

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 кремнеземистих вогнезахисних покриттів в системі гель кремнекислоти-антипірени»

Виконав: здобувач вищої освіти 4 курсу  
за першим (бакалаврським) рівнем вищої  
освіти, групи ХТк-19-245  
галузі знань (освітньо-професійної  
програми)

16 «Хімічна та біоінженерія»,  
(«Радіаційний та хімічний захист»)

Катерина БАЖАНОВА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Керівник Ольга СКОРОДУМОВА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент Дмитро ТАРАДУДА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Харків - 2023

# НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) оперативно-рятувальних сил

Кафедра спеціальної хімії та хімічних технологій

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

Євген СЛЕПУЖНИКОВ

«    »      2023 року

## ЗАВДАННЯ

### НА ПІДГОТОВКУ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Бажанової Катерини Володимирівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Розробка кремнеземистих вогнезахисних покриттів в системі гель кремнекислоти-антипірени»

керівник роботи Скородумова Ольга Борисівна, доктор технічних наук, професор,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затвержені наказом НУЦЗ України від «07» лютого 2023 року № 22

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи 28 березня 2023 року

3. Кваліфікаційна робота виконується на матеріалах: рідке скло, оцтова кислота, силікагель, кремнезоль, сечовина, діамоній гідрофосфат.

4. Зміст кваліфікаційної роботи (перелік питань, які потрібно розробити): проаналізувати сучасний стан питання щодо отримання вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах в джерелах технічної літератури; обґрунтувати вибор прекурсорю SiO<sub>2</sub>; дослідити вплив концентрації золів SiO<sub>2</sub> на вогнезахист текстильних матеріалів; дослідити вплив повторного нанесення захисного покриття на вогнезахист бавовняних текстильних матеріалів; охарактеризувати рівень токсичності вихідних матеріалів та їх вплив на організм людини; визначити нормоване штучне освітлення хімічної лабораторії.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень/слайдів):

мультимедійні слайди в кількості 12 штук

6. Консультанти за розділами кваліфікаційної роботи:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4	Мінська Н.В., доцент кафедри	13.03.23	19.03.23

7. Дата видачі завдання 07.02.2023

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва заходів кваліфікаційної роботи	Строк виконання заходів роботи	Відмітка про виконання
1.	Отримання завдання	07.02.23	
2.	Збір інформації та аналітичний огляд літератури	08.02.23	
3.	Встановлення характеристик вихідних матеріалів та методики досліджень	13.02.23	
4.	Розробка кремнеземнистих її вогнезахисних покриттів в системі гель кремнекислоти – антипірени	15.02.23	
5.	Охорона праці при роботі з небезпечними хімічними речовинами	19.03.23	
6.	Подання роботи на рецензування	23.03.23	
7.	Подання роботи на передзахист	28.03.23	
8.	Подання роботи на захист	03.04.23	

**Завдання одержав  
здобувач вищої освіти**

\_\_\_\_\_ ( підпис )

**Катерина БАЖАНОВА**  
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

**Завдання надав  
керівник роботи**

\_\_\_\_\_ ( підпис )

**Ольга СКОРОДУМОВА**  
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

## РЕФЕРАТ

Звіт про КР : 72 с., 10 рис., 2 табл., 56 джерел, 1 додаток.

**Ключові слова:** вогнестійкість, кремнеземисті покриття, текстильні матеріали, антипірени, золь-гель, рідке скло, кремнекислоти.

**Об'єкт досліджень:** вогнезахист текстильних матеріалів

**Мета роботи:** розробити склад кремнеземистого покриття в системі рідке скло-антипірени.

**Стислий зміст роботи та висновки:**

Метою кваліфікаційної роботи є розробка складу кремнеземистого покриття в системі рідке скло-антипірени. Проведено огляд та аналіз досліджень пов'язаних з характеристикою текстильних матеріалів, підвищенням вогнестійкості текстильних матеріалів та одержання вогнезахисних покриттів різними методами нанесення та різними складами. Приведено характеристику хімічних речовин, які використовуються в подальшому досліді, а саме: рідке скло, силікагель, кремнезоль, оцтова кислота, сечовина, діамоній гідрофосфат. Було обґрунтовано вибор прекурсорю  $\text{SiO}_2$ ; досліджено вплив концентрації золів  $\text{SiO}_2$  на вогнезахист текстильних матеріалів; досліджено вплив повторного нанесення захисного покриття на вогнезахист бавовняних текстильних матеріалів. Був проведений розрахунок штучного освітлення хімічної лабораторії для встановлення нормальних умов у виробничому середовищі. Також було охарактеризовано небезпечні фактори при роботі з хімічними речовинами та запропоновані основні засоби індивідуального захисту від впливу небезпечних речовин.

**Область використання:** розроблені склади вогнезахисних композицій можуть бути використані для просочення нош рятівних та протипожежних ковдр.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1.АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1 Характеристика текстильних матеріалів.....	8
1.2 Способи підвищення вогнестійкості тканин.....	9
1.3 Отримання вогнезахисних покриттів на основі методу пошарової збірки.....	12
1.4 Характеристика вогнезахисних покриттів оброблених золь-гель методом.....	13
1.5 Отримання вогнезахисних покриттів нанотехнологіями.....	17
1.6 Використання антипіренів для підвищення вогнестійкості покриттів....	19
1.7 Гідрофобність покриттів.....	22
1.8 Висновки та обґрунтування напрямку досліджень.....	22
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	24
2.1 Характеристика сировини та приготування експериментальних золь-гель композицій і захисних покриттів.....	24
2.2. Методи досліджень золів та захисних покриттів.....	26
3. РОЗРОБКА КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ЇЇ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ В СИСТЕМІ ГЕЛЬ КРЕМНЕКИСЛОТИ – АНТИПІРЕНИ.....	28
3.1. Обґрунтування вибору прекурсорів $\text{SiO}_2$ .....	28
3.2 Дослідження впливу концентрації золів $\text{SiO}_2$ на вогнезахист текстильних матеріалів.....	33
3.3. Дослідження впливу повторного нанесення захисного покриття на вогнезахист бавовняних текстильних матеріалів.....	36
3.4. Висновки за розділом.....	39

					<b>НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ РПЗ-01</b>			
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		Бажанова К.В.			Розробка кремнеземистих вогнезахисних покриттів в системі гель кремнекислоти-антипірени	Літ.	Лист	Листів
Перев.		Скородумова О.Б.					5	72
Н. Контр.		Скородумова О.Б.			<b>ХТ-19-245</b>			
Затвердив		Слепужніков Є.Д.						

4.ОХОРОНА ПРАЦІ.....	40
4.1 Загальні поняття та характеристика використаних речовин та матеріалів.....	40
4.2 Небезпечні фактори при роботі з речовинами та матеріалами.....	43
4.3 Засоби індивідуального захисту людини при використанні небезпечних шкідливих речовин.....	45
4.4 Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях.....	47
4.5 Розрахункова робота штучного освітлення хімічної лабораторії.....	49
4.6 Висновок до розділу.....	52
ВИСНОВКИ.....	54
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	55
ДОДАТОК.....	61

## ВСТУП

Основною проблемою тканини є те, що вона горить та має схильність до швидкого розповсюдження полум'я. При цьому тканини можуть утворювати їдкий, густий і задушливий дим від горіння синтетичних і натуральних волокон. Утворені при цьому продукти горіння, що потрапляють в органи дихання людини, здатні практично миттєво привести до летального результату.

Вдосконалення вогнестійкості текстильних матеріалів є вкрай важливим як з точки зору пожежної безпеки так і для самої людини. Вирішенням цієї проблеми займаються вчені усіх розвинених країн протягом декількох років.

Принципово підвищити вогнезахисні властивості текстильних матеріалів можливо основними двома шляхами :

- 1) створювати синтетичні матеріали із термостійких волокон;
- 2) обробляти текстильні матеріали або вироби із них спеціальними вогнезахисними складами, що зменшують їх пожежну небезпеку.

Незважаючи на практичну важливість проблеми зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів, що залучило до її рішення значну кількість дослідників, багато питань, пов'язаних із вогнезахистом тканин, залишаються не вирішеними. Однак люди продовжують використовувати антипірени, що містять високотоксичні речовини (наприклад, фторид натрію, пентафенат натрію, солі хрому), що ще більше збільшує вплив матеріалів на навколишнє середовище.

Деякі композити також починають з часом вимиватися з матеріалу або просто зникати при пранні, що робить деякі продукти більш вогнестійкими в короткостроковій перспективі для тканин і виробів. Окрім високої вогнестійкості та абсолютної безпеки для людського організму, вогнезахисні композити для текстилю не повинні спричиняти зміни властивостей оброблюваного матеріалу: жодних незвичних запахів, змін кольору, текстури чи твердості матеріалу.

Описана ситуація зумовлює необхідність розв'язання проблеми забезпечення вогнезахисту текстильних матеріалів без втрати ними функціональних властивостей і цінової доступності для широкого застосування.

**Мета роботи** - розробити склад кремнеземистого покриття в системі рідке скло-антипірени.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		7

# 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Характеристика текстильних матеріалів

Для покращення вогнестійкості текстильних матеріалів необхідно знати основні властивості тканин.

Класифікують 2 типи тканин: натуральні та синтетичні, які в свою чергу мають таку різницю: натуральні тканини, які при контакті з відкритим полум'ям загоряються та утворюють коксовий залишок; синтетичні тканини при контакті з полум'ям плавляться.

Для оптимізації рівня захисту у поєднанні з необхідністю комфорту, потрібно розглянути роботу вчених Холмса та Хоррокса про технічний текстиль для виживання [1]. Там описано, що тканини, які гарантують бажаний рівень захисту, представлені національними та міжнародними стандартами, щоб відповідати якості продукції.

Дуже важливо, щоб легкозаймисті тканини мали захист від вогню, адже саме вони сприяють швидкому загорянню та розповсюдженню полум'я. Тканини при використанні їх у різних сферах діяльності постають причиною розвитку пожежі. Тому дуже важливо передбачити цю причину та усунути її за допомогою новітніх вдалих досліджень вчених з приводу підвищення вогнестійкості тканин завдяки унікальних покриттів.

Зазвичай у побуті використовують волокна, які поділяються на 2 категорії: лигноцелюлозні та білкові. Тому для покращення характеристик текстилю треба розділити тканини по їх властивостях, адже різні категорії тканин поведуть себе по-різному з однаковим обробленням. Також треба взяти до уваги те, що термостійкість й займистість всіх текстильних волокон залежить від їх фізико-хімічних характеристик. Наприклад, залежно від умов експлуатації волокна поділяють на 2 групи:

1. волокна з робочою температурою до 100°C,
2. волокна з робочою температурою вище 100°C.

До першої групи відносяться звичайні волокна, які були оброблені антипіреном, та штучні волокна, які зазвичай містять вогнезахисні домішки або

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		8



модифіковану поверхню. Волокна другої групи називаються жароміцними, що містять або ароматичні структури або повністю неорганічні речовини, які можуть витримувати температуру вище 500 °С протягом тривалого часу [2].

## 1.2 Способи підвищення вогнестійкості тканин

Виходячи з характеристики текстильних матеріалів можна розглянути три підходи для зменшення займистості текстильних матеріалів відповідно до [3]:

1. Використання текстильних матеріалів, які по своїй природі мають високу вогнестійкість та експлуатаційні характеристики;
2. Хімічно вдосконалити існуючі текстильні вироби;
3. Включення антипіренів у синтетичні волокна або спеціальну обробку поверхні.

Як правило, текстильні матеріали захищають шляхом нанесення (занурення або розпилення) інгібіторів, які пригнічують хімічні реакції і тим самим зменшують або повністю обмежують ймовірність займання тканини. Інгібітори випускаються як гомогенні, тобто в газоподібному вигляді (на основі йоду, фтору), так і гетерогенні (тонко подрібнені порошки мінеральних солей лужних металів).

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

- використання високотермостійких волокноутворюючих органічних полімерів;
- використання неорганічних волокон;
- модифікація волокноутворюючих полімерів на стадії синтезу;
- модифікація стадії формування за допомогою реактивні та додаткові стабілізатори та антипірени;
- поверхнева обробка волокон, тканин або готових виробів спеціальними покриттями.

Найпоширенішими методами протипожежного захисту є обробка поверхні або просочення з використанням реактивних антипіренів.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

Розрізняють 2 види вогнестійкої обробки волокон, текстильних матеріалів або виробів:

- поверхнева або об'ємна обробка, утворюючи на їх поверхні нерозчинні сполуки;
- хімічна модифікація волокон.

Антипірени, які врази підвищують термостійкість тканини, використовують для поверхневої або об'ємної обробки текстильних матеріалів. Розрізняють дві групи антипіренів: до першої групи відносяться вогнезахисні складки, які являють собою різні комбінації бури і борної кислоти, діамоній фосфату та інших неорганічних сполук, вони використовуються при обробці текстильних матеріалів (переважно целюлози), які не потребують прання; до другої групи належать вогнезахисні композиції, які утворюють на поверхні текстильних матеріалів нерозчинні сполуки для забезпечення стабільності вогнезахисного ефекту після багаторазового прання, сполуки, які найчастіше використовуються в цьому контексті, включають фосфоровмісні, фосфорно-азотні та фосфорно-галогенні сполуки [4, 5].

У роботі [1] були проведені експерименти з модифікації натуральних та синтетичних волокон з метою покращення їх вогнестійкості. Також при порівнянні підходу, які все ще використовують в області текстилю з сучасними винаходами вчених, можна зробити висновок, що з новими методами властивості тканин вдосконалюються.

Електростатична пошарова самозбірка Layer by Layer (LbL) [6] - це універсальний, екологічно чистий, недорогий та швидкий метод, котрий забезпечує отримання ультратонких наноструктурованих функціональних покриттів на багатьох типах підкладок різноманітних форм та розмірів. Також можна відмітити у позитивну функціональні властивості покриттів Layer by Layer, таких як антиабразивні, витривалість до полум'я, антимікробні ефекти та покращення бар'єрних властивостей.

Для покращення термоокислювальної стійкості та поведінки при горінні під дією теплового потоку бавовняної тканини були використані золь-гель покриття

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		10

[7], вони покривають волокна тканини кремнеземною плівкою. Для цього використовують тетраметоксисилан, який один або в поєднанні із іншими складовими які зменшують кількість диму або мають гарні вогнезахисні властивості. Також сульфат барію, котрий має властивості зменшення виділення диму та в той же час вогнестійким. Було виявлено, що склад та морфологія покриттів, які оцінюються за допомогою електронної мікроскопії, впливають на її характеристику горіння, термоокислювальну та термічну стабільність.

