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 складів антипіренових композицій для захисних покриттів на основі рідкого скла

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

Анастасія ВОЛОЩУК
(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

_____Волощук Анастасія Дмитрівна_____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розробка складів антипіренових композицій для захисних покриттів на основі рідкого скла_____

_____

керівник роботи Скородумова Ольга Борисівна, д.т.н., професор_____
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом НУЦЗ України від «_03_» ___03___ 2021 року №_41_
2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи _01.06.2021 р._____
3. Вихідні дані до роботи _димовиділення, вогнезахист текстильних матеріалів, час повного прогорання, тління, екологічна безпека_____
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
_Розділ 1. Захисні композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів_____
_Розділ 2. Характеристика сировини й методики досліджень_____
_Розділ 3. Розробка складів антипіренових композицій для захисних покриттів на основі рідкого скла_____
_Розділ 4. Охорона праці_____
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Мультимедійні слайди – 17 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 05.03.2021р.

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 часу прогоряння тканин 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 _____ Анастасія ВОЛОЩУК
(підпис) (Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник роботи _____ Ольга СКОРОДУМОВА
(підпис) (Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

Звіт про КР : _51_ с., _13_ рис., _2_ табл., _38_ джерел, _1_ додатки.

Ключові слова: кремнекислота, золь, гель, живучість, антипірени, час повного прогорання, час початку звуглювання, вогнезахисні покриття, термодеструкція, текстильні матеріали.

Об'єкт досліджень: процеси утворення еластичних вогнезахисних покриттів на основі золів кремнієвої кислоти.

Мета роботи: розробка складів антипіренових композицій для захисних 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.

В результаті проведених досліджень встановлено, що просочення бавовняних тканин золями SiO_2 на основі рідкого скла з добавкою в якості антипірену діаммоній гидрофосфату дозволяє збільшити час повного прогорання в 6-7 разів, захистити тканину від загоряння і запобігти залишкове тління після видалення джерела вогню. Тканини після випробувань не втрачають своєї еластичності, покриття не обсипаються.

Найбільш перспективним є використання золю SiO_2 10%-ї концентрації, з вмістом спирту 5 об.% для дворазової обробки тканини. Антипірен в кількості 0,3 мас % необхідно наносити методом розпилення.

Область використання: для вогнезахисту текстильних матеріалів та нош рятівних.

ЗМІСТ

ВСТУП……	
Розділ 1. ЗАХИСНІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВОГНЕЗАХИСТУ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ……..……..	
1.1.Класифікація методів захисту текстильних матеріалів…….	
1.1.1.Традиційні вогнезахисні покриття для текстилю……	
1.1.2.Вогнестійкі покриття для бавовни……...	
1.1.3.Вогнезахисні покриття для вовни…….	
1.1.4.Вогнезахисні покриття для синтетичних тканин…….	
1.2.Антипірени в екології……	
1.3.Золь-гель технологія як метод нанесення вогнезахисних покриттів на тканини…….	
1.3.1.Технологія золь-гель: історія, хімія та синтез…….	
1.3.2.Фактори, що впливають на реакцію золь-гель утворення……..	
1.4.Висновки та вибір напрямку досліджень……	
Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ Й МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ……...	
2.1. Характеристика сировини та приготування експериментальних композицій для просочування……	
2.2. Методи досліджень……...	
Розділ 3. РОЗРОБКА СКЛАДІВ АНТИПІРЕНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА……	
3.1. Дослідження стійкості золів кремнекислоти на основі рідкого скла..	
3.2. Дослідження впливу вмісту етанолу на живучість золів SiO2 на основі рідкого скла……..	

3.3. Вивчення впливу складу експериментального золів на вогнезахисні властивості покриттів……..	
Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ…….	
4.1.Токсикологічна характеристика речовин і матеріалів, які використовуються……	
4.2.Характеристика пожежовибухонебезпечних властивостей речовин і матеріалів, що досліджуються……	
4.3.Висновки до розділу……..	
ВИСНОВКИ…….	
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ…….....	

ВСТУП

Проблема надання вогнезахисних властивостей текстильним матеріалам різної природи і призначення в останні роки набуває все більшої актуальності. З загальної точки зору, горіння у присутності спалахів є газофазним процесом, що використовує кисень, що береться з навколишнього середовища. Як наслідок, перед початком процесу горіння текстиль зазнає деградації: частина отриманих таким чином продуктів деградації перетворюється на горючі летючі види, які у поєднанні з киснем підживлюють запал. Якщо тепло, що утворюється при згорянні, є достатнім, його можна легко перенести на текстильну підкладку, отже, породжуючи подальші явища деградації та підтримуючи само підтримуючий цикл горіння. Пожежі, викликанні загорянням текстильних матеріалів дуже небезпечні та шкідливі для навколишнього середовища та людей в цілому. Якщо проаналізувати статистичні дані про пожежі за 2020 рік, можна побачити, що побутові пожежі складають 30% всіх пожеж.

Серед різноманітних функціональних обробок текстильних підкладок важлива вогнезахисна обробка, оскільки вона безпосередньо пов’язана зі здоров’ям людини та небезпеками. Целюлозні, білкові натуральні волокна, такі як бавовна, льон, джут, шовк і вовна, в основному використовуються в одязі та предметах домашнього вжитку. Термопластичні синтетичні волокна, такі як поліестер, нейлон, акрил і навіть певною мірою поліпропілен, також використовуються для подібних застосувань [1]. Усадка тканини і капання розплавленого полімеру можуть спричинити різний ступінь печіння шкіри. Окрім одягу та домашніх меблів, як натуральні, так і синтетичні волокна також використовуються в готелях, лікарнях, автомобілях, залізницях та дихальних шляхах як гобелени та обивка. Для одягу та домашнього текстилю найчастіше використовують бавовну, бо вона має такі переваги: м’яке відчуття, хороша регенерація вологи та достатня теплоізоляція. Через це він охоплює полум’я та енергійно горить у відкритій атмосфері, яку важко

загасити, а іноді спричиняє випадкову смерть. Вогнезахисна обробка текстильних виробів може бути віднесена до категорії нетривких, напівтривких та довговічних, виходячи з їхньої ефективності при послідовних циклах прання. Найпоширенішими вогнезахисними хімікатами на сучасному ринку є неорганічні солі, суміш бури та борної кислоти, фосфат діамонію та сечовина [2].

Існує два основних способи отримання текстильних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою:

- отримання текстильних матеріалів з термостійких волокон,

що володіють зниженою горючістю;

- зміна натуральних або хімічних волокон антипіренами, які забезпечать зниження горючості і димоутворення токсичних продуктів горіння.

Для придання вогнезахисних властивостей целюлозним матеріалами і тканинам із суміші целюлозних і синтетичних волокон використовуються наступні методи:

- просочення тканин розчинами сповільнювачів горіння (поверхнева обробка);
- хімічне модифікування волокон і виробів з них;
- введення сповільнювачів горіння в розплав або формувальний розчин

полімеру [2].

Основними критеріями підбору речовин і композицій для обробки текстильних матеріалів з метою зниження їх горючості є розчинність в воді або здатність до утворення стійких емульсій або суспензій, нетоксичність, висока ефективність вогнезахисної дії невеликих їх кількостей, введених у волокно. Крім того, вони не повинні змінювати зовнішній вигляд текстильного матеріалу і бути доступними за ціною.

Для зниження пожежної небезпеки текстильних матеріалів використовуються сповільнювачі горіння різного складу:

- неорганічні антипірени: гідроксид алюмінію, гідрооксид магнію, поліфосфат амонію, червоний фосфор і інші - приблизно 50% від всього світового виробництва сповільнювачів горіння
- галогеновмісні (хлор і бромвмісні) антипірени - близько 25% світового виробництва антипіренів
- фосфорорганічні антипірени, в основному похідні ефірів, приблизно 20% світового виробництва, фосфорорганічні антипірени можуть включати також атоми брому або хлору
- азотовмісні антипірени застосовуються для обмеженого числа полімерів [2].

Традиційні антипірени, такі як галогено-, фосфорорганічні або добавки, що містять важкі метали, мають ряд негативних властивостей. Проблеми навколишнього середовища і здоров'я людини, що виникають при їх використанні, ведуть до пошуку нових екологічно безпечних антипіренів для полімерів.

Серед нових напрямків в уповільненні горіння можна відзначити наступні: інтумесцентні (системи, що спучуються) системи, полімерні нанокомпозити, предкерамічні добавки, легкоплавке скло, різні типи коксоутворювачів, а також нові типи еко-антипіренів на основі природної сировини, що оновлюється: лігніну, крохмалю та інші [3].

Мета роботи – розробка складів антипіренових композицій для захисних покриттів на основі рідкого скла.

Задачі дослідження:

- провести аналітичний огляд технічної літератури щодо вогнезахисту текстильних матеріалів;
- дослідити вплив складу золю на основі рідкого скла на вогнезахисні властивості покриттів;
- дослідити вплив антипіренів на підвищення вогнезахисної дії покриттів;
- розробити основні заходи щодо охорони праці.

Об’єкт дослідження: процеси утворення еластичних вогнезахисних покриттів на основі золів кремнієвої кислоти.

РОЗДІЛ І

1.1. Класифікація методів захисту текстильних матеріалів

Механізм надання вогнезахисних властивостей текстилю пов'язаний із процесом сповільнення горіння волокна або тканини, які контактують з полум'ям. При нагріванні текстильного матеріалу, його температура підвищується до досягнення температури піролізу. У цей час з полімеру утворюються негорючі гази та легкозаймисті гази. Далі температура досягає температури горіння, за якої легкозаймисті гази згоряють і виділяють тепло. Частина цього тепла використовується на розкладання полімеру і утворення легкозаймистих газів, що призводить до інтенсивного горіння. Отже, для забезпечення вогнестійкості необхідно зменшити інтенсивність утворення легкозаймистих газів або збільшити інтенсивність виділення негорючих газів та ізолювати доступ кисню [4].

