композиції, що складаються з поліфосфату амонію (ПФА) та пентаерітриту, спучуються в умовах горіння. Ряд нових інтумесцентних матеріалів з відповідною термічною стійкістю на основі поліфосфату амонію було розроблено для надання підвищеної вогнестійкості різним полімерним матеріалам. Найбільш розповсюдженим органічним азотовмісним антипіреном є меламін та його похідні, які додаються в інтумесцентні лаки та фарби [25].

Також досить ефективна добавка пентаборату амонію (ПБА) у високомолекулярний поліамід-6. Механізм вогнезахисної дії ПБА полягає в тому, що легкоплавкий склоподібний шар полімерного оксиборату (борного ангідриду) акумулюється на поверхні полімеру, що горить [26].

1.8.2. Полімерні нанокомпозити

Полімерні композити – це матеріали, що складаються з полімерної матриці із заданим розподілом в ній посилювальних елементів: волокнистих, дисперсно-ущільнюючих чи шарових. Традиційні полімерні матеріали складаються з двох чи більшої кількості фаз з чіткою міжфазною межею, при цьому фази мають мікронні та субмікронні розміри. Фізико-механічні властивості композитів залежать від структури та характеристик міжфазної межі та, зазвичай, не перевершують властивостей компонентів, з яких вони складаються. По-іншому поводяться полімерні нанокомпозити – матеріали з нанометровим розміром одної з фаз [27,28].

Пряма інтеркаляція полімерів розплаву – новий метод, що не потребує розчинників. Суміш полімеру та шаруватого силікату нагрівають вище температури скловаріння в стаціонарних чи динамічних умовах (при змішуванні). Модифіковані шаруваті силікати прискорюють процес інтеркаляції. Полімер із розплаву проникає в галереї силікату, формуючи інеркальований чи деламініований гібрид в залежності від ступеня проникнення [29].

Серед полімерних нанокомпозитів на основі шаруватих силікатів в першу чергу можна відзначити класичні результати, отримані на нейлоні 6,6, поліетилені та поліпропілені. Наприклад, в порівнянні з чистим поліетиленом нанокомпозит поліетилену володіє повільним тепловиділенням, яке лімітується швидкістю термічної деструкції полімеру [13].

Характерною особливістю є зниження періоду індукції займання для нанокомпозиту в порівнянні з вихідним полімером [24]. Цей факт може бути пов'язаний або з початковим зменшенням термостабільності системи за рахунок термодеструкції невеликої кількості залишкових алкіламонієвих похідних (250°C), або з каталітичним прискоренням процесу терморозкладання [30].

Для пояснення впливу шаруватих силікатів на процес горіння полімерів запропоновано два механізми зниження горючості:

- формування карбонізованого шару, що ускладнює масо- та теплопередачу між зоною горіння та полімерним матеріалом;
- зниження теплового ефекту та максимальної швидкості тепловиділення в результаті каталітичної активності алюмосилікатів в процесі термічної деструкції полімеру [31].

1.8.3. Еко-антипірени

Відомо, що окислені крохмальні реагенти (ОКР), а також окислений лігнін (ОЛ) знайшли застосування в якості ефективних вогнезахисних просочень, антипіренових присадок при виготовленні різноманітних полімерних матеріалів на базі водорозчинних полімерів і латексів, а також при гасінні пожеж [7].

Водні розчини ОКР та ОЛ мають значно вищі вогнегасні здатності в порівнянні з чистою водою, адже введення в воду ОКР (окиснений картопляний крохмаль) 50-150 г/л дозволяє скоротити час гасіння з 15–16 до 6–10 с.

ОКР та ОЛ можуть знайти застосування як вогнезахисні покриття для деревини. Серед різноманіття розроблених засобів вогнезахисту найбільш ефективними є покриття та склади інтумесцентного типу.

Саме такими є склади на основі ОКР. Механізм вогнезахисної дії таких покриттів пов'язаний з утворенням на обробленій поверхні при високотемпературному нагріванні чи при прямій дії полум'я коксового шару, що спучується. Шар пінококсу проявляє теплозахисний і бар'єрний ефект при масопереносі як горючих матеріалів в зону полум'я, так і кисню повітря до поверхні матеріалу [32].

Водні розчини окисненого лігніну також проявляють себе як ефективні антипірени для деревини та целюлозно-паперових виробів [33]. Але механізм дії ОЛ заснований на поверхневому коксоутворенні внаслідок реакції твердофазного інгібування процесів високотемпературної деструкції целюлози ускладнений поліфенолами, які входять в структуру лігніну.

Отже, такі антипірени є екологічно безпечними, не утворюють токсичних продуктів, одержуються з поновлюваної сировини та являють собою новий клас екоматеріалів [12].

1.9. Висновки до розділу та вибір напрямку досліджень

Розробка технології нанесення антипіренових композицій по захисних кремнеземистих покриттях є актуальним напрямком досліджень. Такі покриття повинні зберігати еластичність та гнучкість тканини, збільшувати вогнестійкість та фізико-механічні властивості. Перспективними є композиції на основі метилтриетоксисилану та тетраетоксисилану, які значно підвищують вогнестійкість текстильних матеріалів. Основним недоліком таких композицій є високі ціни. Цю проблему можна вирішити, використовуючи більш дешеві кремнійорганічні речовини – рідке скло та етилсилікати. Тому завданням даної роботи є дослідження впливу антипіренів на кремнеземисті покриття.

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| | | | | | | 25 |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | |

Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ Й МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика сировини та приготування експериментальних просочувальних композицій

Для досліджень використовували хімічні матеріали і реактиви наведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1.

| | |
|---|--------------------|
| Рідке скло $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ | ДСТУ 3892-99 |
| Оцтова кислота CH_3COOH | ДСТУ EN 13189:2019 |
| Водний розчин аміаку NH_4OH | ГОСТ 3760-79 |
| Дистильована вода | ГОСТ 6709-72 |
| Спирт етиловий $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | ГОСТ 5962-67 |
| Діамонійгідрофосфат (ДАГФ) - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | ГОСТ 10651-75 |

Експериментальні золі отримували гідролізом етилсилікату (ЕТС) у присутності органічного розчинника в кислій області рН (рис.2.1.).