Золь-гель обробка була проведена на бавовняній тканині, щоб сприяти утворенню поверхневого ізолюючого бар'єру з діоксиду кремнію, здатного підвищити їх термоокисну стабільність та вогнестійкість. У роботі [8] була доцільно досліджена роль деяких попередників діоксиду кремнію, котрі відрізнялися по своїй структурі. Також було виявлено, що рівень розподілення та дисперсності діоксиду кремнію на тканині залежить від типу використаного прекурсору, що було виявлено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та елементного аналізу. Згідно даних термогравіметричного аналізу, всі прекурсори при температурі нижче 360 °C сприяли утворенню напівкоксу, сама висока термічна стабільність була досягнута в присутності прекурсору, який має ароматичні кільця. Таким чином характеристики вогнестійкості оброблених тканин були значно покращені.

При проведенні дослідів на вогнестійкість вовни за допомогою різних добавок, а саме поліфосфату амонія, тальку, малеїнового ангідриду поліпропілену та поліпропілену, було виявлено, що при зниженні вмісту поліфосфату амонія спостерігається самозагасання, а також пониженню вартості матеріалу та можливості погіршення механічних властивостей матеріалу [9].

Аерогелю з целюлозних нанофібрил (CNF) легко займається та його маленька механічна міцність, погано впливає на безпеку та теплоізоляційні властивості матеріалу. Тому для того, щоб покращити властивості аерогелю використовують добавки у вигляді MDPA (N-methylol dimethylphosphonopropionamide) та BTCA (1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid) за допомогою методу зшивання [10]. Аерогель на основі цих трьох компонентів

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		11

показав, що збільшився залишок вугілля( на 268%) у порівнянні з чистим аерогелем із целюлозних нанofібрил, покращилася вогнестійкість та бездоганне самозагасання. Також можна додати, що змінилася пружність зразків у кращу сторону, теж саме можна сказати про теплоізоляційні властивості.

В якості радикального ініціатора  $\alpha$ -азоізобутіронітрилу здійснюється полімеризації акрилових мономерів та з'являються бокові зв'язки у вигляді напівпрозорих полімерів каучуку. В результаті [11] зразки бавовняної тканини обробляли цим розчином полімеру та аналізували. Дослідження виявили, що значення водо- та масловідштовхувальні властивості покращилися, тканина з полімером не дозволяє проникнути рідинам. Також зразки з полімером проходили тести на межовий кисневий індекс, де було виявлено підвищення рівня вогнестійкості.

Для підвищення термостійкості та вогнестійкості [12] були приготовлені органіко-неорганічні композити на основі тригліцидилового ефіра ізоціанової кислоти, модифікованого епоксидом, які мають в собі кремній, азот, фосфор, та силан. Для покращення сумісності органічної та неорганічної фаз було модифіковано епоксидну смолу зі сполучним агентом. Результати виявили формування мережеву структуру, при рентгеноструктурному аналізі досліджено аморфність структури гібридів, ДСК продемонструвала гарну термічну стабільність гібридів, а також при проведенні ще поглиблених дослідів було визначено наявність властивостей самозатухання нанокompозитів, менший викид токсичних газів гібридів ,ніж чиста епоксидна смола, а також прозорість гібридів, що дозволяє використовувати їх в захисних покриттях.

### **1.3 Отримання вогнезахисних покриттів на основі методу пошарової збірки**

Використання пошарового складання Layer by Layer (LbL) для зміни термостійкості та займистості акрилових тканин, яку раніше не використовували, вплинуло на створення нового нанотехнологічного рішення. Акрилові матеріали [13] мають високу інтенсивність горіння та виділяє густий дим, тому пошарова

самозбірка може покращити вогнестійкість тканини. Текстура LbL-покриття застосовується на основі поліфосфату амонія (APP) та октапропіламонієвого поліедричного олігомерного сілсесквіоксана (POSS). Також було виявлено, що при нанесенні покриття від 4 до 6 шарів утворюється щільна взаємодія між сусідніми волокнами. Як висновок, краплинний розплав повністю знешкоджений, а швидкість згоряння самої тканини зменшена. Завдяки характеристиці APP та керамічному теплоізоляційному бар'єру POSS приписаний успіх запропонованої технології.

У роботі [14] було досліджено вплив спученого заднього покриття на термічну та вогнестійку систему на бавовняній тканині. Спучена система складається з акрилового зв'язної смоли та поліфосфату амонію (APP), який при аналізі чистої акрилової смоли нанесенні на тканину призводить до зниження термічних та вогнезахисних властивостей первинних матеріалів.

За допомогою простого методу покриття шляхом пошарового нанесення двох природних компонентів [15], а саме катіонного полілізину та частинок аніонного карнаубського воску, можливо придати целюлозним матеріалам високої гідрофобності при збереженні проходження повітря крізь тканину, що дозволяє використовувати їх в якості функціональних тканин. Поєднання високої шорсткості, відкритої структури плівки та низької поверхневої енергії колоїдів воску призвело до супергідрофобності на поверхні бавовни вже після двох двошарових шарів..

#### **1.4 Характеристика вогнезахисних покриттів оброблених золь-гель методом**

Золь-гель обробка була проведена на бавовняній тканині , щоб сприяти утворенню поверхневого ізолюючого бар'єру з діоксиду кремнію, здатного підвищити їх термоокисну стабільність та вогнестійкість. У роботі [16] було доцільно досліджена роль деяких попередників діоксиду кремнію, котрі відрізнялися по своїй структурі. Також було виявлено, що рівень розподілення та дисперсності діоксиду кремнію на тканині залежить від типу використаного

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		13

прекурсору, що було виявлено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та елементного аналізу. Згідно даних термогравіметричного аналізу, всі прекурсори при температурі нижче 360 °С сприяли утворенню напівкоксу, сама висока термічна стабільність була досягнута в присутності прекурсору, який має ароматичні кільця. Таким чином опір горючості та характеристики горіння оброблених тканин були значно покращені.

Структура з гібридного діоксида кремнію, обробленого фосфором, була приготовлена в багатоетапному процесі, побудованого з послідовним осадженням для отримання споруджень з різною кількістю шарів. Вплив таких шарів був досліджений [17] за допомогою різноманітних методик оцінки покриттів. ІЧ-Фур'є спектроскопія використовувалась для оцінки створення каркасу діоксиду кремнію на поверхні бавовни та для оцінки взаємодії між целюлозними волокнами та легованою плівкою. Було доведено, що золь-гель обробка приймає захисну роль при знищенні бавовняних волокон, перешкоджаючи утворенню летючих речовин, які сприяють подальшому розкладанню та утворенню напівкоксу.

У більшості дослідів використовують розповсюджену бавовняну тканину, яка легка у проведенні дослідів, а саме у поверхневій обробці та просоченні матеріалу різними покриттями. При дослідженні бавовни [18] на якій був нанесений доступний метакрилатний ефір на основі фосфору за допомогою адміцелярної полімеризації. Отримана плівка полімеризованого мономера фосфору, яка з'явилася на поверхні бавовни, була охарактеризована за допомогою інфрачервоної спектрометрії та скануючою електронною мікроскопією. Термічні властивості були визначені за допомогою термогравіметричного аналізу, котрий показав, що оброблена тканина має високий вихід напівкоксу та більш низьку температуру розкладу. Дослід на займистість показав, що необроблена тканина згорає дотла, коли в той час оброблена бавовняна тканина проявляє стійкість до займання.

Зі збільшенням електромагнітного забруднення, яке має високу небезпеку для людини, збільшується попит на гнучкі тканини у повсякденному житті, що захищають від електромагнітних перешкод. У роботі [19] автори підготували

модифіковане дубильною кислотою покриття у поєднанні зі синтезованими нанокристаллами целюлози. Далі розробили альтернативну композицію для створення нанопокриття на бавовняних тканинах, що захищають від електромагнітних впливів за допомогою технології пошарової самозбірки. Досягається високе обмеження кисневого індексу, який становить 32. Найбільш помітно, що пікова швидкість виділення тепла та загальне виділення диму зменшуються на 63,0% та 98,3% відповідно. Таким чином, ця робота забезпечує високоефективний підхід до екрануючого текстилю з високою безпекою.

Включення діоксиду кремнію в регеновані целюлозні волокна призводить до утворення такої системи, яка сприяє зниженню горючості, покращенням комфорту зносу та буферною здатністю целюлозних волокон до клімату тіла. Було досліджено [20], що при введенні кремнезему як функціонального агенту підвищується утворення обвугленості з подальшим швидшим зникненням за лічені секунди (-90%) і зменшенням прожарювання. Довжина подрібненого матеріалу зменшується до 10% порівняно з 4-5 см для звичайних віскозних волокон. Аналіз повітряних і спалених волокон показав, що включення кремнезему в целюлозну матрицю призводить до утворення неорганічних залишків, але не змінює термічну стабільність целюлозного полімеру. Таким чином, функціональність кремнеземної структури в основному базується на утворенні неорганічних структур, які перешкоджають доступу кисню та інфрачервоного випромінювання до целюлозного палива. Зменшення горючості целюлозних волокон шляхом включення кремнезему, дешевого неорганічного матеріалу, призвело до значного прогресу в напрямку більш чистого виробництва:

- Заміна синтетичних органічних продуктів неорганічним кремнієм в якості активатора зменшує споживання ресурсів для виробництва активаторів,

- Виділення функціональних органічних сполук може викликати подразнення шкіри, особливо якщо волокна безпосередньо контактують зі шкірою. Коли нерозчинні алюмосилікати змішуються з целюлозними волокнами, очікується, що вони матимуть низький потенціал подразнення шкіри, що робить їх дуже привабливими волокнами для базових шарів і постільної білизни.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

- Сучасні концепції вогнестійких покриттів з целюлозних волокон часто передбачають етап фіксації стентів. Ці процеси споживають значну теплову енергію і виділяють велику кількість летких токсичних продуктів з вихлопними газами.

У виробках, досліджених у цій роботі [21], введення 18–20% мас. кремнезему у віскозні волокна дало хороші результати в стандартних випробуваннях на займистість постільної білизни з використанням тліючої сигарети як джерела займання. Цей тест є основною вимогою для майбутнього впровадження таких волокон у текстиль для постільної білизни, наприклад, для будинків престарілих, готелів.

Дослідження поведінки нових волокон в умовах застосування є частиною поточного вивчення покриттів для вдосконалення довговічності матеріалу при реалістичних операціях зносу та догляду.

У роботі [22] на основі 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид (DOPO) були успішно розроблені дві різні вогнезахисні сполуки, названі DOPO-GPTMS (3-гліцидилоксипропіл триметоксисилан) і DOPO-APTES ( $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилану), які наносяться на поверхню тканини з поліамідом 66 золь-гель методом. Приготоване золь-гель покриття чітко покращило термічну стабільність і вогнестійкість тканини. У випадку прискореного обвуглювання спостерігалось зниження максимального значення швидкості тепловиділення, а вища швидкість завантаження давала кращі показники, незалежно від вогнезахисних властивостей. Така модифікація поверхні антипіренами може також повністю зупинити стікання розплаву поліаміду 66, незалежно від швидкості навантаження. Крім того, зразки тканини, оброблені DOPO-APTES при 20% за вагою, демонстрували покращене обвуглювання (тобто приблизно 15% залишків вуглецю в повітрі і 12% N<sub>2</sub> в повітрі в порівнянні зі зразками тканини, обробленими DOPO-GPTMS) і знижену пікову швидкість виділення тепла (PHRR) (тобто. Значне зниження PHRR на 36%, тобто зниження більш ніж на 80% порівняно зі зразками тканини, обробленими DOPO-GPTMS), що виявилось кращим, ніж у зразків тканини, оброблених DOPO-GPTMS. Текстильні вироби з



золь-гель покриттям також демонструють значний рівень стійкості до прання та вогнестійкості після процедури прання. Особливо зразок, оброблений 20% мас. DOPO-ARTES, може витримувати інтенсивне прання. Таким чином, у цьому дослідженні було виявлено, що включення сполук Si, які переважно працюють у конденсованій фазі, в структуру DOPO може підвищити здатність до обвуглювання. Крім того, суміш на основі DOPO з одночасною присутністю елементів P, Si та N може створити напівміцну вогнезахисну обробку з чудовими вогнезахисними властивостями.

У дослідженні [23] кілька прекурсорів алкоголятів металів (тобто тетраетилортопіруват, титан, цирконат і ізопропоксид алюмінію) використовувалися в бавовні в золь-гель процесі для отримання неорганічної фази, термо- та вогнестійкості можна покращити без зміни механічні властивості тканини. Після золь-гель обробки поверхня волокна/тканини була морфологічно модифікована. У всіх досліджуваних системах у проміжках між волокнами спостерігалися рівномірні та щільні шари, які частково покривали їх стінки. Ці шари є основою для підвищення термо- та вогнестійкості тканини, зберігаючи притаманні чистій бавовні механічні властивості, такі як міцність на розрив і стійкість до деформації. Крім того, ці неорганічні покриття значно підвищили стійкість бавовни до стирання.

### **1.5 Отримання вогнезахисних покриттів нанотехнологіями**

Великий внесок для розробки вогнестійких властивостей тканини зробили «Розумні покриття». Саме вони завдяки своєму маленькому розміру частинок, наявності активних та пасивних компонентів, а також гарному зв'язку органічних та неорганічних фаз, показали чудові результати у порівнянні з традиційними методами [24].

Наноструктурні покриття - це покриття які мають товщину менше 100 нм. Але все ж таки унікальність властивостей використання наночастинок при отриманні бажаного результату залежить від розміру та форми у співвідношенні великої площі поверхні, поверхневої активності, магнітно-резонансної релаксації,

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		17

електронного сприйняття та т.д. За допомогою чудових характеристик наночастинок можна покращити властивості покриття [25], таких як абразивна, корозійна та хімічна стійкість, термічна, механічна, оптична та електрична властивості, також вони стійкі до зношування та вогню.

У роботі [25] вивчали питання про нанопокриття, вогнестійкість покриття та різновиди покриттів такі як: просвітлюючі, перламутрові пігментовані. Для покращення властивостей проводилися різні експерименти з додаванням плазмового напилення. Також різними методами вивчали характеристики покриття: рентгенівську літографію, нанотрансплантацію поліуретанового покриття, електроосадження.