1.1.1. Традиційні вогнезахисні покриття для текстилю

Як відомо, у XVI столітті Саббатіні та інші повідомляли про те, що глина та гіпсові пігменти можуть бути додані в фарбу для надання вогнестійкості. У XVII столітті Абадіах Вайлд опублікував патент на вогнезахисну композицію суміші бури, галуну та сульфату заліза. Гей Люссак у XVIII столітті розробив вогнезахисні джутові та бавовняні тканини із сумішшю фосфату амонію, хлориду амонію та бури. Ще пізніше інші групи дослідників заявили про використання гідроксиду алюмінію та карбонату кальцію як наповнювачів у текстилі чи полімерах. Ці речовини розкладаються під впливом ендотермічних реакцій. Тому температура піролізу волокон не досягається і горіння полімеру не відбувається. У період 1935-1980 рр. з'явилися синтетичні волокна та була розроблена велика кількість вогнезахисних композицій і механізм їх застосування. Вогнезахист для текстильних поліефірних, нейлонових та поліпропіленових тканин надавався шляхом трансплантаційної полімеризації або за допомогою

волокняно-прядильної ванни. Найвідоміші види волокон з високим значенням LOI, це полі (пара-арамід), більш відомий як Kevlar та полі (мета-арамід), відомий як Nomex. Вони мають значення LOI ~ 28-30 і температуру горіння > 500°C, тому вважаються вогнезахисними волокнами/тканинами [5].

1.1.2. Вогнестійкі покриття для бавовни

Суміш бури та борної кислоти. Бура з борною кислотою 10% є найбільш відомими хімічними речовинами, які зазвичай використовуються для вогнезахисної обробки волокнистого матеріалу [6]. Боракс використовується для зниження температури плавлення борної кислоти. Переваги:

- при нагріванні виділяє негорючий газ- водяну пару;
- утворює товстий склоподібний шар триоксиду бору на поверхні підкладки до досягнення температури піролізу.

Механізм полягає в тому, щоб повністю або частково ізолювати текстиль від тепла та оточуючого кисню.

Недоліки:

- ці хімічні речовини не утворюють ніякого хімічного зв’язку із субстратами;
- вони втрачають свою ефективність після відмивання.

У 2014 році було проведено дослід для перевірки вогнезахисних властивостей такого складу на основі білка куриного пера у поєднанні з бурою та борною кислотою на бавовняній тканині. Результати показали, що вогнестійкість обробленої тканини була значно покращена за рахунок рівномірного спучування покриття [7].

Хімічні речовини на основі азоту та фосфору. Діамоній фосфат разом із сечовиною та амонійними солями фосфорної кислоти використовуються як антипірен для целюлозних субстратів. Вони діють за механізмом конденсованої фази. Переваги:

- поліпшують термічну стабільність целюлозного субстрату;

- зниження температури піролізу
- вироблення більше залишкового вугілля та менше легкозаймистих летких речовин.

Це сталося завдяки тому, що фосфоровмісні антипірени при підвищеній температури утворюють фосфорну кислоту, яка потім зшивається з гідроксильною групою целюлози, викликаючи тим самим зневоднення. У таких композиціях азот діє у синергізмі з фосфором і демонструє кращу ефективність. Взаємодія між фосфором та азотом також змінює шлях термічного розкладання целюлози. В результаті LOI целюлозної тканини підвищується за рахунок прискореного зневоднення при нагріванні [8]. Група дослідників повідомила, що, ймовірно, органічний азот допомагає контролювати pH під час реакції зшивання фосфорної кислоти. Тут азот отримує протоновані речовини, тим самим зменшуючи кількість доступної кислоти, необхідної для зшивання. Він також міг бути перетворений в амід фосфорної кислоти, який може каталізувати дегідратацію та карбонізацію целюлози. Нерозчинний у воді поліфосфат амонію (APP) також відомий як ефективний антипірен, коли його наносять на сполучні системи в покритті. Недоліком є те, що більшість згаданих складів не стійкі до прання та промивання.

У 2019 році, було отримано нове фосфоровмісне силоксанове з'єднання, 2,2-диметил-1,3-пропандіол-фосфорамидат (DPTP) для отримання вогнетривких бавовняних тканин золь-гель методом. Після покриття DPTP значення LOI збільшилось до 30,1. Крім того, тепловиділення зменшилось, здатність до звуглення значно покращилась. Також, було виявлено, що тканини, покриті DPTP, володіють конденсаційним та газофазним вогнезахисним механізмами [9].

У іншій статті йдеться про вогнетривке покриття на основі метилтриетоксисилану та органофосфатів, отриманого за допомогою процесу ультразвукового опромінення. В результаті доказано, що вогнетривкі

властивості тканини покращились та зберігались такими навіть після 10 циклів прання [10].

Хімічні речовини на основі сурми та галогенів. Це покриття запобігає горінню основи за рахунок вільно радикальних реакцій, які забезпечують тепло, необхідне для поширення полум'я. Галоген вмісні сполуки працюють за газофазним механізмом, а при нагріванні виділяють галогенід водню, який утворює довговічні вільні радикали. Утворення вільних радикалів ефективно сповільнює тепловиділення і, як результат, поширення вогню. Головною перевагою цього процесу є універсальність застосування, бо його можна застосовувати як до природного, так і до синтетичного текстилю, оскільки він включає радикальні реакції перенесення. Хлорид сурми та бромід сурми - кілька прикладів цієї категорії. Під час переробки цих елементів існує можливість утворення токсичних багато галогенованих діоксинів та фуранів. Через екологічні недоліки галогенових сполук та зростаючий попит на вогнезахисний текстиль з'явилась нова технологія вогнезахисту – технологія спучування поверхні. Це товсте покриття захищає полімерний матеріал від нагрівання та полум'я. Поступово нагріваючись, матеріал розширюється, збільшує об'єм, але зменшує щільність. Отже, було вироблено пористу вуглецеву піноподібну вугільну масу, яка маскує основи від доступного кисню. Зниження інтенсивності димовиділення та утворення токсичних газів - це дві інші основні переваги цього процесу. Під час впливу полум'я на оброблений матеріал його температура підвищується, що спричиняє плавлення термопластичної матриці. Оскільки температура відповідає приблизному значенню в'язкості розплаву, запускається ендотермічна реакція газоутворення. Газ збирається дрібними бульбашками, перетворюючи таким чином матеріал на пінопласт. Утворення твердого вуглецевого шару забезпечує ізолюючу дію, сповільнює нагрівання та транспортування маси, необхідні для розповсюдження полум'я. Проникність матеріалу залежить від співвідношення атомів вуглецю, азоту та фосфору. Меламін - ще один

приклад азот вмісного складу, який застосовується як антипірен для лаків та фарб. А також це поліфофат амонію, пентаборат амонію, меламін та його солі, для вогнезахисту поліамідного волокна. Всі ці хімічні речовини працюють у конденсованій фазі. Було виявлено, що APP взаємодіє з нейлоном 6 і виробляє алкіл-полі-фосфорний ефір, який діє як попередник вугілля, що спучується. Рівень доповнення до програми 10% –20% забезпечує LOI 23–24, збільшується до 41–50, коли надбудова збільшується до 40%. Недоліки:

- має обмеження розчинності у воді;
- має обмеження чищення щіткою;
- має високу вартість, пов’язану з більшим додаванням [4].

Наприклад, у 2018 році було розроблено покриття на основі ди-силан три-хлор-силану та три-етокси-силану. Розчин наносили на тканину методом занурення. Як результат:

- чудова хімічна та механічна стабільність;
- високий рівень термостійкості та вогнетривкості;
- властивість до самоочищення та відділення олії від води [11].

Маємо звернути увагу, що під час досліду у 2003 році, бавовняна тканина, покрита полімером з боковим ланцюгом C6F13CH2CH2O, забезпечила гарні гідрофобні властивості та підвищила значення LOI від 18 до 29, чим підвищила вогнезахист [12].

У 2016 році було проведено дослідження, де було отримано вогнетривкі бавовняні тканини, які також наділені гідрофобними властивостями. Було використано двоетапний процес модифікації. Тобто, на першій стадії гуанидінкарбонат або дигідрофосфат амонію були імобілізовані в аміно-пропіл-три-етоксисилані з використанням золь-гель процесу, а на другій стадії модифіковані тканини були просочені гідрофобізуючою композицією методом ванни. Результати показали, що займистість тканини була значно знижена, термостійкість та гідрофобність підвищились [13].

1.1.3. Вогнезахисні покриття для вовни

Як нам вже відомо, вовняне волокно має високий рівень LOI ~ 25. Це означає, що певною мірою воно є вогнетривким, через наявність молекули білка на основі азоту. Але, для того, щоб відповідати окремим стандартам горючості, вони потребують додаткової вогнезахисної обробки. Найпоширеніший метод відомий як Zirpo, при якому суміш гекса-фтор-цирконату з титанатною сіллю застосовують витяжним способом або методом набивання в кислих умовах. Переваги:

- вдається досягти LOI до 35;
- іони підсилюють і каталізують утворення вуглецевого шару;
- витримує хімічне чищення та промивання у воді при 40°C при нейтральному pH;
- не впливає негативно на міцність тканин.

Недоліки:

- з часом тканина стає жовтуватою.

Альтернативним антипіреном є антипірен на основі тетра-бром-фталевого ангідриду (TBPA)10% у кислому стані. Переваги:

- забезпечує ефективний вогнезахист текстильних матеріалів;
- стійке до хімічного чищення та пром ивання водою.

Недоліки:

- утворює полі-бромовані діоксини в умовах горіння.

Під час досліду частинки нано-ZrO_2 було стабілізовано на поверхні вовни з використанням лимонної кислоти в якості зшиваючого агента та гіпо-фосфіту натрію в якості каталізатора під час УФ-випромінюванні. Результати показали, що вогнезахист та електромагнітне відображення вовни збільшились [14].