Гідроліз – процес екзотермічний, тому суміш нагрівалась до 40-44 °С. Після проходження гідролізу суміш охолоджувалась. При 30°С здійснювали ініціацію коагуляції, додаючи 10%-вий розчин NH_4OH до рН 6-7. Як органічний розчинник використовували етанол 96%-ї концентрації.

Експериментальні покриття по тканинах готували методом просочення золем етилсилікату-32. Після просочення і видалення зайвого золю експериментальні зразки сушили при нагріванні в сушильній шафі при (60 – 80) °С.

Золі на основі рідкого скла готували змішуванням розбавлених розчинів рідкого скла та оцтової кислоти (далі по тексту золь позначений РС). Експериментальні покриття по тканинах готували методом просочення золем КП та РС. Після нанесення кожного шару покриття і видалення

зайвого золю експериментальні зразки сушили при нагріванні в сушильній шафі при (60 – 80) °С. Антипіренові композиції готували у вигляді водних розчинів різної концентрації, з додаванням невеликої кількості спирту для зниження поверхневого натягу.

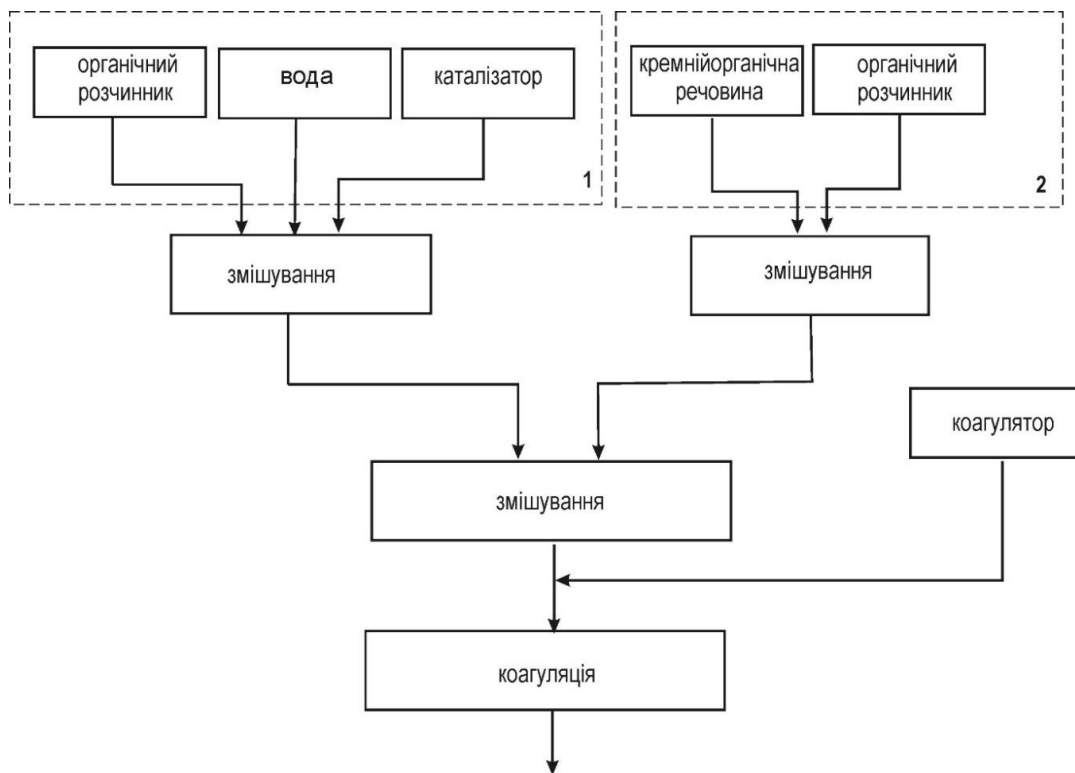


Рис. 2.1. – Схема одержання експериментальних покриттів по тканинах

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Гідроліз кремнійорганічних золів проводили на магнітній мішалці ММ-5 (ТУ 25-11.834-80).

2.2.2. Сушіння отриманих гелів проводили в сушильній шафі СНОЛ-3,5. 3,5. 3,5 - И1 (ТУ 16 - 681.032 - 84).

2.2.3. рН розчинів визначали за допомогою універсального індикаторного паперу.

2.2.4. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа DigitalMicroscopeS10 1000x.

2.2.5. Випробування на вогнестійкість проводили на лабораторній установці (рис.2.2), витримуючи зразки у верхній частині полум'я газового пальника та визначаючи час загоряння тканини (τз). Глибину та розміри

пошкодження просочених зразків тканини визначали при значенні часу загоряння непросоченої тканини та при значенні $\tau_{пз}$ початку обуглювання просочених зразків.



Рис.2.2. – Лабораторна установка для випробувань просочених тканин на вогнестійкість

В ході випробувань тканина з виворітного боку змінювала своє забарвлення. Загальну площу ушкодження просочених зразків визначали у відсотковому відношенні від загальної площі зразка, яка перебувала в зоні дії вогню.

2.2.6. Для визначення температури нагрівання експериментальних зразків тканин використовували лазерний пірометр Non-contact High Temperature Infrared thermometer НТ-6889.

2.2.7. Дослідження процесів газоутворення під час термодеструкції проводили на зразках бавовни, використовуючи лабораторну установку, наведену на рис. 2.3. Установка складається з робочої камери розмірами

100x100x50 см, в якій встановлена електрична плитка з термопарою. Швидкість підйому температури електроплитки – 10 °С/хв. У верхній частині камери знаходяться датчики для визначення температури газового середовища, летких компонентів термоокислювального розкладання зразків і диму. 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 (см пункт 2.2.6). Крім того, в камері були закріплені газоаналізatori Dräger 5000 і Dräger 5600, призначені для визначення концентрації в газовому середовищі SO₂, NH₃ і CO.



Рис. 2.3. – Лабораторна установка для визначення димо- та газоутворення під час нагрівання зразків текстильних матеріалів

**Розділ 3. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ НАНЕСЕННЯ
АНТИПРЕНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ПО БІНАРНИХ
ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ НА ОСНОВІ ЕТИЛСИЛКАТУ ТА
РІДКОГО СКЛА**

Як відомо, ефективність вогнезахисту текстильних матеріалів визначається такими характеристиками як швидкість термоокислювального руйнування матеріалу тканини, швидкість процесу окиснення вуглецевого залишку, кількість теплоти, що виділяється під час нагрівання, динаміка виділення горючих газів. Саме ці перераховані фактори дозволяють оцінювати ефективність вогнезахисту.