Текстильні покриття на основі нанотехнологій – це комбінований підхід до текстильного машинобудування, який оснований на використанні наноматеріалів та нових методів для створення інтелектуальної обробки. Для створення інтелектуального покриття на текстилі було запропоновано декілька методів [26], а саме , золь-гель метод, метод пошарового нанесення, зшивання полімерами та осаження тонких плівок. Для сенсорної та інфраструктурної мети інтенсивно розглядається нанопокриття різноманітних металевих та неметалевих підкладок.

На даний момент роблять багато зусиль [10] для покращення аспектів зв'язаних з процесами одноетапної обробки, сумісної із сучасними технологіями виробництва текстилю, функціональністю, із багатофункціональними покриттями.

Для покращення вогнезахисних властивостей натуральних та синтетичних волокон було представлено всебічний опис результатів [27], досягнутих шляхом нанесення нанопокриттів на тканину. За допомогою абсорбції наночастинок, пошаровій зборці, золь-гель процесів та процесів подвійного відторгнення або плазмового осаження було досягнуто бажаних результатів.

Важливість текстильних виробів із інтелектуальним покриттям швидко виросла [28] із-за конкуренції на текстильному ринку. Споживачі на зараз шукають більш функціональні властивості попри естетичні. Мікрокапсули забезпечують велику площу поверхні для покращення бажаного ефекту при створенні текстильних матеріалів.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		18

Все більше уваги приділяється широкому застосуванню наноматеріалів та нанотехнологій у текстильній промисловості. Зазнали значних змін способи застосування та їх оцінка. Завдяки застосуванню нанотехнологій на текстильних волокнах або волокнистих матеріалах стали можливі нові функції тканин, наприклад, антибактеріальні, вогнестійкі, електропровідні, регенерація тканини, фільтрація, супергідрофобність, камуфляж, теплоізоляція. Важливим фактором отримання багатофункціональної тканини стала взаємодія між полімером та додатковим матеріалом. Існує багато різноманітних біоресурсів, які дозволяють біонаноматеріалам зберігати ряд властивостей, таких як хімічні, механічні або фізичні, що роблять їх придатними для різноманітних застосувань [29].

### **1.6 Використання антипіренів для підвищення вогнестійкості покриттів**

Антипірени є групою сполук, які додають до матеріалів для придушення, зменшення або затримки займання. В даний час найчастіше використовувани антипірени - це полібромовані дифенілові ефіри (ПБДЕ). При проведенні різних досліджень над використанням та впровадженням антипіренів у текстиль і не тільки було виявили ряд осіб, які зазнали шкідливого впливу антипіренів. Також у кількох дослідженнях повідомлялося про наявність антипірену в організмі дітей. Мета цього звіту полягала в оцінці рівнів ПБДЕ у дітей у шести громадах Мексики. Протягом 2006 р. було проаналізовано 173 здорові дитини. Були взяті зразки плазми та кількісно визначено на вміст ПБДЕ. Шість сполук ПБДЕ були кількісно визначені в сироватці крові. У дітей, які живуть у промислових та міських районах, був найвищий рівень ПБДЕ, приблизно вдвічі вище, ніж у дітей, які живуть в сільській місцевості. Неможливо знайти узагальнені результати, оскільки обрані громади є репрезентативними для населення Мексики. Однак вони вказують на те, що мексиканські діти зазнають високого впливу ПБДЕ [30].

Обов'язкові правила запалювання та відкритого полум'я були розроблені [31] для усунення необґрунтованих ризиків займання, пов'язаних з текстильними виробами, котрі потребують, щоб вони оброблювались та/або містив антипірени, щоб зробити їх вогнестійкими. Існують також національні та державні закони та

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

потенційні законодавства, регламентуючі використання антипіренів. Основну увагу приділяють екологічним та етоксикологічним наслідкам використання вогнезахисних хімікатів та бажаним властивостям екологічно чистих вогнезахисних хімікатів.

При розвитку вогнезахисних властивостей та вогнестійкості оздоблення тканини, особливу увагу приділили вогнестійкості бавовни. Для покращення властивостей бавовни обговорювався хімічний склад, застосування та характеристики всього спектра антипіренів [32]: довговічні та напівстійкі, традиційні та новітні, міцні антипірени на основі фосфору. Були поставлені наступні задачі:

- покращення характеристик та зниження негативного впливу на навколишнє середовище існуючих антипіренів;
- пошук екологічних антипіренів у конденсованій фазі;
- пошук замінників галогенованих антипіренів для зворотного покриття;
- розробка технології антипірену для бавовняних сумішей.

При характеристиці великої кількості літератури [33], які оцінюють декілька композитів із натуральних волокон, схильних до впливу вологи, термічного, вогневого та ультрафіолетового розкладання було виявлено, що для міцності та довготривалого життя композитів із натуральних волокон необхідно використовувати оптимальне співвідношення хімічних добавок. Згідно проведеної оцінки, оптимальний зміст волокон, забезпечує міцність полімерного композиту. Декілька видів обробки волокон використовується для покращення межі поділу волокна, тим самим покращуючи вологостійкість. При погодних умовах волокно погано себе поводить, але при додаванні антипіренів та ультрафіолетового стабілізатору можуть покращитися вогнестійкі характеристики композиту, але ми ставимо під загрозу міцність тканини.

Під час розкладання просочених тканин відбувається деструкція антипіренів, що призводить до забруднення навколишнього середовища та вплив невеликих шкідливих концентрацій на організм людини.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		20

Деякі досліді [34] виявили, що при використанні антипіренів, а саме дихлоранові сполуки, відбувається забруднення ґрунту та риби в місцях утилізації. При проведенні експериментів у зразках було встановлено високі концентрації дихлорану. За допомогою фотодеградації встановили, що окремі види дихлоранних з'єднань мають високу швидкість розкладання, припускаючи, що вони можуть бути більш уразливими до розкладання під час переробки.

У роботі [35] було досліджено, що бромовмісні антипірени (BFR), полібромдифенілові ефіри (PBDE) та декабромдифенілетан (DBDPE), які входили до складу електронних приборів, меблів, інтер'єру автомобіля та сировини для електроніки частково розкладаються та призводять до перевищення частки загального добового впливу антипіренів при вдихання у приміщенні. Тому такі сполуки небажано використовувати, адже вони завдають шкоду людині.

Реалізація спеціальних рецептур біополімерів, що мають вогнестійкість, значно збільшує їх потенціал для використання в різних галузях, знижуючи при цьому вплив на навколишнє середовище. Виробництво нанокompatитів з використанням нанонаповнювачів різної морфології, пов'язаних або не пов'язаних з традиційними антипіренами, безперечно, є одним з найбільш перспективних способів поліпшення вогнестійкості біополімерів.

У поточних дослідженнях [36], були висвітлені результати та тенденції в галузі біонанокompatитів. Особливу увагу звернули на полімолочну кислоту та аліфатичний поліефір, що характеризуються підвищеною вогнестійкістю, які є біорозкладними у навколишньому середовищі і які отримуються з відновлюваних джерел. Також висвітлюються основні розробки в системах антипіренів за останнє десятиліття з використанням різних нанонаповнювачів (глини, вуглецеві нанотрубки, похідні графіту і т. д.) і спроби створення інноваційних складів, що спучуються. Крім того, були представлені результати щодо характеристики нових біонанокompatитів з особливими властивостями кінцевого використання (вогнестійкість).

Досліджувалися [37] функціоналізації бінарної оксидної системи органічним агентом з метою вдосконалення її фізико-хімічних властивостей. Матеріал

бінарного оксиду  $\text{-MgO-SiO}_2\text{-}$  був отриманий золь-гель методом з використанням органічних попередників оксиду магнію та кремнезему, аміаку в якості каталізатора та метанолу в якості розчинника. При аналізі отриманих матеріалів було виявлено нову групу оксидних систем з конкретними фізико-хімічними властивостями, а саме гарними параметрами пористої структури, гідрофобною/гідрофільною природою та термічною стабільністю. Функціоналізована форма синтезованого матеріалу була успішно застосована в якості зв'язки/стабілізатора в сумішах поліолів та в якості антипірена для пінополіуретанів.

### **1.7 Гідрофобність покриттів**

При вивченні двоетапного процес модифікації тканин, де на першій стадії дигідрофосфат амонію був іммобілізований в амінопропілтріетоксисилані з використанням золь-гель процесу, а на другій стадії модифіковані тканини були просочені гідрофобізуючою композицією (на основі фторфункціонального силану або полісилоксану) методом ванни, були отримані багатофункціональні тканини зі значно зниженою займистістю, підвищеною термостійкістю та високою гідрофобністю [38].

Через екологічно чистого та доступного використання натуральних продуктів з'являється велика зацікавленість в їх модернізації. В одному із дослідів [39] було виявлено високогідрофобне покриття на основі касторової олії. При її модифікуванні можна отримати гідрофобне покриття, а при додаванні фтору ще підвищити вогнестійкість.

### **1.8 Висновки та обґрунтування напрямку досліджень**

При аналізі літератури було виявлено, що широко застосовується золь-гель метод, який підвищує вогнестійкість різних текстильних матеріалів, але є деякі недоліки, а саме, додавання антипіренів, які мають дуже складну структуру та при термообробці частково розкладаються і забруднюють навколишнє середовище. Тому ми вирішили, що великим недопрацюванням є: по-перше, велика вартість

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докum.	Подпись	Дата		22

кремнійорганічних сполук, по-друге, складність підготовки покриття.

Таким чином, був зроблений висновок про доцільність проведення подальших досліджень з можливістю застосування золів  $\text{SiO}_2$  на основі рідкого скла, отриманих гідролізом речовин рідкого скла

Мета роботи – розробити склад кремнеземистого покриття в системі рідке скло-антипірени., використовувати найпростіші та безпечні речовини як діамоній гідрофосфат або сечовина.

Поставлена ціль досягається за допомогою рішенням наступних задач:

- Обґрунтувати вибір прекурсору  $\text{SiO}_2$ ;
- Дослідити вплив концентрації золів  $\text{SiO}_2$  на вогнезахист текстильних матеріалів;
- Дослідити вплив повторного нанесення захисного покриття на вогнезахист бавовняних текстильних матеріалів.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Характеристика сировини та приготування експериментальних золь-гель композицій і захисних покриттів

Для досліджень використовували хімічні матеріали і реактиви:

Рідке скло	ISO 1690:1976
Кремнезоль HS-1430	LUDOX®
Силікагель	ISO 9001-2008
Оцтова кислота	ДСТУ 13189:2019
Дистильована вода	ISO 3696:2003
Сечовина	ДСТУ 7312:2013
Діамоній гідрофосфат	DAP 21-53-0

Золі на основі рідкого скла готували змішуванням розбавлених розчинів рідкого скла та оцтової кислоти. Експериментальні покриття по тканинах готували ванним методом. Після нанесення кожного шару покриття і видалення зайвого золю на віджимних валках експериментальні зразки сушили при нагріванні в сушильній шафі за температур (60 – 80) °С (рис.2.1).

Антипіренові композиції готували у вигляді водних розчинів різної концентрації, з додаванням невеликої кількості спирту для зниження поверхневого натягу.

Враховуючи, що на властивості тканини значно впливає не тільки хімічний склад волокон але й спосіб та якість переплетіння ниток, для досліджень використовували різні типи тканин: чисто бавовняні, що використовуються для виготовлення захисного спеціального одягу (маркування «Р» з часом загоряння 8с) та сумішеві – гобеленові (маркування «Г» з часом загоряння 1 с), Зовнішній вигляд зразків тканини наведений на рис.2.2.



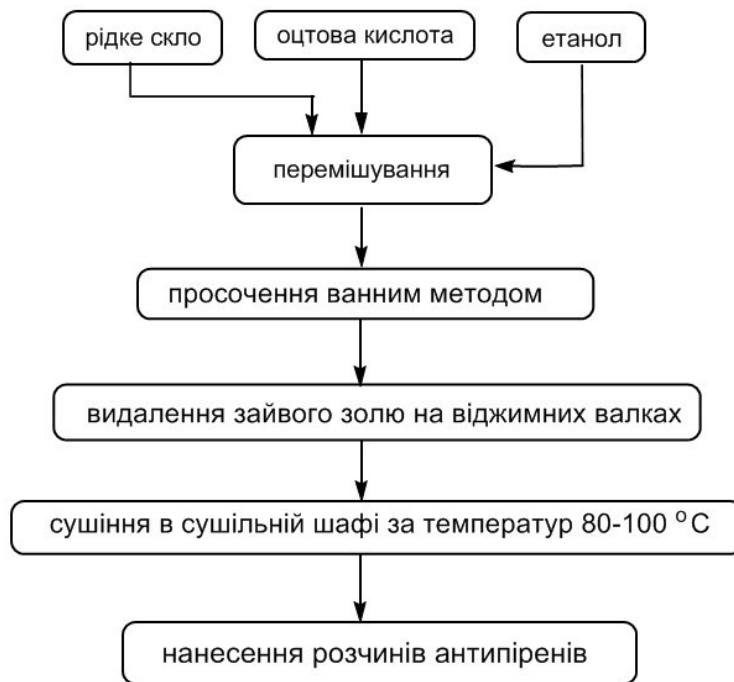


Рис.2.1 – Схема одержання експериментальних покриттів на основі рідкого скла

Зовнішній вигляд тканини



а)

Вигляд тканини під мікроскопом



б)

Рис.2.2 – Зразки бавовняної тканини з  $\tau_{\text{загоряння}} 7\text{с}$  використані для досліджень: а) зовнішній вигляд, б) збільшення 500<sup>x</sup>

Всі зразки мали розмір 9 x 13,5 см. Відомо з технічної літератури, що хімічний склад волокон ниток тканини впливає на якість нанесення покриття: найбільш важко досягти адгезії покриття по синтетичним волокнам, особливо поліамідним. Тому якість нанесення та ефективність вогнезахисної дії перевіряли на всіх перелічених зразках, варіюючи кількість нанесених шарів золю SiO<sub>2</sub> ванним методом та спосіб нанесення антипіренів (просоченням, або

розпилюванням). Кількість шарів покриття залежала від товщини та щільності переплетіння тканини: зразки тонкої ситцевої тканини просочували 1 шаром золю, шовкові – просочували двічі, а бавовняні «Р» , «Б» та гобеленові «Г» - трьома шарами покриття.

## 2.2. Методи досліджень золів та захисних покриттів

2.3.1. Перемішування вихідних компонентів проводили на магнітній мішалці Heidolph MR Hei Standart.