1.1.4. Вогнезахисні покриття для синтетичних тканин

Синтетичні волокна, такі як поліестер, нейлон та поліпропілен, обробляються в залежності від кінцевого застосування. Нейлон та поліестер

обробляється вогнезахисним складом або на стадії полімеризації або за допомогою прищеплення відповідним мономером на стадії волокна або навіть на пізній . Фосфориста та бром вмісна сполуки є найефективнішими для захисту поліефірної тканини. Єдиною проблемою є їх їх висока токсичність, що призвела до їх виведення з ринку. Останнім часом найпоширенішим антипіреном для поліефіру є суміш циклічного фосфату / фосфонату. Гекса-бромоциклододекан також є вознезахисним агентом для поліефірної тканини. Матеріал зовсім нерозчинний у воді та має хороший вогнезахисний ефект при вмісті його ~ 8%. Тіосечовина в суміші із сечовиною та формальдегідом виявляла чудовий вогнезахисний ефект на нейлонове волокно. Ефект такого антипірену обумовлений зниженням температури плавлення нейлону на 40°C – 50°C, а також тим, що волокно відтікає від джерела займання [5].

Було проведено дослідження, у якому два різних антипірени на основі ДОПО-алкоксисилану було синтезовано та нанесено на поверхню поліестеру золь-гель методом. В результаті, покриття DOPO-APTES знизило інтенсивність тепловиділення на 36%, а DOPO-GPTMS тільки на 20%. Але обидва склади стійкі до прання та механічних впливів [9].

1.2. Вплив антипіренів на екологічну обстановку навколишнього середовища

Питання екологічних проблем, пов’язаних із впливом вогнезахисних складів на навколишнє середовище та людство, займає перші позиції у наш час. Деякі негативні наслідки вогнезахисних складів згадуються в наступному:

- Вивільнення формальдегіду в процесі затвердіння, що є небезпечним для працівника та навколишнього середовища;
- Токсичність деяких сполук на основі галогенів та наявність важких металів, оскільки вони утворюють токсичні діоксини та фурани;

- Фосфорні, галогенвмісні сполуки, сполуки сурми та цирконію підвищують токсичність стічних вод та навколишнього середовища.
- Більшість антипіренів знижують міцність тканини і збільшують жорсткість.

Таким чином, існує потреба у розробці екологічно чистих, природних та біомолекулярних стійких вогнезахисних складів. Для їх вирішення проводяться значні дослідження як в академічному, так і в промисловому секторах.

Для усунення всіх недоліків, пов'язаних з екологічним забрудненням та токсичністю продуктів горіння, за останні кілька десятиліть було розроблено багато екологічно чистих та економічно вигідних рецептур. Зменшено кількість формальдегіду, що виділяється, з обробленої тканини, використовуючи тетракарбонову кислоту бутану (BTCA) в якості зв’язуючого агента. Також намагаються розробити безгалогенні антипірени на основі фосфору та азоту, щоб сприяти збільшенню утворення вуглецю під час спалювання. З недавніх пір стало відомо, що на бавовні та інших тканинах екологічно безпечними є частинки нано-оксиду цинку (ZnO), TiO2, різних сполук глини та полікарбонової кислоти. Також повідомлено про обробку плазмою як попередню обробку для збільшення поглинання вогнезахисних хімічних речовин, або для прищеплення полімеризованих похідних акрилатфосфату та фосфонату, або як подальша обробка для кращої реакції. Завдяки зростанню зацікавленості людей у піклуванні про своє здоров’я, гігієну та моду, попит на целюлозний текстиль, оброблений натуральними продуктами, такими як природні барвники, ферменти, ароматичні та лікарські рослинні екстракти для антимікробних, комариних репелентів [3].

Наприклад, в одному з дослідів було розроблено покриття на основі касторової олії. Її спочатку модифіковано 3-ізоціанато-пропіл-три-етокси-силаном, а потім її гідролізували. Далі отриману речовину змішували з гексан-діол-ди-акрилатом та отримували гідрофобні покриття за допомогою

фторованих і нефторованих алкокси-силанових зв'язуючих агентів. В результаті вогнетривкість і кут змочування збільшувались. Найбільший показник кута змочування дорівнював 130° [15].

Також серед представників екологічної сировини для вогнезахисних покриттів виступає наноцелюлоза. Це стійкий, поновлюваний та екологічно чистий наноматеріал, який володіє високою міцністю, низькою щільністю, високою питомою поверхнею і т. д. Ці властивості полегшують використання аерогелей з наноцелюлози в різних екологічних та інженерних спрямуваннях [16].

Другим за поширеністю компонентом рослинного матеріалу для вироблення клею та покриттів виявився лігнін. Адгезивні та покриваючі матеріали зазвичай отримують із невичерпних джерел, таких як, наприклад, джерела на нафтовій основі. Виснаженість природних ресурсів призвела до того, що хімічна технологія вимушена покладатися на поновлювані ресурси. Тому багато досліджень було проведено з використанням лігніну в якості клеїв та вогнезахисних покриттів [16].

Наступним представником екологічних вогнетривких матеріалів є казеїн. Він являє собою фосфорильований білок, який є основним у фракції молочних білків, що складає приблизно 80%. Крім сироваріння, як стандартна сфера використання казеїну, його використовують як покриття, зокрема це стосується виробництва паперу, обробки шкіри, друку та виробництва синтетичних волокон. У присутності казеїнових покриттів спостерігається значне зниження швидкості горіння та збільшення остаточного залишку, помітно збільшили значення LOI приблизно на 5-6% [5].

Таким чином, целюлозний текстиль оброблений біомакромолекулами, такими як ДНК із сперми оселедця та риби лосося, для поліпшення їх термостабільності, сироваткові білки, казеїн та гідрофобіни також досліджувались для подібних таких застосувань. В останні кілька років також докладаються зусилля щодо використання агро-залишків та інших рослинних

молекул для вогнезахисної обробки целюлозного текстилю. У цьому відношенні можна зазначити застосування соку бананового псевдостебла (BPS) та екстрактів шпинату для вогнезахисної обробки бавовняних та джутових тканин завдяки їх перевагам, що є екологічно чистими, економічно ефективними та стійкими матеріалами, виготовленими з поновлюваних джерел.

1.3. Золь-гель технологія як метод нанесення вогнезахисних покриттів на тканини

Золь-гель технологія як метод нанесення вогнезахисних покриттів на тканини. Спочатку проводиться попередня обробка (тобто промивання, відбілювання), щоб підготувати текстиль до подальшого процесу, який називається забарвленням. Після фарбування текстиль піддають фінішній обробці відповідно до потреб кінцевого використання або споживачів. Як уже зазначалося, процес фінішної обробки є останнім шансом забезпечити додану вартість. Процес фінішної обробки надає текстилю спеціальні функціональні властивості, такі як вогнестійкість, водовідштовхування, водонепроникність, антимікробність, стійкість до ґрунту / плям тощо. Текстильну обробку можна класифікувати за різними факторами на основі довговічності (довговічної або напівтривкої), хімічної (волога обробка), механічної (сухі або фізичні обробки, такі як чистка, стрижка, підняття), естетичної (модифікація руки / драпіровки) функціональна обробка. Серед різних технік оздоблення хімічна обробка широко вивчалася завдяки сучасним тенденціям, а також вимогам замовника щодо високотехнологічних та високоефективних застосувань. Протягом останніх двох десятиліть обробка текстилю за допомогою золь-гелю відіграла життєво важливу роль у розробці нових додатків для поліпшення основних властивостей текстилю. Як правило, текстильна обробка на основі золь-гелю має більше переваг для подолання недоліків звичайних технік обробки. Основні переваги - це екологічність, менша утилізація хімічних речовин,

низькотемпературна обробка, низька токсичність для здоров'я людини, захист властивих текстильним матеріалам властивостей, а також можливість регулювати товщину покриття та довговічні властивості готових тканин. Деякі типи золь-гелевих систем також мають бактеріостатичну або антибактеріальну дію [17,18]. Основні області застосування золь-гель-технології в обробці текстилю представлені на рисунку 1.3.

Рис. 1.3. – Основні області застосування золь-гель технології в обробці текстилю

1.3.1. Технологія золь-гель: історія, хімія та синтез

Технологія золь-гель має величезний потенціал завдяки поєднанню нових матеріалів з високим ступенем однорідності на молекулярному рівні з чудовими фізико-хімічними властивостями. У давнину в Китаї тофу готували за допомогою цієї технології, а отже, це не нова технологія. Метод золь-гель був успішно використаний для отримання багатокомпонентних окулярів SiO_2–B_2O_3–$A1_2O_3$–Na_2O–K_2O, які були проаналізовані Dislich [18,19], створивши, таким чином, велику цікавість до технології золь-гель . У 1981 р. Відбувся перший міжнародний семінар на тему виготовлення окулярів та кераміки з гелів, що сприяло подальшому розвитку золь-гель технології. Технологія золь-гель широко застосовується з 1980 року в процесі синтезу надпровідних матеріалів, функціональних керамічних матеріалів, нелінійних оптичних матеріалів, каталізаторів та ферментних носіїв, пористих скляних матеріалів та інших. Це було віхою в історії матеріалознавства, в якій було опубліковано багато робіт та патентів, що широко використовують поверхневе покриття та інші аспекти. Розчин, золь або гель, кристалізує металоорганічні або неорганічні сполуки, утворюючи золь або гель з подальшим утворенням оксиду внаслідок термічної обробки. Реакція поліконденсації перетворює групи з Si-OR- та Si-OH частинками у силоксанові сполуки, що є основним хімічним принципом обробки золь-гелем матеріалів на основі діоксиду кремнію. Для досягнення стабільного гелю важливо максимізувати кількість силоксанових зв'язків (-Si-O-Si-) і, звісно, мінімізувати кількість силанольних (Si-OH) та алкоксо (Si-OR) груп [20,21,22].