Необхідно встановити основні загальні закономірності взаємодії розроблених покриттів із матеріалом тканини, щоб обґрунтувати вибір та оптимальні умови застосування засобу вогнезахисту тканин. Для цього, насамперед, необхідно дослідити вплив комплексних покриттів на механізм і кінетику термоокислювальної деструкції текстильного матеріалу.

3.1 Дослідження процесів газоутворення під час термодеструкції експериментальних зразків текстильних матеріалів

Дослідження динаміки розвитку пожежі в огороженні [34, 35] говорить про те, що текстильні матеріали є небезпечними на початку розвитку, насамперед, через утворення токсичних газів термоокислювального розкладання і горіння, а також через високу димоутворювальну здатність. Під час горіння текстильних матеріалів утворюється дим, що складається в основному із мікрокрапель смолистих речовин і часток вуглецю розміром 0,1–10 мкм. Отже, для підвищення рівня пожежної безпеки текстильних матеріалів необхідно знижувати не тільки займистість матеріалу і швидкості поширення горіння, а й кількість газоподібних продуктів розкладання [36, 37, 38].

Механізм реакцій термоокислювального розкладання є найбільш значущим у процесі димоутворення, тому здатність регулювання цього

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|-------------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | <i>Лист</i> |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | 30 |

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 зміщують реакції розкладання у бік утворення карбонізованого залишку та збагачення піролізату продуктами, які можуть переривати газополуменеві реакції утворення вуглецю [39]. 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 [40, 41]. Проте такі сполуки не утримуються довгий час у текстильних матеріалах, бо вони активно висолюються та вимиваються.

Раніше на кафедрі СХХТ були виконані дослідження впливу складу кремнійорганічних покриттів на вогнезахисні властивості просочених тканин, запропоновані склади бінарних покриттів на основі золів етилсилікату та золів SiO_2 , одержаних реакцією розчину рідкого скла та оцтової кислоти.

Принципово важливим є спосіб нанесення розчинів антипіренів на тканину. Тому в роботі досліджували вплив складу бінарних покриттів на процеси газоутворення під час випробувань дією малокалорійних джерел.

Для досліджень використовували непросочені зразки тканини і зразки, оброблені бінарним покриттям на основі золю ЕТС-32, рідкого скла і розчинів діамоній гідрофосфату 15 і 20 %-ї концентрації.

На рисунку 3.1. 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 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 .

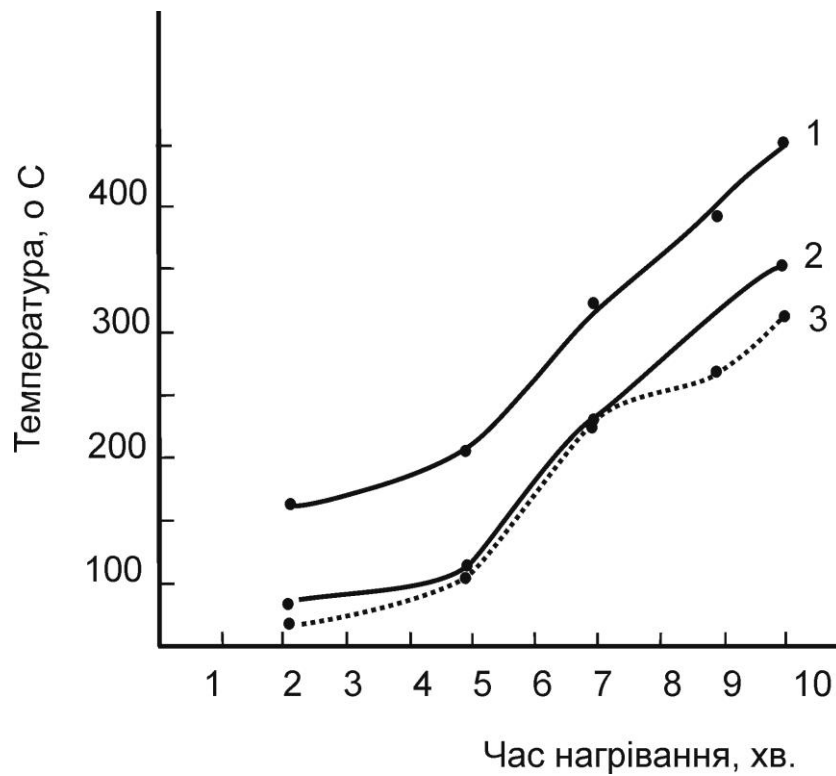


Рис. 3.1. – Температура нагрівання зразків тканини під час випробувань:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений бінарним золев з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений бінарним золев 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. 3.2. наведено залежності зміни концентрації SO₂ від температури нагрівання зразків.

Діоксид сульфуру з непросоченого зразка виділявся з неймовірною швидкістю, що свідчить про активний піроліз тканини. Нанесення захисного покриття значно знижує виділення SO₂, як видно з рис. 3.2., 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 понад 250 °С.

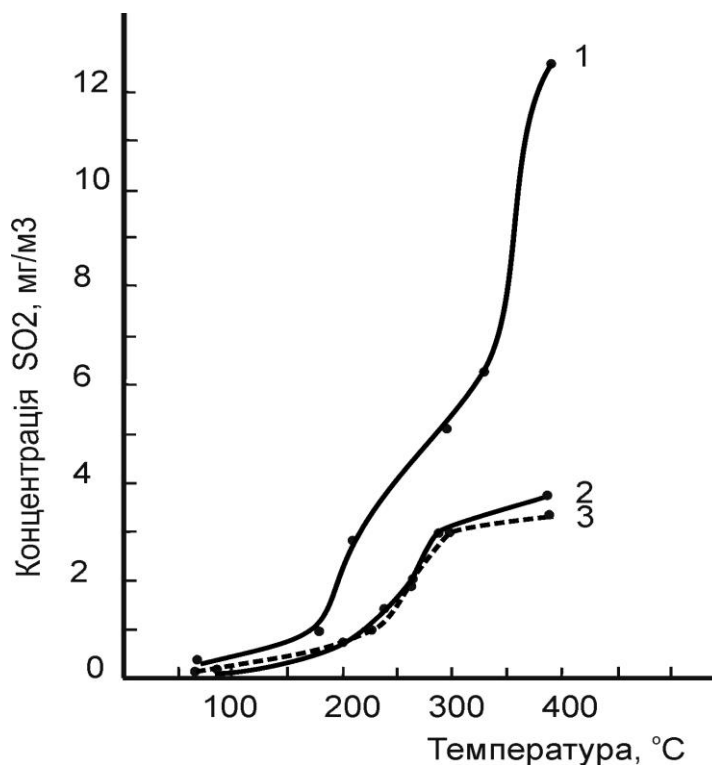


Рис. 3.2. – Зміна концентрації SO_2 в об'ємі камери під час випробувань зразків бавовни:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений бінарним золев з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений бінарним золев з 20 % ДАГФ