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

2.3.3. рН розчинів визначали за допомогою універсального індикаторного паперу.

2.3.4. Оптичну густина золів визначали за допомогою фотоколориметру КФК-2 у кварцових кюветах з довжиною оптичного шляху  $l=50$ мм при довжині хвилі 490 нм.. Як еталон порівняння використовували дистильовану воду. Заміри оптичної густини проводили кожні 2 хвилини після приготування експериментальних золів для того, щоби зафіксувати початок прихованої коагуляції.

2.3.5. Диференційно-термічний аналіз гелевих прекурсорів виконували за допомогою дериватографа ОД-102 в інтервалі температур 20–1000 °С. Швидкість зростання температури – 10 °С/хв.

2.3.6. Рентгенофазовий аналіз виконано на рентгенівському диврактометрі ДРОН-3М при  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні.

2.3.7. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа Digital Microscope S10 1000<sup>x</sup> у відбитому світлі.

2.3.8. Вогневі випробування зразків виконували на лабораторній установці (рис.2.3), яка складається з пальника, газового балона з редуктором і металевого горизонтального екрану. У центрі захисного екрану було вирізано отвір діаметром 30 мм, за допомогою якого зразок тканини, закріплений зверху на екрані, наводиться в контакт з вогнем.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		26

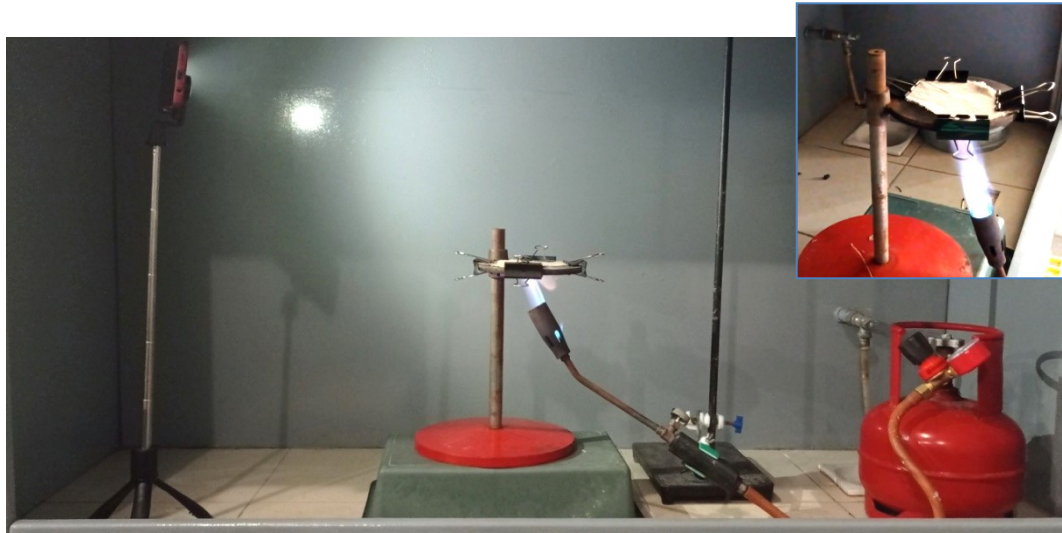


Рис.2.3 – Лабораторна установка для вогневих випробувань зразків текстильних матеріалів

За допомогою редуктора тиск газу підтримували 0,2 МПа. Під час випробувань зразків визначали час до початку обуглювання тканини, час до руйнування, час до остаточного прогорання і тління. Процес тестування знімали відеокамерою. Площу пошкодження тканини визначали на серії окремих зразків, піддаючи їх дії вогню протягом 8 секунд, у відсотках від загальної площі зразків у зоні пожежі.

2.3.9. Графічний редактор CorelDraw12 використовується для розрахунку площі пошкодження зворотного боку тканини.

### 3. РОЗРОБКА КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ІІ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ В СИСТЕМІ ГЕЛЬ КРЕМНЕКИСЛОТИ – АНТИПІРЕНИ

#### 3.1. Обґрунтування вибору прекурсорів $\text{SiO}_2$

Як прекурсор кремнеземистого гелю використовують кремнійорганічні речовини різної будови та золи  $\text{SiO}_2$  неорганічного походження: кремнезолі та кремнекислоту, яку одержують в результаті обмінної реакції силікату натрію (рідкого скла) з мінеральною кислотою, зазвичай, сірчаною.

В промисловості широко використовуються кремнезолі неорганічного походження, які не містять включень вуглеводневих радикалів на поверхні колоїдних частинок твердої фази. Кремнезолі випускають з контрольованими дисперсністю твердої фази, концентрацією та рівнем рН. Зазвичай концентрація кремнезольових частинок коливається в інтервалі (200-450 г/л), а розмір міцел складає 5–15 нм.

Відомо, що золи  $\text{SiO}_2$  набувають стабільності в часі, тобто не коагулюють в двох інтервалах рН: менше 2 та більше 10 [40].

Золи одержані в лужній області рН характеризуються найбільшою стабільністю у разі малих концентрацій. В концентрованих золях для запобігання коагуляції додаються стабілізатори – оксид натрію або водний аміак. Кількість стабілізатора залежить від величини концентрації кремнезолі і відповідає прямо пропорційно цій величині.

В кремнезолях промислового виробництва зберігається рН в інтервалі 8,5–10,5. У разі використання добавок-модифікаторів можна одержати рН 1,3–2 (за умов додавання оксиду хрому). Але і в першому і в другому випадках використання таких кремнезольових частинок не доцільне для вогнезахисту текстильних матеріалів, тому що довготривалий вплив сильно лужного або сильно кислого середовища негативно впливають на фізико-механічні властивості текстилю, а також негативно впливати на шкіру людини. У разі зволоження просоченої тканини.

Криві ДТА прекурсорів гелевого покриття подібні за формою (рис. 3.1–3.3). Дифузний малої інтенсивності ендотермічний ефект в інтервалі

температур 85–125 °С, який супроводжується незначною втратою маси, відповідає початку терморозкладання кремнезолу, кремнекислоти та силікагелю.

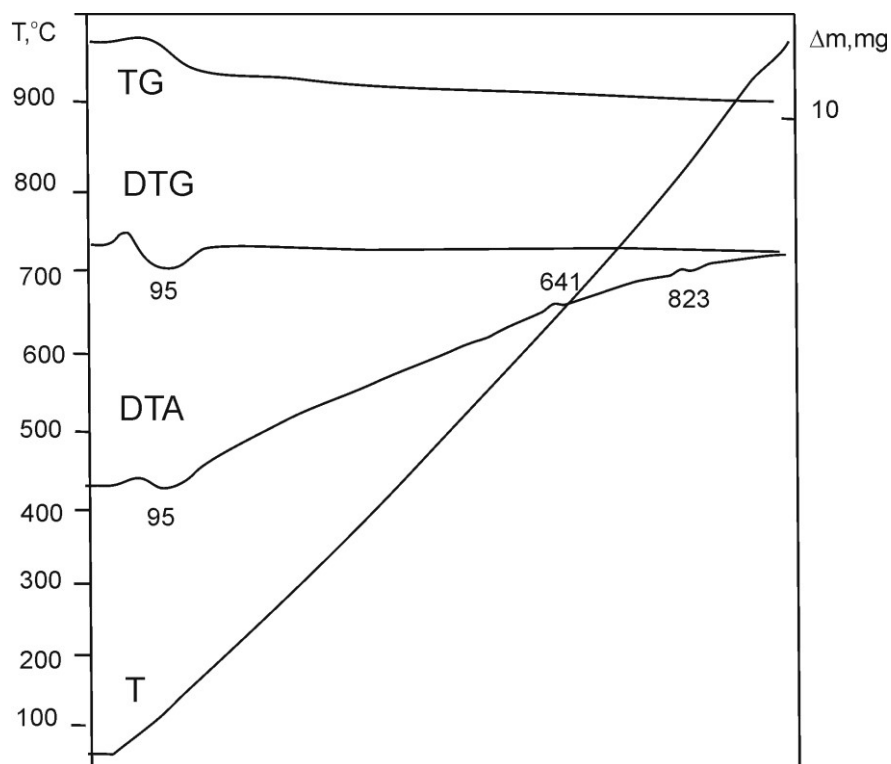


Рис.3.1– Диференційно-термічний аналіз кремнекислоти

При подальшому нагріванні до температури близько 640 °С відбувається утворення безводного аморфного SiO<sub>2</sub> що супроводжується незначним екзотермічним ефектом без зміни маси. Незначні екзотермічні ефекти близько температури 820 °С без помітної зміни маси можна віднести до кристалізації SiO<sub>2</sub>. Мала інтенсивність екзотермічного ефекту свідчить, що процес кристалізації незначний, що підтверджується рентгенографічно: на рентгенограмі кремнекислоти, термообробленої за температури 840 °С (витримка 1 год.) спостерігається тільки підвищення інтенсивності гало, та формування на ньому дифракційних максимумів дуже слабкої інтенсивності (на рівні основного фону дифрактограми), що відповідають кристобаліту (рис.3.2).

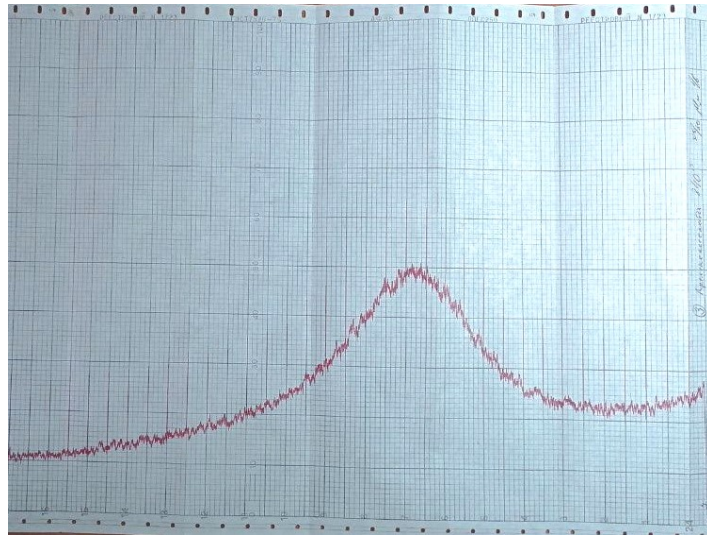


Рис.3.2 – Рентгенограма кремнекислоти, випаленої при 840 °С/1год

Дуже слабка кристалізація  $\text{SiO}_2$  (практично утворення крипто кристалічної фази) свідчить про наявність у складі кремнекислоти, що отримана з рідкого скла, опалоподібної склофази  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , так званого технічного опалу, який утворюється під час поліконденсації кремнекислоти за умов слабо кислого середовища та затрудняє утворення кристалів [40]

На відміну від кремнезолу та кремнекислоти на термограмі силікагелю (рис.3.3) присутній слабо виражений ендотермічний ефект за температури 917 °С, який, ймовірно, відповідає поліморфному перетворенню  $\text{SiO}_2$ . Потрібно, сказати, що процеси утворення аморфного  $\text{SiO}_2$ , модифікаційних переходів та кристалізації  $\text{SiO}_2$  у порівнянні з ДТА-кривими етилсилікатних гелів одержаних в лужних умовах відрізняються температурами ендо- та екзо ефектів: вони вищі на приблизно 300 °С.

Це може свідчити про наявність клатратів води в структурі гелів, які руйнуються під час нагрівання в дуже широкому температурному інтервалі [40]. Це підтверджується характером змінення маси силікагелю під час нагрівання: загальні втрати маси вищі у порівнянні з кремнекислотою та кремнезолем (табл. 3.1), а приріст втрат маси спостерігається у всьому досліджуваному температурному інтервалі.

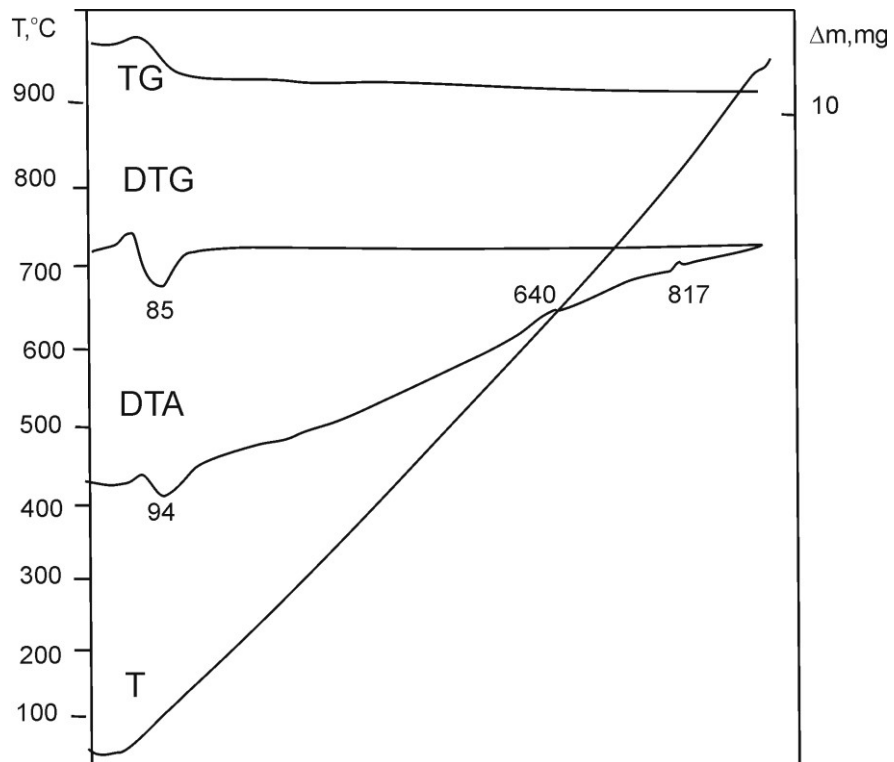


Рис.3.2 – Диференційно-термічний аналіз кремнезолу

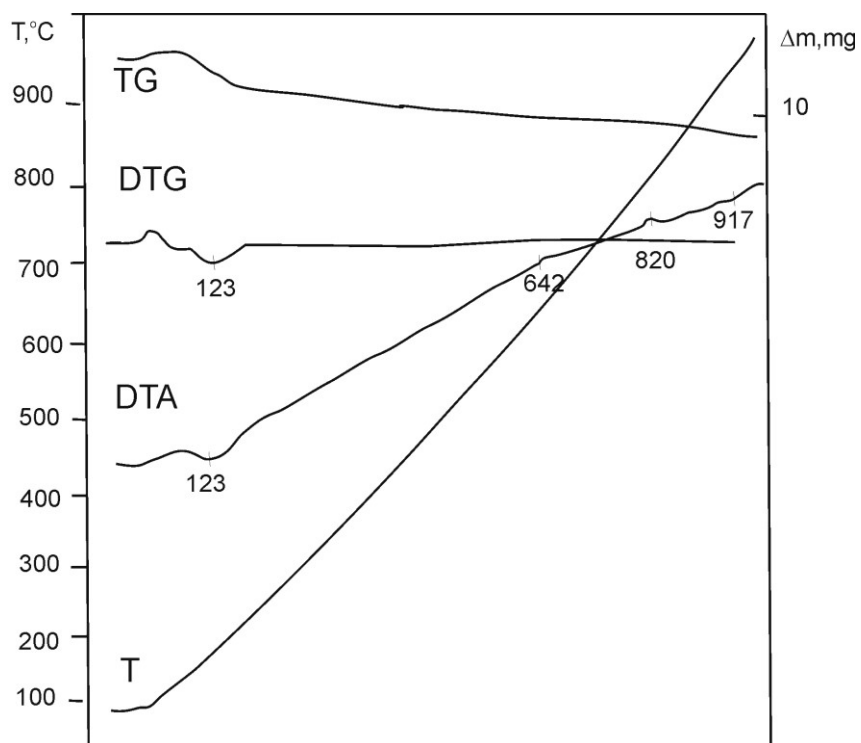


Рис.3.3 – Диференційно-термічний аналіз силікагелю

Але величина приросту втрат маси не велика і складає приблизно 0,4–0,8 % . Таким чином, можна зробити висновок, що з точки зору втрат маси під час термодеструкції в якості прекурсорів просочувальних композицій для текстильних матеріалів можна використовувати усі три прекурсор, але потрібно брати до уваги кислотність просочувальної композиції.