Золь-гель - це процес вологої обробки, і для синтезу золь-гелю гомогенний розчин утворюється шляхом розчинення попередника в реакції розчинника (вода або органічний розчинник), що є головним етапом, незалежно від того, сировиною неорганічна сіль або алкоксид металу. Золь-гелеві процеси можна розділити на п'ять стадій, які називаються гідролізом,

конденсацією (гелеутворення), старінням гелю, застосуванням та затвердінням [23].

Золь утворюється гідролізом або спиртуванням розчиненої речовини або розчинника, завдяки чому отриманий продукт ділиться на маленькі частинки розміром у нанометр. Основні реакції утворення золь-гелю наведені нижче [24]:

- Розчинення: одиниця прекурсора-розчинника $M(H2O)^{z+}_n$ (z - валентність іонів M), яка іонізується, утворюється катіоном металу M^{z+} солі металу, що притягує молекули води, і далі H^+ виділяється через сильну тенденцію до збереження свого координаційного числа:

$$M(H2O)^{z+}_n \rightarrow M(H_2O)_{(n-1)}(OH)^{(z-1)+} + H^+ \quad (1.1)$$

- Гідроліз : Неіонізований молекулярний попередник реагує з водою, такою як алкоксид металу $M(OR)_n$ (n - валентність металу M, а R являє собою алкільну групу).

$$M(OR)_n + xH2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xROH \quad (1.2)$$

- Поліконденсація :

$$–M–OH + OH–M \rightarrow – M–O–M + H2O \quad (1.3)$$

$$–M–OH + RO–M \rightarrow –M–O–M + ROH \quad (1.4)$$

$$M(OR)_n + mXOH \rightarrow [M(OR)_{n-m}(OX)_m] + mROH \quad (1.5)$$

1.3.2. Фактори, що впливають на золь-гель реакцію

а) Властивості вихідних матеріалів

Радіус іонів металу, електронегативність, координаційне число тощо - все це впливає на природу алкоксиду металу в розчиннику. Реакція гідролізу та поліконденсації визначається кількістю часткових позитивних зарядів атома металу, здатних збільшувати своє координаційне число. Координаційне число сильно зростає із збільшенням позитивного заряду атома металу, і швидкість реакції стає швидшою[25].

b) Температура та час

Швидкість гідролізу алкоксидів прискорюється зі зростанням температури реакції. Для зменшення часу реакції алкоксиди (такі як алкоксид кремнію) часто обробляють при нагріванні через низьку активність гідролізу[26].

c) Розчинник

Активність гідролізу алкоксиду змінюється внаслідок заміни -OR-груп в алкоксиді на -OR-групи в спиртовому розчиннику. Отже, залежно від обраного розчинника, швидкість гідролізу та час гелеутворення одного і того ж алкоксиду можуть змінюватися. На висихання вологих гелів також впливає тип розчинника. Швидкість висихання вища, коли тиск насиченої пари розчинника високий, але це може спричинити розтріскування гелю[27].

d) Властивості та концентрації каталізатора

Незважаючи на те, що алкоксид кремнію гідролізується за відсутності каталізатора, використання каталізаторів може збільшити швидкість гідролізу, і гідроліз буде більш ретельним. Найчастіше використовуваними каталізаторами є соляна кислота та аміак [28].

e) Співвідношення води до алкоксида металу

Відношення кількості води до попередника вимірюється кількістю води, і позначається як R . Це безпосередньо впливає на структуру алкоксидно-гідролізованого продукту поліконденсації. Молекули алкоксиду є менш гідролізованими алкоксидами через меншу кількість води, яка призводить до утворення гідроксилів за рахунок меншого гідролізу, і низький ступінь зшивання досягається в результаті поліконденсації між частково гідролізованими молекулами алкоксиду. Сильно зшитий продукт, навпаки, легко утворюється з більшою кількістю води. Кількість води також щільно пов'язана з в'язкістю та часом гелеутворення золю. Збільшення R призводить до збільшення в'язкості золю і скорочення часу гелеутворення через те, що кількість води менше, ніж стехіометрична (N), яка необхідна для гідролізу. Оскільки кількість води максимізує ступінь зшивання, ступінь

полімеризації поліконденсату також збільшується. Однак, коли кількість води перевищує N , зі збільшенням R в'язкість зменшується, а час гелеутворення подовжується через надлишок води, що зменшує концентрацію поліконденсату. Крім того, надмірна кількість води також впливає на подальший процес сушіння, спричиняючи усадку та напруженість висихання гелів та продовжуючи час сушіння [29].

1.4. Висновки до розділу

Підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів залишається актуальною темою для досліджень на сьогоднішній день як і раніше.

В результаті проведеного аналізу літературних джерел було виявлено, що на підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів впливають композиції на основі фосфорорганічних сполук, які мають у своєму складі галоген та азот. Але всі ці композиції під час дії високих температур частково розкладаються і забруднюють навколишнє середовище. Також, висока вартість таких антипіренів зменшує можливість їх застосування в усіх сферах з використання легкозаймистих матеріалів.

Тому, я вважаю, що розробка антипіренових покриттів з низькою вартістю та підвищенням екологічної складової є перспективним напрямком роботи. І таким критеріями добре відповідає рідке натрієве скло.

Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ Й МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика сировини та приготування експериментальних композицій для просочування

Для досліджень використовували хімічні матеріали і реактиви, що приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Вихідні матеріали

Дифеніламін $(C_6H_5)_2NH$	ГОСТ 194-80
Сечовина (Карбамід) CH4ON2	ДСТУ 7312:2013
Оцтова кислота CH_3 COOH	ГОСТ 61-75
Рідке натрієве скло $Na_2O(SiO_2)_n$	ГОСТ 13078-81
Гідрофосфат амонію $(NH_4)_2HPO_4$	ГОСТ 3771-74
Дистильована вода	ГОСТ 6709–72

Експериментальні золі отримували змішуванням водного розчину рідкого скла (рис. 2.1.).

Як органічний розчинник використовували етанол 96%-вої концентрації.

Експериментальні покриття по тканинах наносили на тканини методом просочення золем етилсилікату-32 та золем на основі рідкого скла. Після просочення і видалення зайвого золю експериментальні зразки тканин поміщали в сушильну шафу, розігріту до 60-80 ^oC.

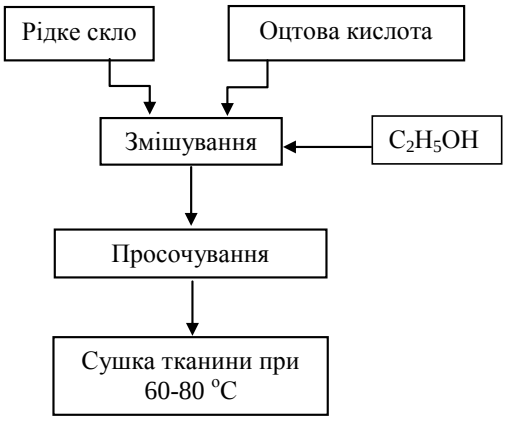


Рис. 2.1. – Схема одержання експериментальних покриттів по тканинах

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Процес сушки отриманих гелів проводили в сушильній шафі СНОЛ-3,5. 3,5. 3,5 - И1 (ТУ 16 - 681.032 - 84).

2.2.2. pH розчинів визначали за допомогою йономіру універсального ЭВ-74.

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

2.2.4. 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 не просоченої тканини та при значенні τз загоряння просочених зразків.

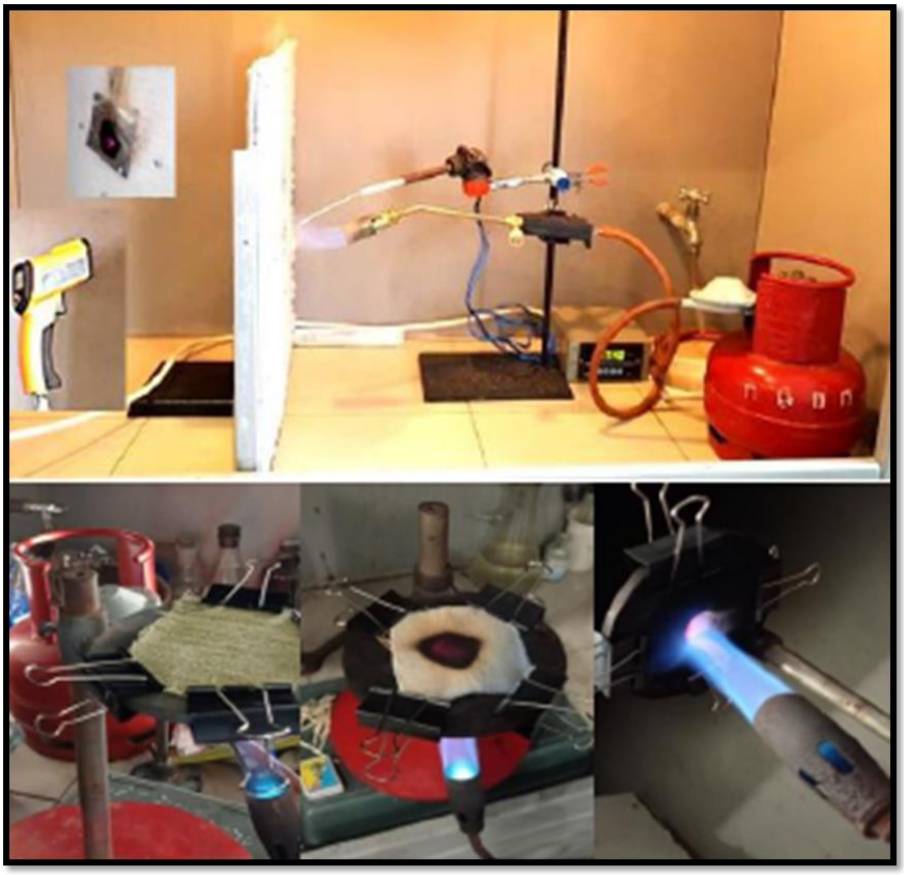


Рис. 2.2. – Лабораторна установка для випробувань зразків тканин на вогнестійкість

В ході випробувань забарвлення зворотної сторони тканини змінювалось. Загальну площу ушкодження просочених зразків визначали від загальної площі ушкодження тканини, що перебувала в зоні дії вогню, у відсотковому співвідношенні.