На рис. 3.3. наведено криві зміни концентрації CO в газовому середовищі установки. З графіка видно, що різке виділення оксиду вуглецю спостерігається за температур вище 170°C . При цьому непросочений зразок виділяє CO майже в 2 рази більше, ніж просочені зразки за температур нижче 200°C . За більш високих температур ($> 250^\circ\text{C}$) спостерігається зниження виділення CO у зразку, просоченому 20 %-м розчином ДАГФ.

| | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|
| | | | | |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата |

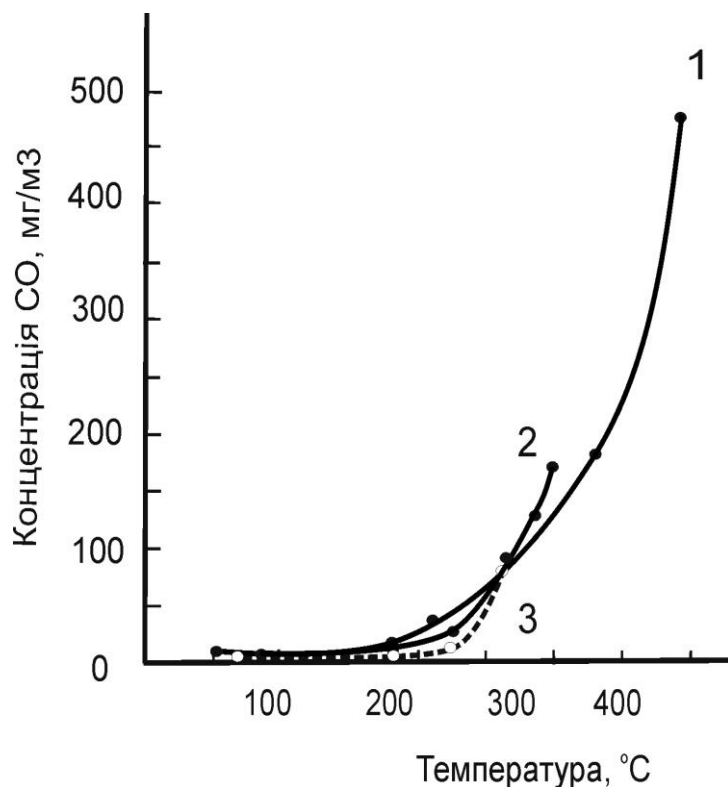


Рис. 3.3. – Зміна концентрації СО в об'ємі камери під час випробувань зразків бавовни:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений бінарним золев з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений бінарним золев з 20 % ДАГФ.

Криві виділення аміаку в газове середовище мають дещо іншу форму (рис. 3.4.). За температури 200–220 °C на кривих зміни концентрації NH_3 є перегин, що свідчить про зменшення виділення аміаку зі зразків. Ймовірно, зниження концентрації аміаку 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. 3.4., 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. 3.2.).

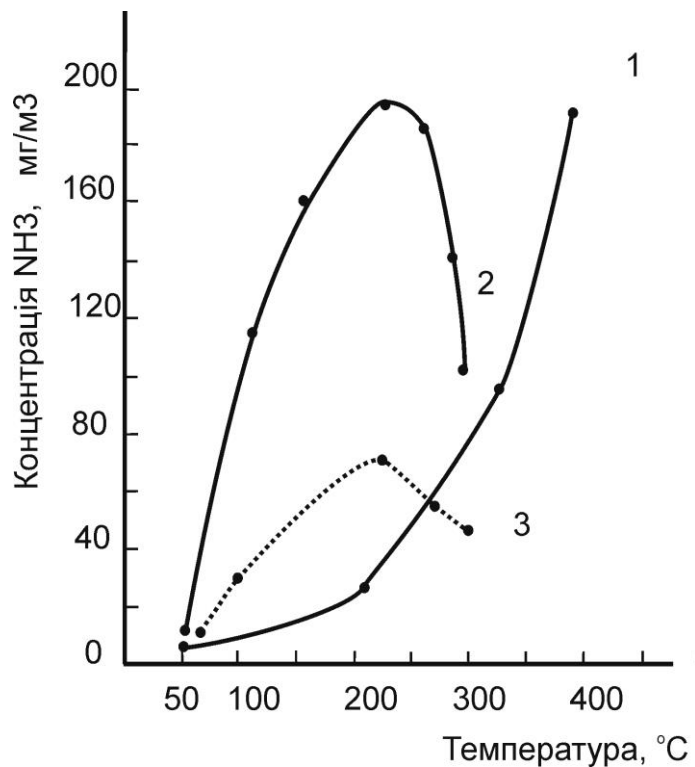


Рис. 3.4. – Зміна концентрації аміаку в об'ємі камери під час випробувань зразків бавовни:

- 1 – непросочений зразок;
- 2 – зразок, просочений бінарним золевм з 15 % ДАГФ;
- 3 – зразок, просочений бінарним золевм 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. 3.4, 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 золевим етилсилікатом 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. 3.5).