Таблиця 3.1.

**Втрати маси прекурсорів гелевого покриття під час нагрівання**

Т, °С	Кремнеземистий прекурсор					
	кремнезоль		кремнекислота		силікагель	
	втрати маси, %	приріст втрат маси, %	втрати маси, %	приріст втрат маси, %	втрати маси, %	приріст втрат маси, %
100	4,32	0	2,47	0	0,77	0
150	5,18	0,86	4,11	1,64	3,07	2,3
200	5,18	0	4,52	0,41	3,84	0,77
250	5,62	0,44	4,93	0,41	4,61	0,77
300	5,62	0	5,45	0,52	4,61	0
350	5,62	0	5,45	0	5,37	0,76
400	5,62	0	5,75	0,3	5,76	0,39
450	6,05	0,43	6,17	0,42	6,53	0,77
500	6,05	0	6,57	0,40	6,91	0,38
550	6,91	0,86	6,99	0,42	7,68	0,77
600	6,91	0	6,99	0	8,06	0,38
650	6,91	0	6,99	0	8,45	0,39
700	6,91	0	7,40	0,41	8,83	0,38
750	6,91	0	7,40	0	9,21	0,38
800	6,91	0	7,40	0	9,21	0
850	6,91	0	7,40	0	9,60	0,39
900	6,91	0	7,81	0,41	9,98	0,38
950	6,91	0	8,22	0,41	10,75	0,77
1000	6,91	0	8,22	0	11,52	0,77

Таким чином як прекурсор просочувальної композиції для текстильних матеріалів було обрано кремнекислоту, яка утворена підкисленням розчину рідкого скла кислотою і характеризується рН 5-6.



### 3.2 Дослідження впливу концентрації золів SiO<sub>2</sub> на вогнезахист текстильних матеріалів

Експериментальні композиції наносили на тканину ванним методом пошарово. Кожний шар покриття закріплювали на поверхні тканини термічним ударом в сушильній шафі за температур 80-100 °С.

Не оброблена котонова тканина (рис.2.2) загорялася під дією вогню через 7с. Просочені зразки тканини під дією вогню (тиск газу складав 0,2МПа) не загорялися, а поступово обвуглювалися. За умов відсутності антипіренів у складі вогнезахисної композиції після видалення джерела вогню спостерігалось остаточне тління. В ході випробувань тканина з виворітного боку змінювала своє забарвлення із рожевого на темно-жовте, а в місцях глибокого пошкодження - на темно-коричневе. Тривала дія полум'я призводила до утворення в центрі обвугленої плями тріщини. Час, за який під дією вогню утворюється тріщина у зразку, визначали за час початку руйнування тканини. Вплив товщини покриття та концентрації SiO<sub>2</sub> в золі на вогнестійкість зразків просоченої тканини під дією полум'я протягом 8 с визначали як площу пошкодження зворотного боку тканини.

В таблиці 3.2 наведені результати проведення вогневих випробувань покриттів на основі золів 10 - 14%-ї концентрації. Беручи до уваги, що кремнеземисте покриття по волокнах тканини дуже тонке, без використання антипіренів спостерігається остаточне тління.

З підвищенням концентрації золю прискорюється процес просочення зразків тканини. Стійкість просочених тканин до дії полум'я залежить не тільки від концентрації золю, але й від товщини покриття, тобто від кількості просочень тканини золем.

На рисунку 3.4 показано різке підвищення часу початку обвуглення (вдвічі) за умов використання золю 10%-ї концентрації для трикратного просочення зразків тканини.

**Склади просочувальних композицій без антипіренів та результати вогневих випробувань просочених зразків бавовни**

Конц. SiO <sub>2</sub> ,%	Кільк шарів покриття	Час початку зуглення, с	Площа зуглення зворотного боку при 8с	Час початку руйнування, хв	Площа руйнування, мм <sup>2</sup>
не просочений	-	7	632	1,02	повністю згорів
10	1	6	50	1,36	остаточне тління
	2	8	22	1,41	
	3	15	0	5,39	
12	1	7	277	1,40	
	2	9	89	5,18	
	3	10	0	2,38	
14	1	7	299	1,48	
	2	8	50	2,12	
	3	9	0	1,47	

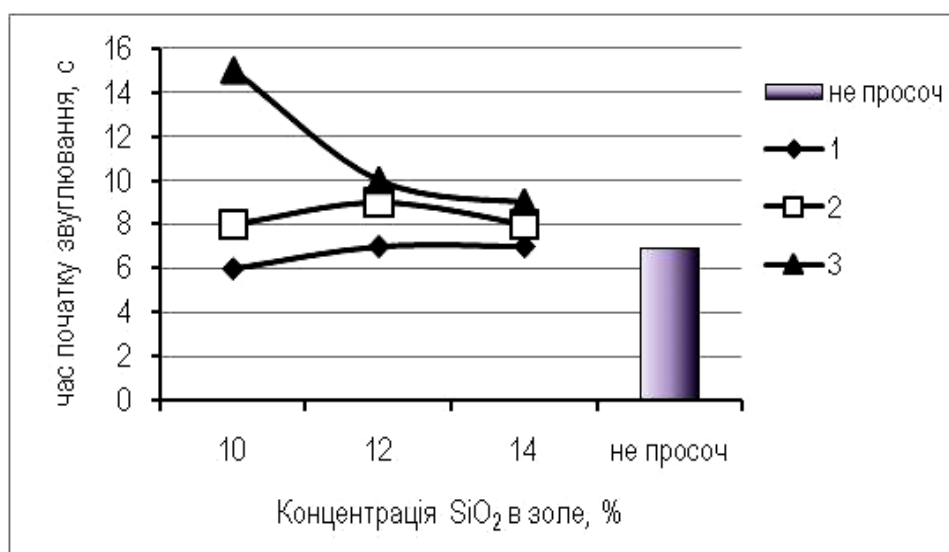


Рис.3.4 – Вплив концентрації золю SiO<sub>2</sub> час початку обуглення просочених зразків бавовни

Покриття на основі золю 12%-ї концентрації також показали задовільні результати. Час початку руйнування тканини також залежить не тільки від

концентрації, але й від кількості шарів нанесеного покриття. Тут простежується закономірність: чим вище концентрація золю, тим менше потрібно шарів покриття. Як видно з графіку 3.5, у разі використання 10%-го золю  $\text{SiO}_2$  тканину потрібно просочувати тричі. Підвищення концентрації до 12% дозволяє зменшити кількість просочень до двох, що є важливим для збереження м'якості та еластичності тканини.

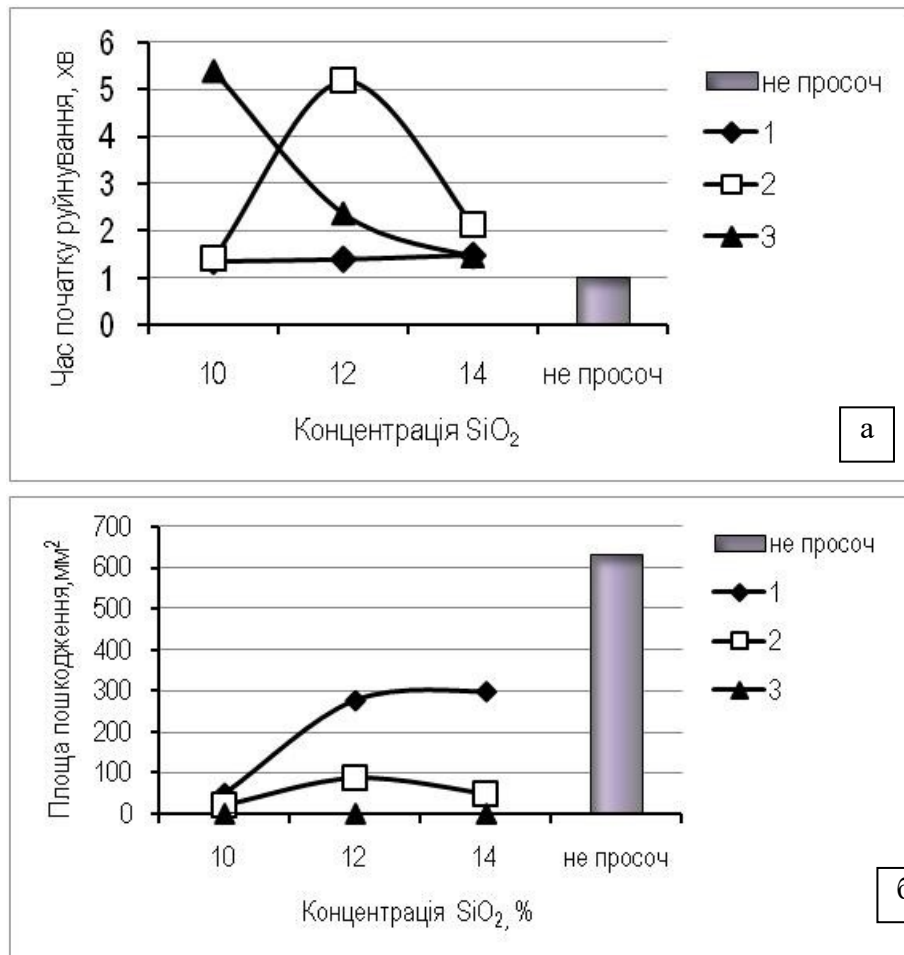


Рис.3.5 – Залежність часу початку руйнування (а) та площі пошкодження (б) просочених зразків від концентрації золю  $\text{SiO}_2$

У разі короткочасної дії вогню або під впливом малокалорійних джерел полум'я площа пошкодження зворотного боку просочених зразків зменшується вдвічі за умов однократного просочення (рис.3.6). Використання трикратного просочення надійно захищає тканину від дії вогню, тому на зворотному боці

тканини термічних змін не спостерігалось зовсім. Можна зробити висновок, що оптимальним інтервалом концентрацій золю  $\text{SiO}_2$  на основі рідкого є 10-12%.

Таким чином, розроблено склад золів  $\text{SiO}_2$  на основі рідкого скла та досліджено їх реологічні властивості. Встановлено, що з підвищенням концентрації золю інтервал надійного збереження його реологічних властивостей складає 30–50 хв.

Визначено вплив концентрації золю на основі рідкого скла на вогнезахисні властивості просочених зразків бавовни. Показано, що використання 10%-ї концентрації золю забезпечує підвищення часу початку зуглення просоченої тканини вдвічі, час початку руйнування – в 5 разів, а площу пошкодження зворотного боку зразків можливо знизити практично до нуля, використовуючи трикратне просочення.

### **3.3. Дослідження впливу повторного нанесення захисного покриття на вогнезахист бавовняних текстильних матеріалів**

Свіжо сформоване покриття фіксується на волокнах целюлози бавовняної тканини шляхом утворення кисневих містків які з'єднують тканину та гелеве покриття ковалентними зв'язками [41]. Але з часом гідрофільна поверхня гелевого покриття може частково гідратуватися парами води з повітря, в результаті чого утворюється гідратний шар. З точки зору розроблення технології покриттів на основі рідкого скла потрібно відповісти на питання стосовно можливості відновлення цілісності покриття у разі довготривалого зберігання просоченої тканини в умовах підвищеної вологості повітря. Не визначеним також залишається питання, чи відбувається дезактивація поверхні покриття у разі утворення на ній гідратного шару та чи можливе закріплення нового шару покриття на гідратованій поверхні попереднього шару.

З цією метою просочені зразки розмірами 9x13см зберігалися в лабораторії поруч з відкритими ємностями з водою з сумарною площею поверхні 4200см<sup>2</sup>. Нанесення наступного шару покриття виконували після витримання зразків поруч з водою протягом 3 діб.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		36

Для досліджень використовували чисто бавовняні тканини «Р». На тканини наносили золі полікремнієвої кислоти з концентрацією у перерахунку на  $\text{SiO}_2$  8, 11, 14 та 16 мас.%. На зразки тканини наносили композиції у три шари, зробивши інтервали між кожним нанесенням протягом 3-4 діб. Частину зразків обробили розчинами діамоній гідрофосфату та карбаміду, які були обрані як нешкідливі, не дефіцитні та не коштовні антипірени. Вогневі випробування зразків виконували на лабораторній установці. Під час випробувань на зразках визначали час початку обуглення тканини, час початку її руйнування, час остаточного горіння та тління. Площу пошкодження тканини визначали на окремій серії зразків, піддаючи їх дії вогню протягом 8с. Всі зразки після видалення джерела вогню не підтримували горіння, але остаточне тління спостерігалось у зразків, які не містили антипірени.