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

Розділ 3. РОЗРОБКА СКЛАДУ БІНАРНИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ ЗОЛЬ SiO2 - АНТИПІРЕНИ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

3.1. Дослідження стійкості золів кремнекислоти на основі рідкого скла

Для досліджень використовували золі кремнієвої кислоти, отримані реакцією між силікатом натрію і оцтовою кислотою.

Так як відомо, що стійкість золів SiO_2 залежить від концентрації, перед проведенням реакції розраховували вміст SiO_2 в вихідному рідкому склі. Вимірявши щільність рідкого скла, по таблиці визначили концентрацію рідкого скла (38%), а потім розрахували вміст в рідкому склі умовного SiO_2 (66,6%). Користуючись «правилом хреста», розраховували співвідношення рідке скло/вода для отримання розчинів 6, 8 і 10%-ї концентрації (в перерахунку на SiO_2).

Використовуючи результати, отримані раніше на кафедрі СХХТ, золі готували змішуванням розчинів рідкого скла і оцтової кислоти однакової концентрації в стехіометричному співвідношенні, для чого в розчин рідкого скла при постійному перемішуванні на магнітній мішалці вливали розчин оцтової кислоти. Перемішування продовжували 1-2 хвилини. Після визначення pH розчину (~ 6) перемішування припиняли.

Відомо, що після приготування золів SiO_2 настає індукційний період, коли вони не втрачають своєї плинності, зовні не змінюються, однак на нанорівні відбуваються значні зміни: колоїдні частинки SiO_2 збільшуються в розмірі за рахунок ефекту переконденсації - процесу розчинення і осадження дрібних колоїдних частинок на поверхні великих. При цьому розмір колоїдних частинок зростає, але загальна їх кількість зменшується. Можна припустити, що оптична щільність золю в цей час буде змінюватися.

На рис.3.1 представлені криві зміни оптичної щільності золів різної концентрації. Найбільш стійким є золь SiO2 6%-ї концентрації. При

порівнянні значень оптичної щільності через 16 хв дозрівання золів видно, що величина D підвищується зі збільшенням концентрації золю. Однак в золі 8% -ї концентрації процес переконденсації відбувається активніше і раніше, ніж в золях 6 і 10% -ї концентрації.

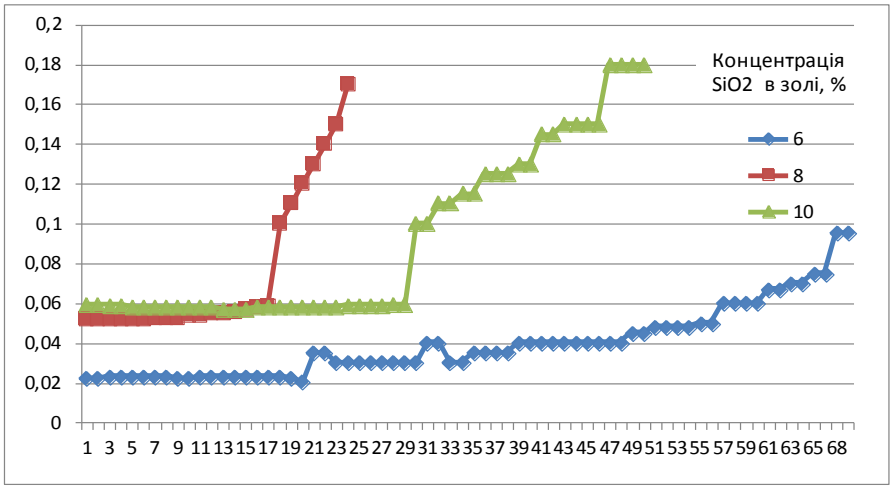


Рис.3.1 – Змінення оптичної густини золів кремнекислоти в часі

Багаторазове повторення експерименту дало повторювані результати, тому можна зробити висновок, що концентрація 8% знаходиться в зоні зниження стійкості золю кремнекислоти.

3.2. Дослідження впливу вмісту етанолу на живучість золів SiO2 на основі рідкого скла

Збільшення концентрації SiO_2 в золі підвищує його густину, що ускладнює рівномірне просочення тканини. Для зниження поверхневого натягу і поліпшення просочення тканин в готовий золь вносили етанол (рис.3.2).

З огляду на те, що після сушіння зразків кілька спирту залишається адсорбованим на поверхні тканини, при вогневих випробуваннях може спостерігатися залишкове горіння або тління зразка. Тому необхідно було

визначити мінімальну кількість спирту, якого було б достатньо для зниження поверхневого натягу і поліпшення просочення, але не вистачало б для залишкового тління.

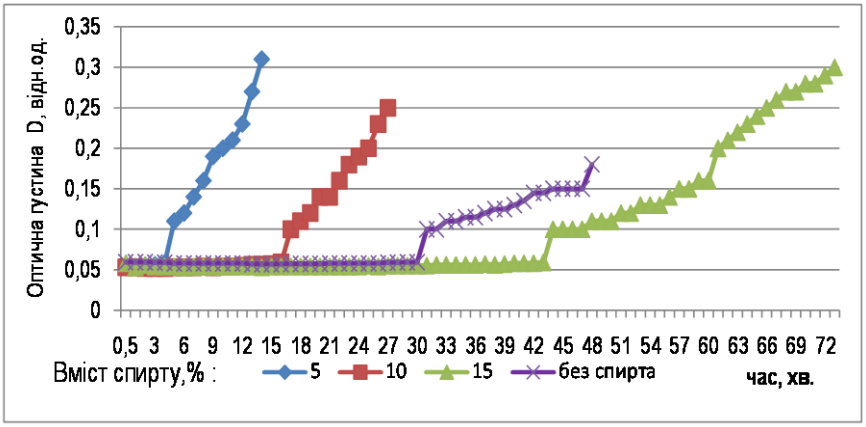


Рис.3.2 – Змінення оптичної густини золів SiO_2 з різним вмістом спирту в часі

У золь кремнекислоти, отриманий змішуванням розчинів 10%-го рідкого скла і 10%-го розчину оцтової кислоти, вводили 5, 10 і 15 об.% спирту щодо загального обсягу композиції. Криві на графіку мають перегин у точці початку переконденсації колоїдних частинок (рис.3.2). Зі збільшенням вмісту спирту час початку переконденсації збільшується.

Досліджували вплив вмісту спирту на живучість золів кремнекислоти 10%-ї концентрації.

На графіку 3.3 показана залежність живучості золю від вмісту спирту. Введення малих кількостей спирту, ймовірно, знижує буферну ємність ацетатного буферного розчину, що утворився в момент приготування золь-гель композиції, за рахунок реакції оцтової кислоти зі спиртом з утворенням складного ефіру - етилацетату.

Наявність в золі іонів натрію також може призводити до утворення етилату натрію. Одночасно з перерахованими реакціями в золі відбуваються

процеси поліконденсації кремнієвої кислоти з утворенням ді-, три- і тетраметрів - основних компонентів, необхідних для формування первинних частинок SiO_2 на нанорівні. Конденсаційна вода може брати участь в процесі гідролізу складного ефіру, і етилату натрію. При проходженні перерахованих реакцій можлива зміна значення pH в індукційному періоді дозрівання золю і, як наслідок, зміна терміну життя золю.

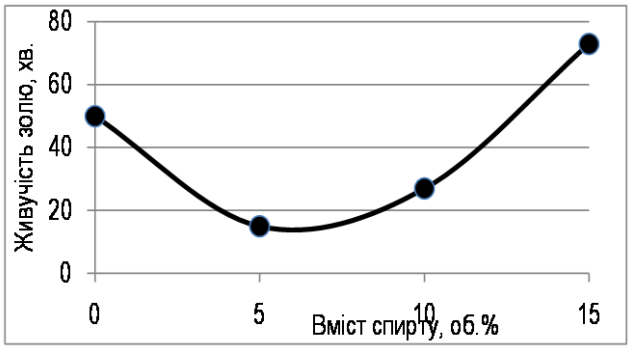


Рис.3.3 – Залежність живучості золю SiO_2 від вмісту етанолу

Зниження живучості золю, що містить 5–10 об.% спирту, ймовірно можна пояснити зниженням буферної ємності ацетатного буферного розчину за рахунок часткового зв'язування оцтової кислоти в складний ефір. При збільшенні вмісту спирту до 15%, ймовірно паралельне протікання реакцій зв'язування оцтової кислоти у складний ефір та іонів натрію в етилат, що, можливо, призводить до деякого загального зниження вмісту буферного розчину в золі без втрати його буферної ємності. Таким чином, збільшення вмісту спирту забезпечувало підвищення живучості золю SiO2.

3.3. Вивчення впливу складу експериментального золів на вогнезахисні властивості покриттів

Досліджували вплив складу золю на вогнезахисні властивості захисних покриттів по текстильним матеріалам. Для досліджень використовували

експериментальні золі SiO_2 8 і 20%-ї концентрації, що містять 5, 10 і 15% етанолу.

Зразки тканини просочували золем SiO_2, сушили при 80 ºС в сушильній шафі до повного висихання, потім наносили наступний шар золю і знову сушили. На висушені зразки методом розпилення наносили антипірен - діаммоній гідрофосфат. Висушені зразки піддавали вогневих випробувань на лабораторній установці, наведеної на рис.2.2. Результати визначення вогнестійкості, часу повного прогорання і площі повного прогорання наведені в таблиці 3.1.