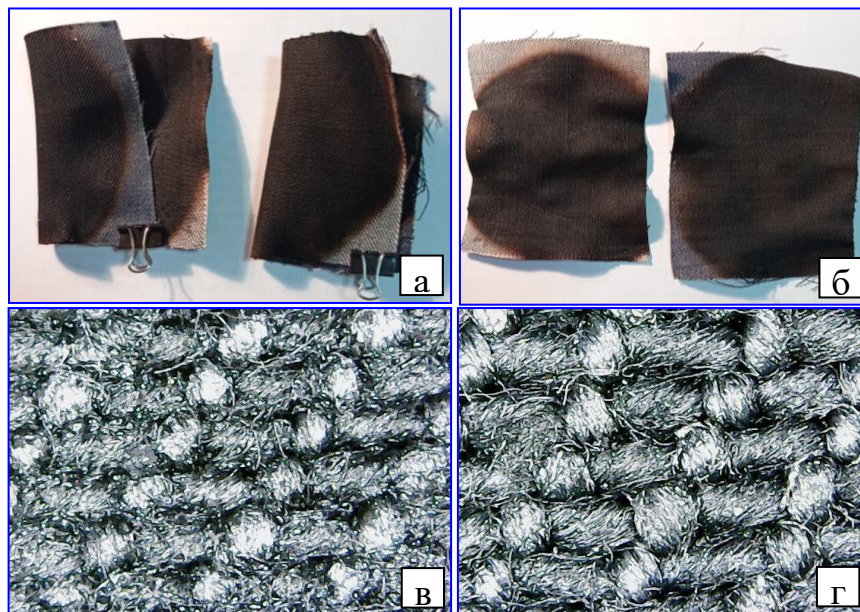


Рис. 3.5 – Зовнішній вигляд та мікроструктура просочених зразків після випробувань на димоутворення:

- а, б – зовнішній вигляд після декількох згортань;
- в – зразок, просочений бінарним золевим з 15 % ДАГФ;
- г – зразок, просочений бінарним золевим 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. 3.5, г).

3.2. Висновки до розділу

Таким чином, встановлено, що застосування комплексних вогнезахисних покриттів на основі бінарний 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 та рідкого скла з нанесенням розчину антипірену ДАГФ методом розпилення для просочення текстильних матеріалів.

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | 37 |

Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1. Визначення небезпечних та шкідливих виробничих факторів при проведенні дослідів

Державна політика України в галузі охорони праці спрямована на створення безпечних і здорових умов праці, запобігання нещасним випадкам та професійним захворюванням.

Сутність охорони праці полягає у визначенні можливих небезпечних і шкідливих виробничих факторів, що можуть проявитися при проведенні запланованих для виконання робіт; прогнозуванні моментів прояву зазначених факторів; проведенні необхідних профілактичних заходів.

Охорона праці - це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності [42].

Основними завданнями охорони праці є впровадження спеціальних процесів в різноманітні аспекти діяльності підприємства і його персоналу, що впливають на безпеку виробництва, збереження життя і здоров'я людей [43].

Небезпечні та шкідливі виробничі фактори є загрозою для безпечної праці при проведенні дослідів.

Небезпечний виробничий фактор – це фактор середовища і трудового процесу, вплив якого на працюючого за певних умов призводить до травм, гострого захворювання чи іншого раптового погіршення здоров'я або смерті.

Шкідливий виробничий фактор – це фактор середовища трудового процесу, вплив якого на працюючого за певних умов (тривалість, інтенсивність та ін.) може викликати професійне захворювання, тимчасове або стійке зниження працездатності,

підвищити частоту соматичних і інфекційних захворювань, призвести до порушення здоров'я нащадків [44].

Щоб запобігти негативному впливу виявлених небезпечних та шкідливих виробничих факторів на здоров'я, попередити виникнення виробничого травматизму при виконанні реакції гідролізу та нанесенні золю на тканину передбачаємо проведення наступних заходів загального характеру: працювати під витяжною шафою; раціональна організація робочого місця; регулярний контроль проходження хімічної реакції; обережне поводження з газовим пальником; ефективне використання засобів індивідуального захисту, своєчасний контроль їх стану, дотримання потрібної (встановленої нормами) періодичності їхньої заміни; проведення систематичного контролю стану обладнання та допоміжних пристроїв та інших.

4.2. Токсикологічна характеристика використовуваних речовин і матеріалів

Токсичність – це здатність речовини викликати певний ступінь отруєння. Шкідливість речовин для живих організмів чи їх нащадків проявляється у скороченні тривалості життя, сповільненні розвитку та репродукції, мутагенності, тератогенності. Залежить від організму та його стану, а також від концентрації речовини та часу, протягом якого організм зазнає її дії. Кількісно характеризується дозою і виражається як величина обернена до середньої летальної дози ($1/ LD_{50}$) або концентрації ($1/LC_{50}$) [45].

Рідке скло (силікатний клей) – водний лужний розчин силікатів натрію ($Na_2O(SiO_2)_n$) та (або) $K_2O(SiO_2)_n$.

Рідке скло розчинне у воді, внаслідок гідролізу цей розчин має лужну реакцію, тому може подразнювати шкіру та слизові оболонки. Залежно від концентрації водних розчинів значення рН дорівнює 10-13 [46].

Гідрофобізатор ГКЖ-11 – кремнійорганічна рідина, що утворює на поверхні захищених конструкцій безкольорову поліалкілсиліконову плівку, міцно хімічно пов'язану з захисним матеріалом.

Гідрофобізатор ГКЖ-11 володіє дратівливою дією на шкіру та слизові оболонки [47].

Оцтова кислота (етанова кислота) – безкольорова прозора рідина (CH_3COOH) з різким запахом. Змішується з багатьма розчинниками, добре розчиняє органічні сполуки, в ній розчиняються гази HF , HCl , HI та ін., гігроскопічна.

Пара оцтової кислоти дратують слизові оболонки верхніх дихальних шляхів, розчини (концентрація вище 30% за масою) при контакті зі шкірою викликають опіки. Температура спалаху $38\text{ }^\circ\text{C}$, ГДК в атмосфері повітря $0,06\text{ мг/м}^3$, в повітрі робочої зони 5 мг/м^3 [47].

Сечовина (діамід вугільної кислоти, карбамід) – безкольорові кристали без запаху, солонувато-гіркового смаку $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Добре розчиняється в полярних розчинниках (воді, етанолі, рідинному аміаку), нерозчинна в неполярних розчинниках (алканах, хлороформі), містить 46–46,5% азоту. ГДК робочої зони 10 мг/м^3 [48].