На рисунку 3.6 наведені залежності часу початку обуглення, часу початку руйнування та площі пошкодження від концентрації золю  $\text{SiO}_2$ .

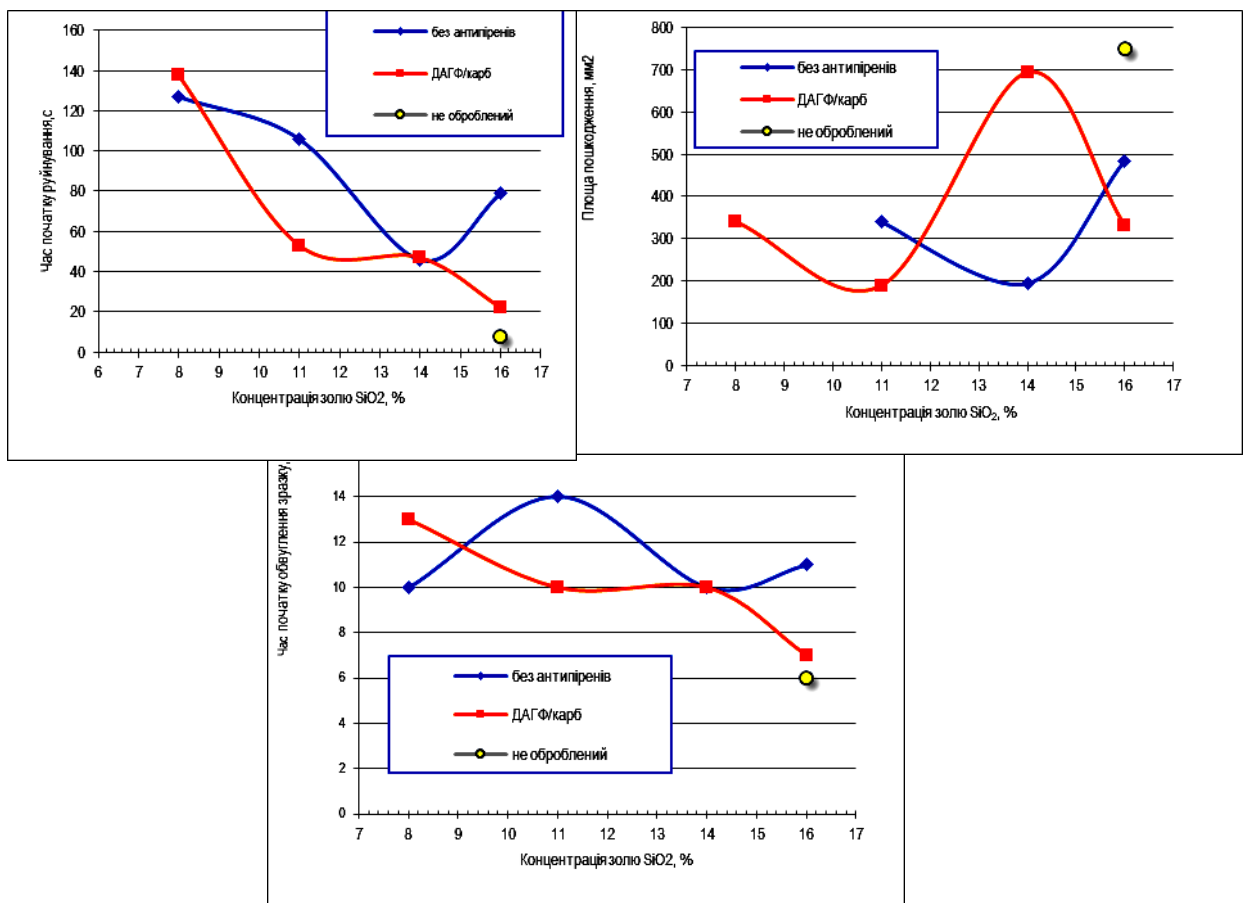


Рис.3.6 – Залежність вогнезахисних властивостей композицій від концентрації золю  $\text{SiO}_2$

Підвищення концентрації золю призведе до зниження часу початку руйнування тканини. Звісно, навіть самий поганий результат (21с) був в 2,5 рази більший за результат не обробленої тканини.

Але на графіку добре видно різке зменшення (вдвічі) часу початку руйнування покриттів на основі золів з концентрацією 11% та вище. Це може бути пояснено тим, що з підвищенням концентрації вихідного золю збільшується товщина покриття. Враховуючи, що з часом поверхня покриття кілька дезактивується, а три шари покриття з'єднуються між собою за рахунок конденсації поверхневих гідроксильних груп під час термічної обробки, шари між собою з'єднуються неоднорідно, тому в покритті утворюються неоднорідності. Чим вище концентрація золю, тим товще та менш однорідне покриття.

Такі ж залежності спостерігаються у разі випробувань на час початку обуглення: крива також має перегин у точці, що відповідає концентрації 11%.

На графіку залежності площі пошкодження від концентрації золю  $\text{SiO}_2$  видно, що збільшення концентрації золю до 16% не є перспективним: площа пошкодження різко підвищується. Використання антипіренів, в основному, запобігає остаточному тлінню зразків, але не підвищує час початку обуглення та руйнування тканини. Це, ймовірно, пояснюється не рівномірним відщепленням поверхневих ОН-груп під час вогневих випробувань, що є причиною від'єднання також і молекул антипіренів.

За попередніми результатами досліджень на одно-двошарових покриттях антипірени значно підвищували вогнезахисні властивості, тому можна зробити висновок, що під час відновлення покриттів антипірени слід наносити безпосередньо на пошкоджену поверхню покриття, закріплювати їх термообробкою, після чого наносити новий шар захисного покриття.

Таким чином, встановлено, що збільшення кількості шарів покриття підвищує вогнезахисні властивості у разі використання малих концентрацій золю  $\text{SiO}_2$  (8-10%) і значно знижує їх у разі використання більш концентрованих золів  $\text{SiO}_2$  (11 – 16%).

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		38

### 3.4. Висновки за розділом

Досліджено процеси темодеструкції різних прекурсорів  $\text{SiO}_2$  з точки зору їх використання як вихідного компонента для отримання захисних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. За допомогою диференційно-термічного та рентгенофазового методів аналізу встановлено, що кремнекислота що утворена під час гідролізу рідкого скла, має найменші втрати маси під час нагрівання, відповідно покриття не буде руйнуватися під дією вогню.

Досліджено вплив концентрації золю  $\text{SiO}_2$  на вогнезахисні властивості просоченої бавовняної тканини. Показано, що використання 10%-ї концентрації золю забезпечує підвищення часу початку обвуглення просоченої тканини вдвічі, час початку руйнування – в 5 разів, а площу пошкодження зворотного боку зразків можливо знизити практично до нуля, використовуючи трикратне просочення.

Визначено вплив додаткового нанесення антипіренів на кремнеземисті покриття під час повторного нанесення захисного покриття по бавовняній тканині. Встановлено, що збільшення кількості шарів покриття підвищує вогнезахисні властивості у разі використання малих концентрацій золю  $\text{SiO}_2$  (8-10%) і значно знижує їх у разі використання більш концентрованих золів  $\text{SiO}_2$  (11 – 16%).

## 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

### 4.1 Загальні поняття та характеристика використаних речовин та матеріалів

**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].

Із-за можливості отримати травми на робочому місці було впроваджено безпечні умови праці, які впливають на зниження або відсутність нещасних випадків або професійних захворювань.

**Небезпечність хімічної речовини** - властивість хімічної речовини спричиняти шкідливий вплив на стан здоров'я людини і її нащадків [43].

**Небезпечний виробничий фактор** – виробничий фактор, дія якого за певних умов може призвести до травм або раптового погіршення стану працівника [44].

У нашій роботі ми використовуємо такі речовини: силікат натрію, оцтова кислота, діамоній гідрофосфат, карбамід, силікагель. Силікат натрію разом з оцтовою кислотою використовується для створення золю для обробки тканин. Силікагель застосовується з іншими кремнеорганічними речовинами для порівняння прекурсорів на втрату маси при нагріванні.

**Силікат натрію** (метасилікат натрію) — неорганічна сполука, до складу якої входить натрієва сіль силікату  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . За звичайних умов це біла аморфна речовина, яка плавиться, не руйнуючись.

Рідке скло - це в'язка рідина кольору від світло-жовтого до жовтувато-коричневого і щільністю 1300-1800 кг/м<sup>3</sup>. Рідке скло використовується як сполучна речовина в композиційних матеріалах, а останнім часом його включають до складу просочувальних складів для підвищення вогнестійкості деревини. Основним показником, який визначає характеристики рідкого скла, є його в'язкість і модуль - співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , яке повинно бути в межах 2,4-3,0.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Підпись	Дата		40



Силікат натрію утворюється з аніону дуже слабкої кремнієвої кислоти, яка реагує шляхом гідролізу в холодній воді, щоб зробити розчин сильно лужним.

Його отримують в процесі плавлення кварцового піску з кальцинованою содою. Зберігати готовий продукт потрібно в герметичному контейнері, так як на відкритому повітрі він розкладається.

Рідке скло продається в бочках і банках, а наливом у твердому вигляді — у вигляді силікатних грудок або гранул. У цьому випадку для розчинення необхідне нагрівання водою в автоклаві [45].

**Оцтова кислота** (етан або метанкарбонова кислота), молекулярна формула  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , є органічною одноосновною кислотою, похідною від групи карбонових кислот. За нормальних умов це безбарвна рідина з різким запахом, яка вбирає вологу з навколишнього середовища. Температура кипіння  $117,87\text{ }^\circ\text{C}$ . При температурі  $16,6\text{ }^\circ\text{C}$  кислота замерзає і в безводному стані перетворюється на безбарвні кристали. За цю властивість її технічна назва крижана оцтова кислота, або «льодяна оцтова кислота». Однією з основних властивостей є висока реакційна здатність.

Розчини, що містять більше 30% оцтової кислоти, вважаються шкідливими для здоров'я і життя. Потрапляння концентрованої кислоти на шкіру та слизові оболонки може викликати сильні опіки. Якщо ви потрапили на нього, уражену ділянку необхідно промити великою кількістю води або розчином харчової соди. Низькі концентрації розчинів оцтової кислоти (приблизно 5%) можуть подразнювати слизові оболонки. Проковтування оцтової кислоти може викликати біль у стравоході або роті, нудоту та утруднене дихання. Якщо це сталося, прополощіть горло і зверніться за медичною допомогою.

Оцтова кислота реагує з металами, лугами та спиртами, утворюючи оцтову кислоту, а також багато солей та складних ефірів. У газовій фазі вона існує переважно в димерній формі завдяки утворенню водневих зв'язків між молекулами кислоти.

Понад 65% світового виробництва оцтової кислоти використовується для виробництва полімерів, похідних целюлози та вінілацетату. Оцтова кислота та її ефіри є важливими промисловими розчинниками та екстрагентами. Оцтова кислота належить до 3 класу небезпеки за впливом на здоров'я людини [46].

**Діамоній гідрофосфат** – водорозчинна сіль, що утворюється при взаємодії аміаку та фосфорної кислоти. Хімічна формула  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Білий кристалічний або порошок, що немає запаху. Хімічні небезпеки діамонію гідрофосфату полягають у тому, що він розкладається понад 100 °С. При 70 °С починає активно втрачати аміак, в результаті чого трансформується в моноамонійфосфат. Розкладається при контакті із сильними основами. Виділяє токсичні та їдкі випари, що містять аміак, оксиди азоту та оксиди фосфору. Розчин у воді є слабкою основою. Енергійно реагує з сильними кислотами та сильними окислювачами.

Відноситься до 4-го класу небезпечності. Так як він мало небезпечний, то в роботі з ним не рекомендовано обов'язкове дотримання підвищених заходів захисту персоналу і навколишнього середовища [47].

**Карбамід або сечовина** —  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , діамід вуглецевої кислоти, білі безбарвні кристали або світло-білі гранули без запаху, добре розчинні у воді. Розчин карбаміду характеризується нейтральним рН. Дана органічна сполука має в складі до 46% азоту. При нагріванні вище температури плавлення розпадається на аміак і біурет. В умовах високої температури та тиску реагує з метанолом з утворенням диметилкарбонату. Легко розчинний у воді і спиртах. Не надає воді запаху, не змінює її кольору, але надає гірко-терпкого смаку. Гідролізується під час нагрівання у водних розчинах кислот або лугів. Сечовина може утворювати сполуки з неорганічними та органічними речовинами. У розведеному розчині за температури 200°C сечовина може бути повністю гідролізована з утворенням  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$ .

Вона використовується у виробництві сечовиноформальдегідних полімерів, пластмас, клею, штучних волокон і барвників. Карбамід використовується для виробництва недорогих пластмас, так званих карбамідних плит. Сечовина також використовується як сировина для багатьох органічних речовин і фармацевтичних

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		42

препаратів. Сечовина використовується для очищення промислових вихлопів підприємств, теплоелектростанцій, котелень і сміттєспалювальних заводів [48].

**Силікагель**— висушений твердий гідрофільний гель кремнієвої кислоти пористої будови з сильно розвиненою внутрішньою поверхнею. Це зерниста, склоподібна, пориста форма діоксиду кремнію, добута синтетичним шляхом із силікату натрію, нелеткий і не має запаху. Має високопористу структуру. За хімічним складом відповідає структурі технічного опалу ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Він вважається хімічно і біологічно нешкідливим. Належить до негорючих речовин, небезпечних продуктів розкладання не утворює.

Технічний силікагель отримують шляхом реакції розчину рідкого скла з соляною або сірчаною кислотою. Гель, що утворився під час реакції, сушать, подрібнюють, промивають водою, знову сушать, знову подрібнюють, фракціонують і, нарешті, прожарюють до видалення води. Таким чином, продукт набуває форми сферичних зерен або гранул.

Завдяки своїй здатності поглинати велику кількість речовин з рідкої фази, силікагель використовується в промисловості для очищення різних видів нафти, знесірчення бочок і видалення з нафти полімерних смол. Поряд з водою, силікагель має властивість поглинати пари багатьох органічних речовин. Ця властивість може бути використана для уловлювання парів цінних органічних розчинників, таких як бензин, бензол, ефір і ацетон з атмосфери, бензол з коксових печей і бензин з природного газу [49,50].