Не просочений зразок бавовняної тканини прогоряв за 1 хвилину. При видаленні джерела вогню тканина продовжувала активно горіти і тліти протягом 5 хв до повного руйнування, тому площа повного прогоряння склала 1250 мм^2.

Нанесення силікатного покриття на тканину збільшувало її стійкість до прогоряння до 5 хвилин (зразок 19), проте не запобігала залишкове тління. При нанесенні 0,3% діаммоній гидрофосфату у вигляді 20% -го розчину на поверхню тканини після вогневих випробувань просочених зразків залишкового горіння або тління не спостерігалося.

На рис.3.4 наведені криві зміни часу повного прогорання просочених зразків в залежності від кількості просочень і вмісту спирту.

Таблиця 3.1.

Склад та вогнезахисні властивості експериментальних золів

№ зразка	Концентрація золю кремне-кислоти, %	вміст спирту в золі, %	кількість шарів покриття	Час початку звуглювання, с	Час повного прого-ряння, хв	Площа повного прогоряння мм^2
1	8	5	1	8	6,04	38

2			2	7	6,07	72
3			3	7	6,42	6
4		10	1	8	2,53	16
5			2	7	5,15	36
6			3	7	5,08	48
7		15	1	7	6,44	31
8			2	6	5,47	29
9			3	8	6,10	36
10	10	5	1	7	6,58	43
11			2	8	7,18	38
12			3	7	1,19	50
13		10	1	8	5,32	8
14			2	7	6,13	38
15			3	7	4,21	50
16		15	1	7	6,45	51
17			2	7	5,39	12
18			3			н/д
19		без спирту	1	7	5,19	50
20	не просочений зразок тканини		-	7	1,02	1250

При збільшенні товщини покриття на основі золю 8%-ї концентрації час початку обвуглювання просочених зразків практично не змінювався. Однак час повного прогорання значно зростав (в 3-4 рази) не залежно від вмісту спирту. При цьому площа повного прогорання була мінімальною за умови триразового нанесення покриття при вмісті спирту 5% (рис.3.5).

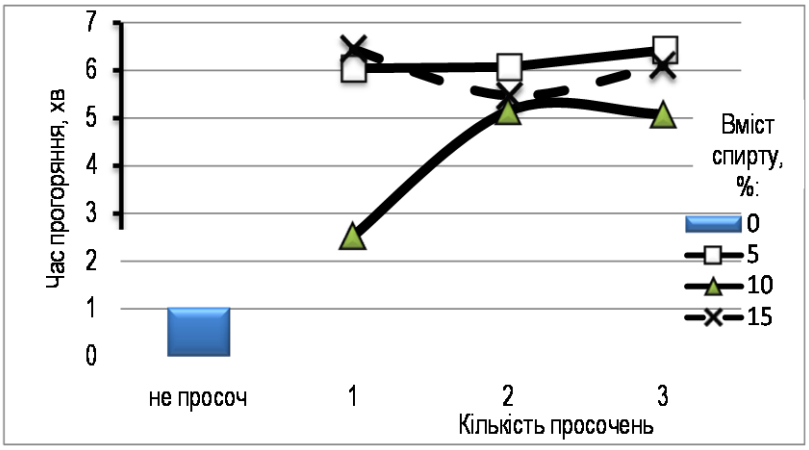


Рис.3.4 – Залежність часу повного прогоряння від вмісту спирту в золі 8%-ї концентраії та кількості просочень зразків тканини

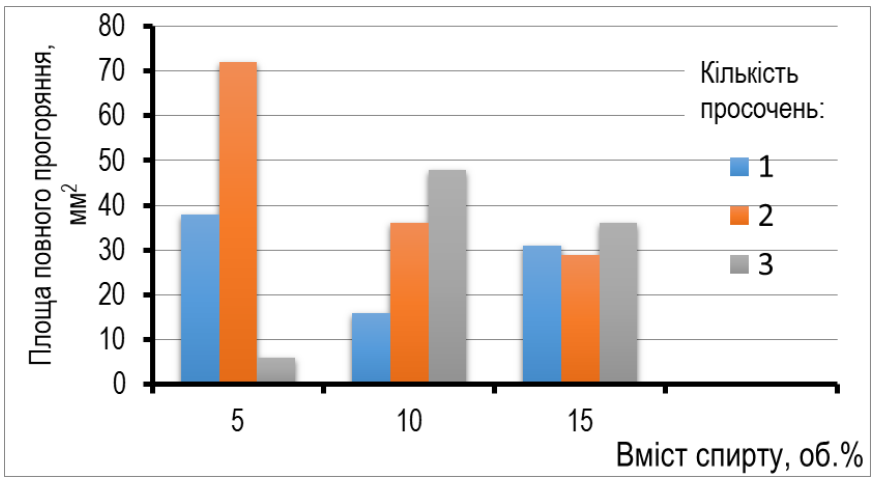


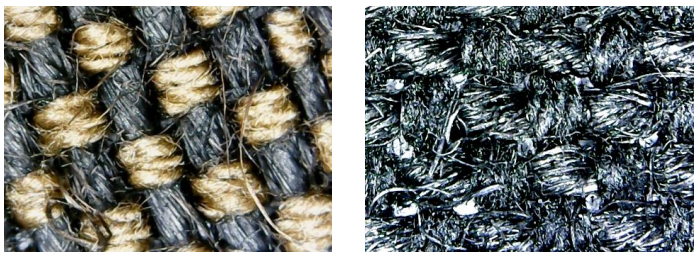
Рис.3.5 – Змінення площі повного прогоряння просочених зразків Концентрація золю кремнекислоти – 8%

Після вогневих випробувань тканини мають досить щільну структуру (рис.3.6), проте всі нитки стали значно тонше. Після дії вогню протягом 6 хвилин (рис.3.6, а) в першу чергу піддаються обвуглювання тільки ті нитки тканини, які були ближче до вогню. Як видно з рисунка, зразок, який пробув у зоні дії вогню 6 хв 40 сек, характеризувався мінімальною площею повного

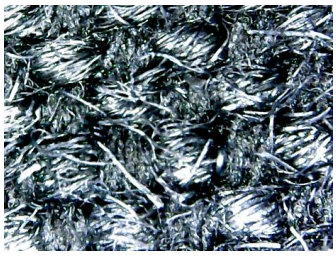
прогорання (6 мм^2) і має щільну структуру. Всі зразки не втрачали своєї еластичності, покриття не обсипалися.

При введенні 15% спирту зразки більшою мірою піддавалися дії вогню (рис.3.7): на мікрофотографіях видно просвіти між нитками (рис.3.7, а), волокна ниток більшою мірою стали тонші (вище усадка) (рис.3.7, б), тканина руйнується, утворюючи велику тріщину (рис.3.7, в).

При просочуванні тканини золем SiO_2 10%-ї концентрації картина дещо змінюється. Так як золь має більш високу в'язкість, частина спирту, ймовірно, залишається в тканині після сушки, що є причиною зниження часу повного прогорання просочених зразків (рис.3.8).



а б



В

Рис.3.6. – Мікроструктура зразків, просочених золем 8% SiO_2 з добавкою 5% спирту. Просочення: а – 1, б – 2, в – 3

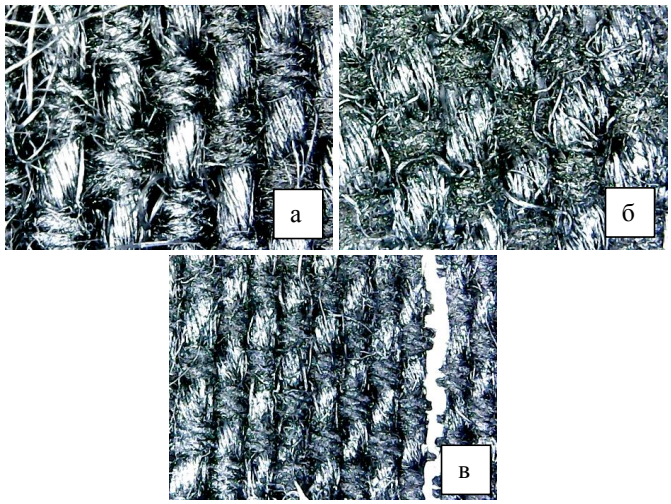


Рис.3.7. – Мікроструктура зразків, просочених золем (8% SiO_2) з добавкою 15% спирту. Просочення: а – 1, б – 2, в – 3

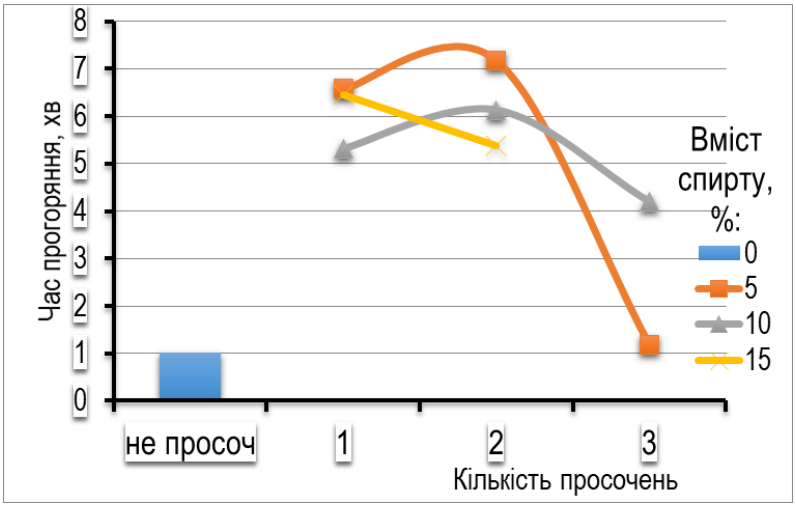


Рис.3.8. – Залежність часу повного прогоряння від вмісту спирту в золі 10%-ї концентрації та кількості просочень зразків тканини

У разі використання дворазового просочування тканини підвищується не тільки час повного прогорання, а й різко знижується площа повного прогорання (рис.3.9).