Сечовина – негорюча речовина. Під впливом на організм людини помірно небезпечна. Карбамід за нормальних умов пожежовибухобезпечний. Не викликає гострої токсичної дії. Довготривале вдихання пилу карбаміду в концентраціях, що перевищують ГДК, призводить до розвитку хронічного запалення слизової оболонки трахеї та бронхів, зміни функцій нирок та печінки [49].

Водний аміак (аміачна вода) – азотне добриво, розчин синтетичного чи коксохімічного аміаку в воді (NH_4OH) . Прозора (іноді з жовтуватим відтінком) рідина з різким запахом [50].

Аміачна вода – малонебезпечна речовина за ступенем впливу на організм (4 клас безпеки за ГОСТ 12.1.007). Викликає роздратування дихальних шляхів, хімічні опіки шкіри та очей. Шкідливо при

проковтуванні. Можливий летальний кінець. Смертельна концентрація для людини при вдиханні протягом 0,5-1,0 год. – 1500-2700 мг/м³; при проковтуванні – 43 мг/кг [51].

Водний аміак – важкогорюча рідина, не здатна до самостійного горіння. Над міцними розчинами аміаку в закритих ємностях можуть утворюватися вибухонебезпечні концентрації. Нижня температура займання (-2 ± 2,2) °С. Температура самозаймання 750 °С.

Діамоній гідрофосфат (амонія фосфат) – біла кристалічна речовина чи порошок без запаху ($((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$). Розкладається при температурі більше 100 °С, при цьому утворюються токсичні та їдкі пари азоту та оксиди фосфору. При потраплянні на шкіру може викликати слабе подразнення. Викликає подразнення при потраплянні в очі. ГДК робочої зони 10 мг/м³ [52].

Дифеніламін – горюча кристалічна речовина ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$), безкольорова з характерним запахом. При змішуванні порошку чи гранул з повітрям можливий вибух. Розкладається при нагріванні та горінні. Виділяє токсичні випари, що містять оксиди азоту. При вдиханні може викликати кашель та біль у горлі, при потраплянні на шкіру та в очі викликає подразнення [53].

Диетиламін (диетамін) – органічна безкольорова рідина ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) зі специфічним запахом: аміачний з невеликою домішкою рибного. Легкозаймиста рідина та пара. Токсична при контакті зі шкірою, викликає опіки. Завдає шкоди при вдиханні. Викликає серйозне подразнення очей та дихальних шляхів. ГДК робочої зони 30 мг/м³ [54].

4.3. Характеристика пожежовибухонебезпечних властивостей речовин і матеріалів, що досліджуються

Пожежовибухонебезпека речовин і матеріалів — це сукупність властивостей, які характеризують їх здатність до виникнення й поширення горіння [55].

Згідно наказу №440 основними вимогами пожежної безпеки в лабораторії є [56]:

- усі роботи в лабораторії, пов'язані з можливим виділенням токсичних або пожежовибухонебезпечних газів і пару, повинні проводитися лише у витяжних шафах; витяжні шафи мають бути постійно у справному стані; користуватися витяжними шафами з розбитим склом або несправною вентиляцією заборонено;
- приточно-витяжна вентиляція у всіх приміщеннях лабораторії має вмикатися за 30 хвилин до початку роботи і виключатися після закінчення робочого дня;
- лабораторні приміщення повинні бути забезпеченні вогнегасниками; робітники мають вміти користуватися первинними засобами пожежогасіння; на дверях лабораторії повинна бути табличка з прізвищем особи, відповідальної за протипожежний стан.

У приміщеннях лабораторій забороняється:

- загроможувати проходи, а також підходи до засобів пожежогасіння;
- застосовувати для миття підлоги та обладнання легкозаймисті та горючі рідини;
- сушити горючі предмети на опалювальних приладах;
- залишати на робочому місці відходи паперу;
- палити цигарки;
- користуватися електронагрівними приладами з відкритою спіраллю;
- залишати без нагляду робоче місце, запалені пальники та інші нагрівні прилади;
- зберігати будь-які не досліджені речовини за пожежонебезпекою;
- тримати поблизу нагрівальних приладів, пальників та інших джерел відкритого вогню легкозаймисті та горючі рідини;

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | 42 |

- виливати відпрацьовані легкозаймисті та горючі рідини в каналізацію;
- прибирати випадково розлиті легкозаймисті та горючі рідини при працюючих пальниках та включеному електрообладнанні;
- усі роботи в лабораторії або іншому приміщенні навчального закладу повинні проводитися на справному електрообладнанні;
- у разі виявлення пошкоджень ізоляції електропроводки, штепселів, розеток та іншої пускорегулюючої апаратури необхідно відразу сповістити особу, відповідальну за енергогосподарство; всі несправності повинні усуватися фахівцем; при загорянні електропроводки або електроприладів необхідно їх відключити, повідомити в пожежну охорону та почати гасити пожежу;
- у випадку припинення подачі струму в електромережу всі електроприлади та електрообладнання слід відключити.

При експлуатації електрообладнання та електроприладів забороняється:

- переносити з одного місця на інше увімкнені в електромережу електроприлади;
- ремонтувати електрообладнання, яке знаходиться під напругою;
- загроможувати підступи до розподільчих електрощитів, шаф, ящиків, електрообладнання тощо;
- користуватися тимчасовою електропроводкою;
- замінити запобіжники, які перегоріли, на нестандартні (для цього необхідно використовувати калібровані запобіжники заводського виготовлення);
- підключати до клем щитів силової лінії прилади освітлювальної мережі, які розраховані на напругу 220 В;
- обгортати електричні лампи розжарювання різними спалимими матеріалами (папером, рушником, пластмасовими плівками тощо).

Дифеніламін – горюча кристалічна речовина. Густина 1160 кг/м³; температура плавлення 53 °С; температура кипіння 302 °С; температура спалаху 153 °С; температура спалахування 173 °С; температура самоспалахування 634 °С; температурні межі розподілу полум'я: нижній 147 °С, верхній 194 °С.

Дозволяється гасити розпиленою водою зі змочувачем, повітряно-механічною піною середньої кратності на основі ПО-1Д, Сампо, ПО-5К, ПО-ЗАИ, хладонами [57].

Диетиламін – легкозаймиста рідина. Густина 710 кг/м³; температура плавлення -50 °С; температура кипіння 55,2 °С; температура спалаху -14 °С; температура самоспалахування 310 °С; нижня температурна межа розподілу полум'я -26 °С.