#### 4.2 Небезпечні фактори при роботі з речовинами та матеріалами

При використанні **силікату натрію** в експерименті можливо спричинити шкоду людині, а саме:

- При вдиханні - кашель та біль у горлі;
- При потраплянні на шкіру – почервоніння та біль, можлива алергічна реакція;
- При потраплянні в очі – почервоніння та біль;
- При потраплянні всередину організму – діарея, нудота та блювання.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		43

Контакт з речовиною може бути при вдиханні випаровування при 20° С, але незначне; проте небезпечна концентрація частинок у повітрі може бути досягнута при розбризкуванні.

При використанні **оцтової кислоти** в лабораторії можлива така небезпека для людини:

- При вдиханні - болі у горлі, кашель, відчуття печіння, головний біль, запаморочення, плутане дихання, затруднене дихання;
- При потраплянні на шкіру – біль, почервоніння, опіки шкіри, пухирі;
- При потраплянні в очі – почервоніння, біль, сильні опіки, втрата зору;
- При потраплянні в середину організму - біль в горлі, відчуття печіння, біль в животі, блювота, шок чи сильна слабкість.

При використанні **діамоній гідрофостату** в експериментальних цілях можливе таке ураження для людини:

- При потраплянні на очі – почервоніння та біль.

При використанні **сечовини** у разі проведення експерименту, заподіяна шкода людині може викликати:

- При вдиханні – подразнення, запалення дихальних шляхів;
- При потраплянні на шкіру – подразнення, запалення, опіки шкіри;
- При потраплянні в очі – запалення, подразнення, погіршення зору;
- При потраплянні всередину організму – нудота, блювання, діарея.

При використанні **силікагелю** в експерименті можна завдати такої шкоди людині:

- При вдиханні – подразнення, запалення дихальних шляхів.

Повноцінно забезпечити безпеку людині на робочому місці неможливо, але потрібно мінімізувати вплив небезпечних факторів та ризиків на людину. Для того, щоб уникнути сильної дії негативних факторів та прояву травматизму під час проведення лабораторних дослідів слід: слідкувати за якісним проходженням хімічної реакції, працювати під витяжною шафою, контролювати стан обладнання та пристроїв, використовувати засоби індивідуального захисту та роботи їх заміну згідно встановленим нормам, доцільно організувати робоче місце.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		44

### 4.3 Засоби індивідуального захисту людини при використанні небезпечних шкідливих речовин

Засіб індивідуального захисту (ЗІЗ) :

- спорядження, спроектоване та виготовлене для носіння чи тримання людиною для захисту від одного або більше ризиків для здоров'я чи безпеки цієї людини;
- взаємозамінні компоненти спорядження, що необхідні для виконання його захисної функції;
- система з'єднань для спорядження, яку людина не тримає або носить, і яка призначена для приєднання такого спорядження до зовнішнього пристрою чи до надійної точки кріплення, і яка не призначена для постійного призначення і не потребує робіт із закріплення перед використанням [51].

Категорії захисту ЗІЗ поділяються на такі ж категорії як і категорії ризиків:

- Категорія I – включає такі мінімальні ризики:
  - Поверхнєве механічне пошкодження;
  - Контакт з м'якими засобами слабкої дії або тривалий контакт з водою;
  - Контакт з гарячими поверхнями, температура яких не перевищує 50°C;
  - Пошкодження очей через вплив сонячного світла (окрім часу спостереження зав сонцем);
  - Атмосферні умови, що не мають екстремального характеру.
- Категорія II – включає ризики, що не належать до перелічених у категоріях I та III.
- Категорія III – включає виключно ризики, що можуть призвести до серйозних наслідків: спричинити смерть або незворотну шкоду здоров'ю користувача, що стосуються таких чинників:
  - Речовини та суміші, які є небезпечними для здоров'я;
  - Середовища з дефіцитом кисню;
  - Шкідливі біологічні агенти;
  - Іонізуюче випромінювання;

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		45

- Середовища з високою температурою, вплив яких порівнюється з середовищами із температурою повітря щонайменше 100°C;
- Середовище з низькою температурою, вплив яких порівнюється з середовищами із температурою повітря -50°C;
- Падіння з висоти;
- Ураження електричним струмом та робота під напругою;
- Утоплення;
- Поранення від ручних бензопил;
- Струмені високого тиску;
- Вогнестрільні рани чи поранення ножем;
- Шкідливий шум [52].

Також існує така класифікація ЗІЗ згідно [53]:

- Засоби захисту голови: захисні каски; захисні шоломи та підшоломники; капелюхи, кепі кепки з захистом і без, шапки, берети, косинки, сітки для волосся – з козирком і без, накомарники.
- Засоби захисту органів слуху: звукозахисні шоломи; протишумові навушники; протишумові навушники, які можна кріпити до касок і шоломів; протишумові захисні пристрої з електронним приймачем; протишумові захисні пристрої з телефонним зв'язком.
- Засоби для очей і обличчя: захисні окуляри, зокрема зі світофільтрами; екрани для обличчя; захисні окуляри та екрани від механічних ушкоджень, пилу, бризок, хімічних речовин; маски та щитки для дугового зварювання.
- Засоби захисту органів дихання: фільтрувальні пристрої; ізолювальні пристрої; засоби захисту органів дихання зі знімною маскою зварника.
- Засоби захисту рук, плеча та передпліччя: захисні рукавиці; захисні рукавички; рукавиці та рукавички, які захищають від: механічних ушкоджень, хімічних речовин, мікроорганізмів, іонізованого випромінювання та радіоактивних речовин, електричного струму, статичної електрики, вібрації, холоду і зниження температур, спеки і теплових випромінювань; безпальчикові рукавички; напальчники; нарукавники;

налокітники; наплічники; антиелектростатичні браслети та кільця; назап'яски для праці.

- Одяг спеціальний захисний (костюми, комбінезони, напівкомбінезони, куртки, сорочки, штани, шорти, халати, жилети, сукні, жакети, кофти, фартухи, плащі, накидки): від механічних ушкоджень; хімічних ушкоджень; електричних ушкоджень; від статичної електрики; термозахисний одяг; костюми ізольовані; захисний одяг від радіоактивного ураження, фартухи для захисту від рентгенівського випромінювання; пилонепроникний одяг; газонепроникний одяг; сигнальний одяг флуоресціювальний, світловідбивний.
- Засоби захисту ніг та стегон: чоботи, напівчоботи; черевики для гомілок; туфлі; напівколінники; гетри; щитки; взуття водонепроникне; взуття для захисту від нафти та нафтопродуктів; взуття з жаростійкою підошвою; взуття, що запобігає ковзанню; взуття від знижених температур; вібростійкі черевики та чоботи; електроізолювальні чоботи; взуття з додатковим захистом від удару.
- Засоби захисту від падіння з висоти: пояси запобіжні; оснащення, призначене для попередження падіння; стримувальне та страхувальне обладнання; запобіжні пристрої, які гасять кінетичну енергію.
- Засоби захисту шкіри: захисні креми, мазі, гелі; очисники шкіри; репаративні засоби.
- Засоби захисту комплексні.

В нашому випадку ми відносимося до III категорії ризику так як працюємо з небезпечними хімічними речовинами, тому за для забезпечення особистої безпеки потрібно використовувати такі засоби захисту: захисні окуляри та рукавички від хімічних речовин, захисний халат від потрапляння хімічних речовин на тіло.

#### **4.4 Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях**

Керуючись наказом [54] приміщення хімічної лабораторії повинно відповідати таким вимогам:

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		47

- Обов'язково прочитайте всі знаки пожежної сигналізації та безпеки та дотримуйтесь інструкцій у разі нещасного випадку чи надзвичайної ситуації.
- Переконайтеся, що ви повністю обізнані з процедурами евакуації вашого закладу/будівлі.
- Переконайтеся, що ви знаєте, де розташоване обладнання для безпеки вашої лабораторії, включаючи аптечку, вогнегасники, станції для промивання очей і захисні душі, і як ним правильно користуватися.
- Знайте телефонні номери екстрених служб, щоб викликати допомогу в разі надзвичайної ситуації.
- Лабораторні зони, що містять канцерогени, радіоізотопи, біологічно небезпечні речовини та лазери, повинні бути належним чином позначені відповідними попереджувальними знаками.
- Ніколи не можна використовувати відкритий вогонь у лабораторії, якщо у вас немає дозволу кваліфікованого керівника.
- Переконайтеся, що ви знаєте, де розташовані виходи вашої лабораторії та пожежна сигналізація.
- Зона діаметром 36 дюймів має бути постійно вільною навколо всіх спринклерних головок.
- Якщо є пожежна тривога, обов'язково вимкніть усе електрообладнання та закрийте всі ємності.
- Завжди працюйте в добре провітрюваних приміщеннях.
- Під час роботи в лабораторії не жуйте, не пийте і не їжте.
- Лабораторний скляний посуд ніколи не можна використовувати як контейнери для їжі чи напоїв.
- При кожному використанні скляного посуду обов'язково перевіряйте його на наявність сколів і тріщин. Повідомте керівника лабораторії про будь-який пошкоджений скляний посуд, щоб його можна було правильно утилізувати.
- Ніколи не використовуйте лабораторне обладнання, з яким ви не схвалили або не навчили працювати вашим керівником.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Підпись	Дата		48



- Якщо інструмент або частина обладнання виходить з ладу під час використання або не працює належним чином, негайно повідомте про проблему техніку. Ніколи не намагайтеся усунути несправність обладнання самостійно.
- Якщо ви залишите лабораторію останньою людиною, обов'язково зачиніть усі двері та вимкніть усі джерела займання.
- Не працюйте в лабораторії поодинці.
- Ніколи не залишайте поточний експеримент без уваги.
- Ніколи не піднімайте скляний посуд, розчини чи інші типи приладів вище рівня очей.
- Переконайтеся, що ви завжди дотримуетесь належних процедур утилізації лабораторних відходів.
- Негайно повідомляйте про всі травми, нещасні випадки, розбите обладнання чи скло, навіть якщо інцидент здається незначним або неважливим.
- Якщо вас поранили, крикніть негайно і якомога голосніше, щоб отримати допомогу.
- У разі потрапляння хімічної речовини в око (очі) або на шкіру негайно промийте уражену ділянку (місця) проточною водою протягом принаймні 20 хвилин.
- Якщо ви помітили будь-які небезпечні умови в лабораторії, повідомте про це свого керівника якомога швидше.

#### **4.5 Розрахункова робота штучного освітлення хімічної лабораторії**

Світлотехнічні розрахунки є основою при проектуванні освітлювальних установок. Основним завданням розрахунку є визначення величини необхідного світлового потоку світильників для забезпечення нормованого значення мінімальної освітленості робочої площини [55].

Найбільш точним методом для розрахунку загального рівномірного освітлення, що враховує прямий світловий потік світильників та відбите світло від

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпись	Дата		49

стін і стелі, вважається метод світлового потоку (коефіцієнта використання світлового потоку).

Метод дозволяє визначити оптимальну кількість ламп та потужність освітлювальної установки при рівномірному розміщенні світильників загального освітлення.

### Алгоритм розрахунку

#### 4.5.1 Вихідні дані

Приміщення – лабораторія; розряд зорової роботи – Па; розмір приміщення – 8,7×5,6×3,6 м; висота робочої зони  $h_p=1,0$  м.

Параметри для розрахунку:

$N_p$  - кількість рядів світильників у приміщенні;  $A$  - довжина приміщення, м;  $B$  - ширина приміщення, м;  $H$  - висота приміщення, м;  $h_p$  - висота робочої поверхні, м;  $[L/h]$  - числове значення коефіцієнта світильника;  $L_{max}$  - відстань між рядами світильників, м;  $h$  - висота підвісу світильника над робочою поверхнею, м;  $h_z$  - висота звисання світильника від стелі, м;  $i$  - індекс приміщення;  $\eta$  - коефіцієнт використання світлового потоку;  $\Phi_{\Sigma}$  - сумарний світловий потік освітлювальної установки, лм;  $E_H$  - рівень нормованого загального освітлення, лк;  $k_z$  - коефіцієнт запасу;  $z$  - коефіцієнт нерівномірності (мінімальної) освітленості;  $N_{св}^*$  - умовну загальну кількість світильників у приміщенні, шт;  $\Phi_{л}^*$  - світловий потік умовного джерела світла, лм;  $N_{л}^*$  - загальна кількість ламп у світильнику, шт;  $n$  - кількість ламп у світильнику, шт;  $m$  - коефіцієнт (співвідношення між  $\Phi_{л}^*$  та  $\Phi_{л}$ );  $N_{св}$  - оптимальну (фактичну) кількість світильників у приміщенні, шт;  $N_{л}$  - фактичну кількість ламп у приміщенні, шт;  $E_p$  - загальну розрахункову освітленість, лк.