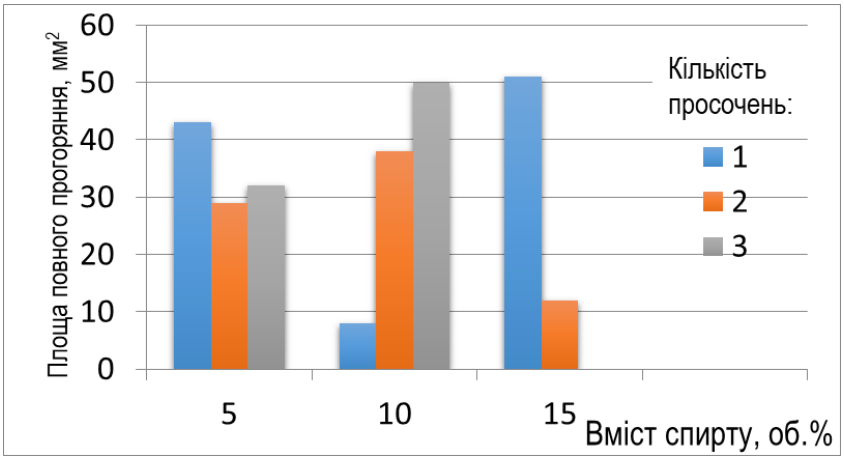


Рис.3.9. – Залежність площі повного прогоряння від вмісту спирту в золі 10%-ї концентрації та кількості просочень зразків тканини

Підвищення в'язкості золю призводить до зниження м'якості і еластичності просочених зразків. Покриття до випробувань, як і раніше, практично не видно під мікроскопом на тканині, проте вже визначається на дотик. Тому оцінювали можливість використання одноразового просочування тканини вогнезахисною композицією золь SiO_2 - антипірен (рис.3.10).

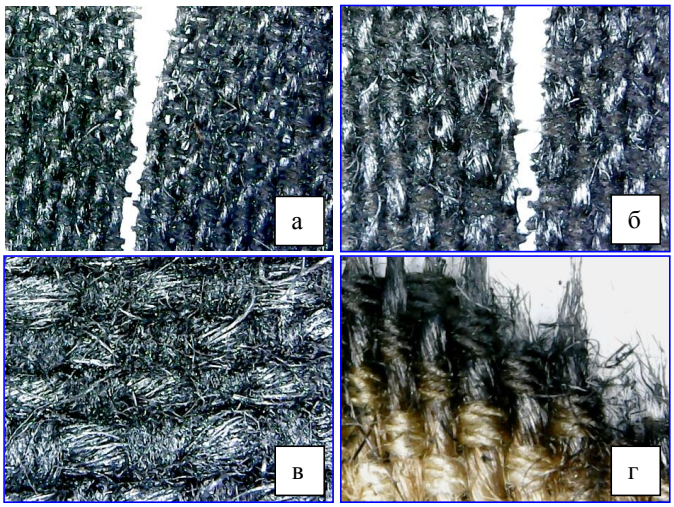


Рис.3.10 – Мікроструктура після вогневих випробувань зразків, однократно просочених золем 10 % SiO_2 при вмісті спирту: а – 5%, б – 15, в – без спирту; г – не просочений зразок

Не дивлячись на те, що захист тканини від вогню (рис.3.10, а-в) в порівнянні з непросоченою тканиною (рис.3.10, г) очевидний, проте, його не достатньо: на тканинах спостерігаються значні пошкодження після вогневих випробувань.

Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці за своєю сутністю є турботою про людину у процесі використання її праці і розглядається як охорона працездатності людини. З іншого боку, відносини щодо охорони праці є невід'ємною складовою організації процесу праці, що створює умови для стабільної та успішної трудової діяльності громадян.

Охорону праці і здоров'я громадян віднесено до пріоритетних напрямків соціальної політики України. Так, Конституція України одним з основних соціальних прав громадян визначає право кожного на належні, безпечні й здорові умови праці, встановлює, що використання праці жінок і неповнолітніх на небезпечних для їхнього здоров'я роботах забороняється. Право на охорону здоров'я закріплено і в Основах законодавства України про охорону здоров'я.

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 [30]

Визначення небезпечних факторів при проведенні досліду

При проведенні досліду загрозою для безпеки праці є небезпечні та шкідливі виробничі фактори. Під безпекою праці розуміють стан умов праці, за яких вплив небезпечних та шкідливих факторів є виключним або вплив шкідливих чинників не перевищує гранично допустимих значень.

Небезпечний виробничий фактор – виробничий фактор, дія якого за певних умов може призвести до травм оба раптового погіршення стану працівника [30].

Шкідливий виробничий фактор – виробничий фактор, вплив якого може призвести до погіршення стану здоров’я, зниження працездатності працівника [30].

Для запобігання негативного впливу на здоров'я людини речовин і методів, що використовуються для роботи, необхідно дотримуватися техніки безпеки. А саме виконання таких заходів, як: використання засобів

індивідуального захисту, вчасна їх заміна; проведення робіт ж виділенням токсичних парів та диму під витяжною шафою; раціональна організація робочого простору; контроль проходження хімічних реакцій; контроль цілісності та чистоти посуду, що перебуває у використанні; обережне поводження з газовим пальником; перебування у хімічній лабораторії не менше двох осіб одночасно.

4.1. Токсикологічна характеристика речовин і матеріалів, які використовуються

Токсичність – ступінь прояву шкідливої дії різноманітних хімічних сполук і їх сумішей. Один з важливих факторів, що визначають якість навколишнього середовища, досить інформативний, істотно доповнює наше уявлення про ступінь небезпеки або безпеки об'єктів при їх використанні, що є необхідною складовою частиною комплексної системи контролю з огляду забезпечення охорони навколишнього середовища та здоров'я живих організмів [30].

Сечови́на або карбамід – $CO(NH_2)_2$, діамід вуглецевої кислоти, білі кристали, добре розчинні у воді. Карбамід не є ні кислим, ні лужним.

За ступенем впливу на організм людини карбамід відносять до помірно небезпечних речовин 3-го класу небезпеки [31].

Гранично допустима масова концентрація аерозолю карбаміду в повітрі робочої зони складає 10 мг / м3[32].

В організм людини карбамід може проникати через органи дихання, шлунково-кишковий тракт, не викликаючи при цьому гострого токсичного дії.

Тривале вдихання пилу карбаміду в концентраціях, що перевищують гранично допустимі, призводить до розвитку хронічного запалення слизової оболонки трахеї і бронхів, змін функції печінки та нирок.

Дифеніламін ((N-феніл) - анілін) – речовина з формулою (C6H5) 2NH, молярна маса якого дорівнює 169,23. Також його називають N-феніламінобензолом.

Дифеніламін - речовина помірно небезпечна, 3-й клас небезпеки (за величиною среднесмертельной дози при введенні в шлунок, що дорівнює 2,0-3,2 г / кг) по [31].

Дифеніламін націлений на систему червоних кров'яних тілець і може викликати аномальний еритропоез в селезінці і, таким чином, застій в селезінці і гемосидероз. При більш тривалому впливі виявлені зміни в печінці і почках. NIOSH CDC США перераховує наступні симптоми отруєння: подразнення очей, шкіри, слизової оболонки; екзема; тахікардія, гіпертонія; кашель, чхання; підвищений артеріальний тиск і частота серцевих скорочень; протеїнурія, гематурія (кров у сечі), травми сечового міхура. Він має низьку гостру і короткострокову токсичність для птахів, але дуже токсичний для водних організмів. Ризик для біологічних методів очищення стічних вод оцінений як низький.

Діамоній гідрофосфат (діамонійфосфат, диаммофос) - водорозчинна сіль, що утворюється при взаємодії аміаку і фосфорної кислоти. Хімічна формула (NH4) 2HPO4.

Діамоній гідрофосфат може викликати сильне подразнення шкіри і очей при контакті. Він розкладається на аміак і фосфорну кислоту, які є токсичними та їдкими речовинами. Тривале перебування під впливом гідрофосфата амонію викликає отруєння аміаком [33].

Рідке скло - водний лужний розчин силікатів натрію Na2O (SiO2) Помірно небезпечна по впливу на організм продукція, клас небезпеки – 3 [31]. Також, відноситься до наступних видів [34] і класів [35] небезпеки :

- хімічна продукція, що викликає корозію металів;
- хімічна продукція, що володіє гострою токсичністю по впливу на організм при попаданні на шкіру, 4 класу;

- хімічна продукція, що володіє гострою токсичністю по впливу на організм при ковтанні, 3 класу;
- хімічна продукція, що викликає ушкодження очей, 2 класу.

4.2. Характеристика пожежовибухонебезпечних властивостей речовин і матеріалів, що досліджуються

Пожежовибухонебезпека речовин і матеріалів — це сукупність властивостей, які характеризують їх здатність до виникнення й поширення горіння [30].