МВСК 14 % (об'ємна); флегматична концентрація азоту 31,8% (об'ємна). Рекомендації щодо гасіння пожеж: 1) при великих розливах – розпилена вода, піна, порошок ПСБ; 2) у приміщеннях об'ємне гасіння; 3) малі осередки – вуглекислий газ, вода [57].

Сечовина – горюча кристалічна речовина. Густина 1335 кг/м³; температура плавлення 132,7 °С; температура кипіння 155 °С; температура спалаху аеросупензії 470 °С; температура самоспалахування аеросупензії 440 °С. Рекомендується гасити водою зі змочувачем, піною, порошок, ПФ. Об'ємне гасіння слід здійснювати вуглекислим газом, хладонами [41].

4.4. Висновки до розділу

В даному розділі висвітлені питання з безпеки праці в дослідницьких лабораторіях при роботі з речовинами та матеріалами, установками та засобами, які використовувалися у дослідженнях для дипломної роботи.; аналізу та узагальнення, щодо правил та поведіння в лабораторії згідно з нормативними документами.

Визначено завдання охорони праці в Україні та відповідній сфері; загальний аналіз стану охорони праці (стан виробничого травматизму і

захворюваності) на об'єктах внаслідок виробничого травматизму; аналіз наявних небезпек речовин на матеріалів використувані в дослідженнях (наявні та допустимі концентрації, рівні, фактори та їх вплив на здоров'я працюючих); аналіз пожежної безпеки; рекомендації з удосконалення стану охорони праці - забезпечення безпеки при роботі в лабораторії (включаючи пожежну безпеку та наслідки впливу на організм людини).

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | 45 |

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень визначено необхідність розробки захисних покриттів на основі менш коштовного рідкого скла.

1. Розроблено метод одержання стабільного золю кремнієвої кислоти при реакції силікату з оцтовою кислотою.

2. Досліджено вплив золю РС на димоутворення під час термодеструкції тканин.

3. Використання азотвмісної добавки значно підвищує її стійкість до дії полум'я, отже, розроблений склад добре підходить для вогнезахисту нош рятувальних.

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | 46 |

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Жихарев А.П., Румянцева Г.П., Кирсанова Е.А. Материаловедение. Швейное производство. – Учебное пособие для НПО. – М.: Академия, 2005. – 240 с.
2. Семак З. М. Текстильне матеріалознавство (волокна, пряжа, нитки): Навч. посібник – К.: ІДСО, 1996. – 208 с.
3. Перепелкин К.Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы – Спб: Издание СПГУТД, 2008. – 354 с.
4. Баратов А.Н., Константинова Н.И., Молчадский И.С. Пожарная опасность текстильных материалов. – М.: Издание ВНИИПО, 2006. – 271 с.
5. J.Alongi A.Frache G.Malucelli G.Camino. Multi-component flame resistant coating techniques for textiles. Handbook of Fire Resistant Textiles, 2013, v.4, p.68–93.
6. Скородумова О.Б., Тарахно О.В. Технологія вогнестійких захисних покриттів: Навчальний посібник. – Х.: НУЦЗУ, 2019. – 137 с.
7. Способы и средства огнезащиты текстильных материалов: Руководство. М., 2004.
8. Перепёлкин К.Е. Горючесть текстиля, как одна из его важнейших характеристик// Лег. Пром. Бизнес Директор. 2001. –№ 8. – С. 36–37.
9. Horrocks A. R. High performance textiles for heat and fire protection, 2014, 144–175.
10. Влияние волокнистого состава пряжи на огнезащитные свойства тканей из смешанных волокон / Пузикова Н.П., Лукьянова В.А., Журавлева Н.В. и др. // Межвузовский сборник научных трудов. М.: –1992.–С. 55–63.

11. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами / Козинда З.Ю., Горбачева И.Н., Суворова Е.Г., Сухова Л.М. М.: Лер-промбытиздат, 1988. –112 с.

12. Кодолов В. И. Замедлители горения текстильных материалов. М.: Химия, 1980. –274 с.

13. Асеева Р.М., Заиков Е.Г. Горение полимерных материалов,- М.: Наука, 1981. 280 с.

14. Joon-Woo Kim, Tomohikolsobe, Mamoru Muto, Nguyen Minh Tue, Kana Katsura, Govindan Malarvannan, Agus Sudaryanto, Kwang-Hyeon Chang, Maricar Prudente, Pham Hung Viet, Shin Takahashi, Shinsuke Tanabe. Organophosphours flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries. Chemosphere, 2014, v.116, p.91–97.

15. Perez-Maldonado Ivan N., Ramirez-Jimenez Maria del Rocio, Martinez-Arevalo Laura P., Lopez-Guzman O. Dania, Athanasiadou Maria, Bergman Ake, Yarto-Ramirez Mario, Gavilan-Garcia Arturo, Yanez Leticia, Diaz-Barriga Fernando. Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.083.

16. 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, v.176 (1-3), p.979–984.

17. Wendy D’Hollander, Laurence Roosens, Adrian Covaci, Christa Cornelis, Hans Reynders, Karen Van Campenhout, Pim de Voogt, Lieven Bervoets. Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium. Chemosphere, V.81(4), P.478–487.

18. Wuqun Tao, Zhiguang Zhou, Li Shen, Bin Zhao. Determination of dechlorane flame retardants in soil and fish at Guiyu, an electronic waste recycling site in south China. Environmental Pollution, 2015, v.206, p.361–368.

19. Inas Abdel Malak, Ronan Cariou, Anais Venisseau, Gaud Dervilly-Pinel, Farouk Jaber, Marc Babut, Bruno Le Bizec. Occurrence of Dechlorane Plus and related compounds in catfish from rivers in France. *Chemosphere*, 2018, v.207, p.413–420.

20. Muhammad Ilyas, Agus Sudaryanto, Iwan E. Setiawan, Adi S. Riyadi, Tomohikolsobe, Shinsuke Tanabe. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in sludge, sediment and fish from municipal dumpsite at Surabaya, Indonesia. *Chemosphere*, 2013, v.93 (8), p.1500–1510.

21. M. Karlsson, A. Julander, B. van Bavel, L. Hardell. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environment International*, 2007, v.33(1), p.62–69.

22. Anna-Lena Egeback, Ulla Sellstrom, Michael S. Mc Lachlan. Decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in Swedish background air. *Chemospher*, 2012, v.86(3), p.264–269.

23. Mikael Remberger, John Sternbeck, Anna Palm, Lennart Kaj, Katarina Stromberg, Eva Brorstrom-Lunden. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden. *Chemosphere*, 2004, v.54(1), p.9–21.

24. Margarita Darder, Charlene Regina, Santos Matos, Pilar Aranda, Rubia Figueredo Gouveia, Eduardo Ruiz-Hitzky. Bionanocomposite foams based on the assembly of starch and alginate with sepiolite fibrous clay. *Carbohydrate Polymers*, 2017, v.157, p.1933–1939.

25. Kim N.K., Bhattacharia D. *Materials and design*, 2016, v.106, p.391–403.

26. Jun-Chi Yang, Zhi-Jie Cao, Yu-Zhong Wang, David A.Schiraldi. Ammonium polyphosphate-based nanocoating for melamine foam towards high flame retardancy and anti-shrinkage in fire. *Polymer*, 2015, v.66, p.86–93.

27. M. Murariu, F. Laoutid, Ph. Dubois, G. Fontaine, S. Bourbigot, E. Devaux, C. Campagne, M. Ferreira, S. SolarSKI. Pathways to biodegradable

flame retardant polymer (nano) composites. Polymer Green Flame Retardants, 2014, p.709–773.

28. Jihua Gou, Jinfeng Zhuge. Nanotechnology Safety in the Marine Industry. Nanotechnology Safety, 2013, v.12, p.161–174.

29. Chloe Butstraen, Fabien Salaun, Eric Devaux. Sol–gel microencapsulation of oil phase with Pickering and nonionic surfactant based emulsions. Powder Technology, 2015, v.284, p.237–244.

30. A. Belostozky, S. Bretler, M. Kolitz-Dombl, S. Margel. Solidification of oil liquids by encapsulation within porous hollow silica microspheres of narrow size distribution for pharmaceutical and cosmetic applications. Materials Science and Engineering, 2019, v.97, p.760–767.

31. Sarah B. Ulaeto Jerin K. Pancrecios T.P.D.Rajan B.C.Pai. Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies, 2019, p.341–372.

32. Алексащенко А.А., Кошмаров Ю.А., Молчадский И.С. Тепломассоперенос при пожаре.–М.: Стройиздат. 1988.–С. 19–23.

33. Вогман Л.П., Скляренко Ж.В., Константинова Н.И. Новая бумага пониженной горючести // Бумажная промышленность. 1984. –№ 3.–С. 14.

34. 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.

35. Тарахно О.В., Сирих В.М. Дослідження версії виникнення пожеживнаслідок дії іскор різного походження// Проблемы пожарной безопасности. – 2013. –Вып. 33. – С.168-174.

36. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографические исследования склонности твердых веществ к самонагреванию. // Проблемы пожарной безопасности. – 2003. – Вып. 14. – С.157-158.

37. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографическая оценка тепловых эффектов при самонагревании твердых материалов // Проблемы пожарной безопасности. 2004. – Вып. 16.– С.157-158.

38. Тарахно О.В., Рибка Є.О. Інгібування процесу окиснення вугілля з метою попередження самозаймання. // Пожежна безпека.– Львів, 2006 (№8). – С. 137-141.

39. Тарахно О.В., Михайлюк О.П., Уваров Ю.В. Підвищення ефективності інгібуючих вогнегасних засобів. // Пожежна безпека-2001: 36. наукових праць. – Львів: СПОЛОМ, 2001. – С.157-158.

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

41. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Рябова И.Б. Аэрозольное ингибирование пламенного горения // Проблемы пожарной безопасности. 2000. – Вып.7. – С. 201-204.

42. Закон України Про охорону праці: за станом на 5 квіт. 2015 р/Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2003. – 10 с.

43. Основи охорони праці / Ткачук К.Н., Халімовський М.О., Зацарний В.В. та ін. – Київ: Освіта, 2006. – 448 с.

44. Наказ від 27.12.2001 №528 Про затвердження Гігієнічної класифікації праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу.

45. Глосарій термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Донецьк: Вебер, 2008. — 758 с.

46. Большая советская энциклопедия: в 30 т. / Гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М. : Сов. энцикл., 1969 – 1978.

47. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н. С. Зефирова. — М.: Большая российская энциклопедия, 1998. — Т. 5: Три-Ятр. — 783 с.

48. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н. С. Зефирова, И.Л. Кнунянц, Н.Н. Кулов. — М.: Большая российская энциклопедия, 1992. — Т. 3: Мед-Пол. — 641 с.

49. ДСТУ 7312:2013 Сечовина (Карбамід).

50. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. — М.: Большая российская энциклопедия, 1988. — Т. 1: Абл-Дар. — 625 с.

51. ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.

52. ТУ 600122610.014-2012 Паспорт безопасности химической продукции. Тукосмеси азотно-фосфорно-калийные.

53. ГОСТ 194-80 Дифениламин технический. Технические условия.

54. Вредные химические вещества: Азотсодержащие органические соединения. — Под общей редакцией Курляндского Б. А., Филова В. А. — СПб.: Химия, 1992. — с. 35.

55. Основи підготовки пожежника: навч. посіб. / С. Ю. Дмитровський, В. І. Луц, П. В. Семенюк; М-во надзвич. ситуацій, Львів. держ. ун-т безпеки життєдіяльн. — Л. : Вид-во Львів. політехніки, 2011. — 296 с.

56. Наказ від 26.08.94 № 440 Про затвердження Правил пожежної безпеки для закладів, підприємств та організацій культури.

57. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: в 2 книгах; кн. 1/А.Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. — М., Химия, 1990. — 496 с.

| | | | | | | |
|-----|------|---------|--------|------|---------------------------------------|------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | Лист |
| | | | | | | 52 |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | |

ДОДАТКИ

| | | | | | | |
|------------|-------------|----------------|---------------|-------------|---------------------------------------|-------------|
| | | | | | НУЦЗУ.02.17-16 СХ та ХТ.РПЗ.12 | <i>Лист</i> |
| Зм. | Лист | № докум | Підпис | Дата | | 53 |