Згідно з Наказом №440 основними вимогами пожежної безпеки в лабораторії є [36]:

- усі роботи в лабораторії, пов'язані з можливим виділенням токсичних або пожежовибухонебезпечних газів і пару, повинні проводитися тільки у витяжних шафах; витяжні шафи слід постійно утримувати у справному стані; користуватися витяжними шафами з розбитим склом або несправною вентиляцією забороняється;
- приточно-витяжна вентиляція у всіх приміщеннях лабораторії повинна включатися за 30 хвилин до початку роботи і виключатися після закінчення робочого дня;
- лабораторні приміщення слід забезпечити вогнегасниками, вміти користуватися первинними засобами пожежогасіння; на дверях лабораторії повинна бути вивішена табличка, де вказано прізвище особи, яка відповідає за протипожежний стан;

У приміщеннях лабораторій забороняється:

- загромаджувати та захаращувати проходи, а також підходи до засобів пожежогасіння;
- застосовувати для миття підлоги та обладнання бензин, гас або інші легкозаймисті та горючі рідини;
- користуватися електронагрівними приладами з відкритою спіраллю;

- залишати без нагляду робоче місце, запалені пальники та інші нагрівні прилади;
- сушити горючі предмети на опалювальних приладах;
- залишати на робочому місці відходи паперу;
- палити цигарки;
- зберігати будь-які речовини, пожежо-небезпечні властивості яких не досліджені;
- тримати поблизу нагрівальних приладів, пальників та
- інших джерел відкритого вогню легкозаймисті та горючі рідини;
- 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 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;
- загромаджувати підступи до розподільчих електрощитів, шаф, ящиків, електрообладнання тощо;

- користуватися тимчасовою електропроводкою;
- заміняти 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).

Сечовина (Карбамід) – горюча кристалічна речовина. Густина 1335 кг/м^3; температура плавлення 132,7 ^{o}C; температура спалаху 182 ^{o}C; температура займання 223 ^{o}C; температура самоспалахування (аеросуміші) 470 ^{o}C [37].

При взаємодії з HNO3 може утворюватися вибуховий нітрат сечовини.

Гасити складами П-2АП, ПФ, водою, повітряно-механічною піною середньої кратності на основі ПО-1Д, ПО-6К, ПО-3АИ. Найдоцільнішим засобом гасіння є вода зі змочувачами, піна, порошок.

Заборонено гасити порошками ПСБ-3, ПГС-М, ПС, МГС, РС, СИ-2 [38].

Діамоній гідрофосфат – негорюча речовина. Густина 1320 кг/м^3; густина 1619 кг/м^3; температура плавлення 155 ^{o}C.

При виникненні горіння засобами для гасіння є розпилена вода, піна, порошки, діоксид вуглецю (CO2). Не припускається гасіння струменем води. В разі пожежі можуть виділятися шкідливі продукти горіння, такі як оксиди азоту та окиси фосфору. Під час гасіння рекомендовано знаходитись у дихальних апаратах[33].

Дифеніламін – кристалічна горюча речовина, пари можуть утворювати вибухонебезпечні суміші з повітрям. Молярна маса 1692 кг/моль; густина 1051 кг/м^3; температура плавлення 53 ^{o}C; температура кипіння 302 ^{o}C; температура спалаху 153 ^{o}C; температура самоспалахування 634 ^{o}C [38].

Засобами для гасіння є розпилена вода, піна, порошки, діоксид вуглецю (CO2). Не припускається гасіння струменем води. В разі пожежі можуть виділятися шкідливі продукти горіння, такі як оксиди азоту, окиси фосфору та диоксид вуглецю. При гасінні не допускати стікання води у каналізацію або водні потоки. Пожежний рекомендується бути одягненими у дихальні апарати та захисний хімічний одяг.

Рідке скло – не є горючою речовиною [31].

4.3. Висновки до розділу

В даному розділі виведені питання з безпеки праці в лабораторіях при роботі з речовинами, матеріалами та установками , що використовувалися у дослідженнях; узагальнення, щодо правил та поводження в лабораторії згідно з нормативними документами.

Визначено завдання охорони праці у відповідній сфері; аналіз стану охорони праці внаслідок виробничого травматизму; аналіз наявних небезпек, речовин та матеріалів, що використовувалися в дослідженнях; аналіз пожежної безпеки; рекомендації з удосконалення стану охорони праці - забезпечення безпеки при роботі в лабораторії.

ВИСНОВКИ

Під час роботи було проведено аналітичний огляд технічної літератури щодо вогнезахисту текстильних матеріалів

Досліджено вплив складу золю на основі рідкого скла на вогнезахисні властивості покриттів та вплив антипіренів на підвищення вогнезахисної дії покриттів.

В результаті проведених досліджень встановлено, що просочення бавовняних тканин золями SiO_2 на основі рідкого скла з добавкою в якості антипірену діаммоній гідрофосфату дозволяє збільшити час повного прогорання в 6-7 разів, захистити тканину від загоряння і запобігти залишкове тління після видалення джерела вогню. Тканини після випробувань не втрачають своєї еластичності, покриття не обсипаються.

Найбільш перспективним є використання золю SiO_2 10%-ї концентрації, з вмістом спирту 5 об.% для дворазової обробки тканини. Антипірен в кількості 0,3 мас % необхідно наносити методом розпилення.
розробити основні заходи щодо охорони праці.

Також було розроблено основні заходи щодо охорони праці під час роботи з вогнезахисними покриттями на основі золів рідкого скла.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985, 208 с.

2. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон. М.: Легкая индустрия, 1975, 208 с.
3. Chemistry of the Textiles Industry. Ed. C.M. Carr. London: Blackie Academic & Professional, 1992.
4. Kartick K. S. Santanu Basak, S.K. Chattopadhyay Handbook of Sustainable Apparel //Production Sustainable Flame-Retardant Finishing of Textiles Advancement in Technology
5. Khalifah A. S. Sabyasachi Gaan G. Malucelli Review //Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus Chemistry
6. Z. Jiang, H. Li, Y. He, Y. Liu, ... Ping Zhu Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus-containing siloxane //Applied Surface Science Volume 479, 15 June 2019
7. X. Wang, C. Lu, C. Chen Effect of chicken- feather protein- based flame retardant on flame retarding performance of cotton fabric //Journal of Applied Polymer ScienceVolume 131, Issue 15
8. Mittal, K.L.; Bahners, T. (Eds.) Textile Finishing; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; ISBN 9781119426790.
9. C. Kumar Kundu, L. Song, Y. Hu Sol-gel coatings from DOPO-alkoxysilanes: Efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles //European Polymer Journal Volume 125, 15 February 2020
10. T. Liang, Z. Jiang, C. Wang , J. Liu A facile one- step synthesis of flame- retardant coatings on cotton fabric via ultrasound irradiation //Journal of Applied Polymer Science Volume 134, Issue 30
11. A. Panda Priy V. Soumya S.Mohapatra A. Kumar Development of liquid repellent coating on cotton fabric by simple binary silanization with excellent self-cleaning and oil-water separation properties //Carbohydrate Polymers Volume 181, 1 February 2018
12. C. Timperley, R. Arbon, M. Bird, S. Brewer Malcolm, W.Parry Sellers Colin R.Willis Bis (fluoroalkyl) acrylic and methacrylic phosphate

monomers, their polymers and some of their properties //Journal of Fluorine Chemistry Volume 121, Issue 1, 1 May 2003

13. M. Przybylaka, H. Maciejewskia, A. Dutkiewicza, D. Wesołek, M. W. Przybylakc Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds //Polymer Degradation and Stability Volume 128, June 2016
14. M. Parvinzadeh, G. Arash Preparation of electromagnetic reflective wool using nano-ZrO_2/citric acid as inorganic/organic hybrid coating //Sensors and Actuators A: Physical Volume 187, November 2012
15. A. Šehića, B. Tomšič, I. Jerman, J. Vasiljević, J. Medved, B. Simončič Synergistic inhibitory action of P- and Si-containing precursors in sol–gel coatings on the thermal degradation of polyamide 6 //Polymer Degradation and Stability Volume 128, June 2016
16. Y. Mülazim E. Çakmakçı M. V. Kahraman Preparation of photo curable highly hydrophobic coatings using a modified castor oil derivative as a sol–gel component //Progress in Organic Coatings Volume 72, Issue 3, November 2011
17. Schindler, W.D.; Hauser, P.J. Introduction to chemical finishing. In Chemical Finishing of Textiles; Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, UK, 2004
18. Hauser, P. Fabric Finishing: Pretreatment/Textile wet processing. In Textiles and Fashion; Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, UK, 2015
19. Wenzel, J. Sol-Gel Technology in the Glass Industry. In Glass …Current Issues; Wright, A.F., Dupuy, J., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1985. ISBN 978-94-009-5107-5.
20. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. Particulate Sols and Gels. In Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1990; ISBN 9780080571034.
21. Mahltig, B.; Haufe, H.; Böttcher, H. Functionalisation of textiles by inorganic sol–gel coatings. J. Mater. Chem. 2005, *15*.

22. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. Particulate Sols and Gels. In Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1990; ISBN 9780080571034
23. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA, 2013; ISBN 9780080571034.
24. Livage, J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. In Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users; Aegerter, M.A., Mennig, M., Eds.; Springer: Boston, MA, USA, 2004. ISBN 978-0-387-88953-5.
25. Guglielmi, M.; Carturan, G. Precursors for sol-gel preparations. J. Non.-Cryst. Solids 1988.
26. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2004.
27. Chemistry, S. Sol-Gel Synthesis. In Encyclopedia of Electrochemical Power Sources; Garche, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011. ISBN 978-0-444-52745-5.
28. Brinker, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. J. Non.-Cryst. Solids 1988.
29. Huang, H.; Orler, B.; Wilkes, G.L. Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of Acid Content, Tetraethoxysilane Content, and Molecular Weight of Poly(dimethylsiloxane). Macromolecules 1987.
30. Закон України «Про охорону праці» від 14.10.1992 р. №2694-XII
31. ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»
32. ГОСТ 12.1.005-88 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»

33. Паспорт безопасности в соответствии с Постановлением (EU) No. 1907/2006 «Аммоний фосфорнокислый однозамещенный (Ammonium dihydrogen phosphate)»
34. ГОСТ 32423-2013 «Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм»
35. ГОСТ 32419-2013 «Классификация опасности химической продукции. Общие требования»
36. Наказ від 26.08.94 № 440 Про затвердження Правил пожежної безпеки для закладів, підприємств та організацій культури.
37. Паспорт безопасности № 7638 по GOST 30333-2007 «Мочевина кристаллическая».
38. 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.

Отформатировано: Шрифт: 14 пт, украинский