#### 4.5.2 Рівень нормованого загального освітлення $E_H$

Характеристика зорової роботи – дуже високої точності;

Найменший розмір об'єкта – від 0,15 до 0,30 мм;

Освітленість всього – 4000 лк;

#### 4.5.3 Тип лампи та світильника

Тип світильника НПБ IP21  $L/h=1,4$ ; Тип лампи LED 12 Вт, світловий потік – 1000 Лм;

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		50

4.5.4 Оцінити коефіцієнт запасу  $k_3$  освітленості, який враховує зниження рівня освітленості з часом в результаті забруднення та старіння ламп, світильників і поверхонь приміщення:  $k_3=1,4$

4.5.5 Розрахувати кількість рядів світильників у приміщенні  $N_p$ :

$$N_p = \frac{B}{(H-h_p) \cdot [L/h]} = \frac{5,6}{(3,6-1) \cdot 1,4} = 1,6 \approx 2 \text{ шт.} \quad (4.1)$$

4.5.6 Визначити максимально припустиму відстань між рядами світильників

$L_{max}$  :

$$L_{max} = \frac{B}{N_p} = \frac{5,6}{2} = 2,8 \text{ м} \quad (4.2)$$

4.5.7 Розрахувати висоту підвісу світильника над робочою поверхнею  $h$  :

$$h = \frac{L_{max}}{[L/h]} = \frac{2,8}{1,4} = 2 \text{ м} \quad (4.3)$$

4.5.8 Знайти висоту звисання світильника від стелі  $h_3$  за формулою:

$$h_3 = H - h_p - h = 3,6 - 1 - 2 = 0,6 \text{ м} \quad (4.4)$$

4.5.9 Визначити значення індексу приміщення  $i$ , що характеризує співвідношення розмірів освітлювального приміщення і висоти розміщення світильників:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A+B)} = \frac{8,7 \cdot 5,6}{2 \cdot (8,7+5,6)} = 1,7 \quad (4.5)$$

4.5.10 Визначити значення коефіцієнта використання світлового потоку  $\eta$ , створюваного світильниками вибраного типу. Вибирається в залежності від виду джерела світла, типу обраного світильника, коефіцієнтів відбиття поверхонь приміщення та індексу приміщення:  $\eta = 52$

4.5.11 Визначити сумарний світловий потік освітлювальної установки у даному приміщенні  $\Phi_\Sigma$  :

$$\Phi_\Sigma = \frac{E_H \cdot A \cdot B \cdot k_3 \cdot z}{\eta} = \frac{4000 \cdot 8,7 \cdot 5,6 \cdot 1,4 \cdot 1,1}{52} = 5771,4 \text{ лм} \quad (4.6)$$

4.5.12 Визначити умовну загальну кількість світильників у приміщенні  $N_{св}^*$  :

$$N_{св}^* = \frac{A \cdot B}{L_{max}^2} = \frac{8,7 \cdot 5,6}{2,8^2} = 6,2 \approx 6 \text{ шт.} \quad (4.7)$$

4.5.13 Розрахувати світловий потік умовного джерела світла  $\Phi_{л}^*$  :

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		51

$$\Phi_{л}^* = \frac{\Phi_{\Sigma}}{N_{л}^*} = \frac{5771,4}{6} = 961,9 \text{ лм} \quad (4.8)$$

$N_{л}^*$  – загальна кількість ламп у світильнику, яка розраховується за формулою:

$$N_{л}^* = N_{св}^* \cdot n = 6 \cdot 1 = 6 \text{ шт} \quad (4.9)$$

4.5.14 Знайти коефіцієнт  $m$  (співвідношення між розрахунковим світловим потоком лампи  $\Phi_{л}^*$  та фактичним світловим потоком вибраної стандартної лампи  $\Phi_{л}$ ):

$$m = \frac{\Phi_{л}^*}{\Phi_{л}} = \frac{961,9}{1000} = 0,96 \quad (4.10)$$

4.5.15 Визначити оптимальну (фактичну) кількість світильників у приміщенні  $N_{св}$ :

$$N_{св} = N_{св}^* \cdot m = 6 \cdot 0,96 = 5,7 \approx 6 \text{ шт} \quad (4.11)$$

4.5.16 Визначити фактичну кількість ламп у приміщенні  $N_{л}$ :

$$N_{л} = N_{л}^* \cdot n = 6 \cdot 1 = 6 \text{ шт} \quad (4.12)$$

4.5.17 Визначити загальну розрахункову освітленість  $E_p$  у приміщенні, що створюється при застосуванні стандартних ламп:

$$E_p = \frac{\Phi_{л} \cdot N_{л} \cdot \eta}{A \cdot B \cdot k_z \cdot z} = \frac{1000 \cdot 6 \cdot 52}{8,7 \cdot 5,6 \cdot 1,4 \cdot 1,1} = 4158,4 \text{ лк} \quad (4.13)$$

При правильному виборі типу і кількості стандартних ламп повинна виконуватись умова:

$$E_p = (-10\% \dots + 20\%) \cdot E_{н}, \text{ лк};$$

В нашому випадку відсоток відхилення становить:

$$\Delta E = \frac{E_p - E_{н}}{E_{н}} \cdot 100\% = \frac{4158,4 - 4000}{4000} \cdot 100\% = 3,96\% \quad (4.14)$$

Відсоток відхилення відповідає межах похибки.

## 4.6 Висновок до розділу

В цьому розділі представлено основні вимоги з питань охорони праці в лабораторіях при роботі з устаткуванням, речовинами та матеріалами, які використовуються у досліджах; використання засобів індивідуального захисту згідно вимог нормативних документів.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		52

Також були проведені розрахунки штучного освітлення для встановлення нормальних умов у виробничому середовищі.

Згідно розрахунків було виявлено, що лабораторія відповідає нормам штучного освітлення приміщення, а саме:

- Кількості ламп у приміщенні;
- Кількості рядів у приміщенні;
- Відстані між лампами у приміщенні;
- Рівню нормованого загального освітлення з відповідними відсотками похибки.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень розроблено склад кремнеземистого покриття в системі рідке скло-антипірени.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		53

1. Виконано аналітичний огляд технічної літератури за питанням що розглядається;

2. Обґрунтовано вибір прекурсору  $\text{SiO}_2$  для вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах. Запропоновано як прекурсор  $\text{SiO}_2$  використовувати кремнекислоту, що утворена під час гідролізу рідкого скла, яка має найменші втрати маси під час нагрівання, відповідно покриття не буде руйнуватися під дією вогню.

3. Досліджено вплив концентрації золю  $\text{SiO}_2$  на вогнезахисні властивості просоченої бавовняної тканини. Показано, що використання 10%-ї концентрації золю забезпечує підвищення часу початку обуглення просоченої тканини вдвічі, час початку руйнування – в 5 разів, а площу пошкодження зворотного боку зразків можливо знизити практично до нуля, використовуючи трикратне просочення.

4. Визначено вплив додаткового нанесення антипіренів на кремнеземисті покриття під час повторного нанесення захисного покриття по бавовняній тканині. Встановлено, що збільшення кількості шарів покриття підвищує вогнезахисні властивості у разі використання малих концентрацій золю  $\text{SiO}_2$  (8-10%) і значно знижує їх у разі використання більш концентрованих золів  $\text{SiO}_2$  (11 – 16%).

5. Охарактеризовано рівень токсичності вихідних матеріалів та їх вплив на організм людини. Визначено нормоване штучне освітлення хімічної лабораторії.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		54

1. Holmes D.A., Horrocks A.R.. Technical textiles for survival // Handbook of Technical Textiles (Second Edition). 2016. Volume 2: Technical Textile Applications, P. 287-323.
2. Horrocks A.R.. Technical fibres for heat and flame protection // Handbook of Technical Textiles (Second Edition). 2016. Volume 2: Technical Textile Applications. P. 237-270.
3. Bourbigot S.. Flame retardancy of textiles: new approaches // Advances in Fire Retardant Materials Woodhead Publishing Series in Textiles. 2008. P. 9-40.
4. Joseph P., Tretsiakova-Mcnally S.. Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: effects on flame retardance // Polymers for Advanced Technologies. 2011. 22(4). P. 395-406.
5. Pei Ni, Youyou Fang, Lijun Qian, Yong Qiu. Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate // Journal of Applied Polymer Science. 2017. 135(6). P. 458.
6. Halasz K., Grozdits G., Csóka L.. Functional nanostructured coatings via layer-by-layer self-assembly // Anti-Abrasive Nanocoatings Current and Future Applications. 2015. P. 249-281.
7. Alongi J., Malucelli G.. Cotton fabrics treated with novel oxidic phases acting as effective smoke suppressants // Carbohydrate Polymers. September 2012. Volume 90. Issue 1.1. P. 251-260.
8. Alongi J., Frache A., Malucelli G., Camino G.. Multi-component flame resistant coating techniques for textiles // Handbook of Fire Resistant Textiles Woodhead Publishing Series in Textiles. 2013. P. 68-93.
9. Kim N.K., Bhattacharyya D.. Development of fire resistant wool polymer composites: Mechanical performance and fire simulation with design perspectives // Materials and Design. 15 September 2016. Volume 106. P. 391-403.
10. Dolez P.I.. Application of nanomaterials in textile coatings and finishes // Nanomaterials-Based Coatings Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies. 2019. P. 139-169.

11. Guoa L., Shaoyi Z. C., Fua L. F., Wangab S.. Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy // Carbohydrate Polymers. 1 January 2018. Volume 179. P. 333-340.
12. Timperley C. M., Arbon R.E., Bird M., Brewer S. A., Parry M. W., Sellers D. J., Willis C. R.. Bis(fluoroalkyl)acrylic and methacrylic phosphate monomers, their polymers and some of their properties // Journal of Fluorine Chemistry. 1 May 2003. Volume 121. Issue 1. P. 23-31.
13. Chiang C.L., Chang R.C.. Synthesis, characterization and properties of novel self-extinguishing organic–inorganic nanocomposites containing nitrogen, silicon and phosphorus via sol–gel method // Composites Science and Technology. November 2008. Volume 68. Issue 14. P. 2849-2857.
14. Carosio F., Alongi J.. Influence of layer by layer coatings containing octapropylammonium polyhedral oligomeric silsesquioxane and ammonium polyphosphate on the thermal stability and flammability of acrylic fabrics // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. May 2016. Volume 119. P. 114-123.
15. Forsman N., Lozhechnikova A., Khakalo A., Johansson L.-S., Vartiainen J., Österberg M.. Layer-by-layer assembled hydrophobic coatings for cellulose nanofibril films and textiles, made of polylysine and natural wax particles // Carbohydrate Polymers. 1 October 2017. Volume 173. P. 392-402.
16. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G.. Sol–gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: Effect of the structure of the alkoxy silane precursor // Carbohydrate Polymers. 4 January 2012. Volume 87. Issue 1. P. 627-635.
17. Alongi J., Colleoni C., Malucelli G., Rosace G.. Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol–gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics // Polymer Degradation and Stability. August 2012. Volume 97. Issue 8. P. 1334-1344.
18. Srinivas S. N., Hanumansetty E. , O'Rear A., Dahiya J.B.. Enhancement in flame retardancy of cotton fabric by using surfactant-aided polymerization // Polymer Degradation and Stability. November 2014. Volume 109. P. 137-146.

					НУЦЗУ.2.19-33.CX та ХТ.ПІЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		56



19. Mao Y., Wang D., Shaohai F.. Layer-by-layer self-assembled nanocoatings of Mxene and P,N-cooped cellulose nanocrystals onto cotton fabrics for significantly reducing rehazard sand shielding electromagnetic interference. 2007. P. 201-215.
20. Paul B. , Mahmud-Ali A., Lenninger M., Eberle S., Bernt I., Mayer D., Bechtold T.. Silica incorporated cellulose fibres as green concept for textiles with reduced flammability // Polymer Degradation and Stability. 2022. P. 195.
21. Paul B., Mahmud-Ali A.. Silica incorporated cellulose fibres as green concept for textiles with reduced flammability // Polymer Degradation and Stability. 2022. P. 195.
22. Kundu C. K., Song L., Yuan H.. Sol-gel coatings from DOPO-alkoxysilanes: Efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles , European Polymer Journal 125. 2020.
23. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G.. Thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of cotton fabrics treated with inorganic coatings synthesized through sol–gel processes // Carbohydrate Polymers. February 2012. Volume 87. P. 2093-2099.
24. Sarah B., Ulaeto J., Pancrecios K. Rajan T.P.D., Pai B.C.. Smart Coatings // Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies. 2019,. P. 341-372.
25. Kal R. S.. Process considerations for nanostructured coatings // Anti-Abrasive Nanocoatings Current and Future Applications. 2015. P. 137-153.
26. Gashti M.P., Pakdel E., Alimohammadi F.. Nanotechnology-based coating techniques for smart textiles // Active Coatings for Smart Textiles Woodhead Publishing Series in Textiles. 2016. P. 243-268.
27. Alongi J., Federico C., Giulio M.. Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview // Polymer Degradation and Stability. August 2014. Volume 106. P. 138-149.
28. Salaün F. Microencapsulation technology for smart textile coatings // Active Coatings for Smart Textiles Woodhead Publishing Series in Textiles. 2016. P. 179-220.
29. Rajesh M., Jiri M., Veerakumar A.. Characterization of nanomaterials in textiles // Nanotechnology in Textiles Theory and Application The Textile Institute Book Series. 2019. P. 219-261.

30. Ptrez-Maldonado I., Ramirez-Jimenez N., Rocio M., Martinez-Arevalo Laura, P. Lopez-Guzman, O. Dania Athanasiadou, Bergman M., Yarto-Ramirez A., Gavilan-Garcia M., Leticia A. Y., Diaz-Barriga F.. Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children. 2009. P. 123-154.
31. Wakelyn P.J.. Environmentally friendly flame resistant textiles // Advances in Fire Retardant Materials Woodhead Publishing Series in Textiles. 2008. P. 188-212.
32. Yang C.Q.. Flame resistant cotton // Handbook of Fire Resistant Textiles Woodhead Publishing Series in Textiles. 2013. P. 177-220.
33. Azwa Z.N., Yousif B.F., Manalo A.C., Karunasena W.. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres // Materials & Design. May 2013. Volume 47. P. 424-442.
34. Wuqun T., Zhiguang Z., Li S., Bin Z.. Determination of dechlorane flame retardants in soil and fish at Guiyu, an electronic waste recycling site in south China // Environmental Pollution. November 2015. Volume 206. P. 361-368.
35. She-Jun C., Yun-Juan M., Jing W., Mi T. X., Jun L. D., Chend B. M.. Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China // Journal of Hazardous Materials. 15 April 2010. Volume 176. Issues 1–3. P. 979-984.
36. Murariu M. F., Laoutid Ph., Dubois G., Fontaine S., Bourbigot E., Devaux C., Campagne M., Ferreira S.S. Pathways to Biodegradable Flame Retardant Polymer (Nano)Composites // Polymer Green Flame Retardants. 2014. P. 709-773.
37. Ciesielczyk F., Szwarc-Rzepka K., Przybysz M., Czech-Polak J., Heneczowski M., Oleksy M., Jesionowski T.. Comprehensive characteristic and potential application of POSS-coated MgO-SiO<sub>2</sub> binary oxide system // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 20 January 2018. Volume 537. P. 557-565.
38. Przybylaka M., Maciejewska H., Dutkiewicz A., Wesołek D., Władyka-Przybylaka M.. Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds // Polymer Degradation and Stability. June 2016. Volume 128. P. 55-64.

					НУЦЗУ.2.19-33.CX та XT.ПІЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		58

39. Yusuf M., Emrah Ç., Memet V. K.. Preparation of photo curable highly hydrophobic coatings using a modified castor oil derivative as a sol-gel component // Progress in Organic Coatings. November 2011. Volume 72. Issue 3. P. 394-401.
40. Скородумова О.Б., Тарахно Е. В., Олейник Д. Ю., Гончаренко Я. Н., Шуба І.В. Керамічні, композиційні матеріали й вогнестійкі покриття на основі гібридних гелів. Монографія. Харків: НУЦЗ України, 2017. – 102 с.
41. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotaryova O., Bezuglov O. The Use of Sol-Gel Method for Obtaining Fire-Resistant Elastic Coatings on Cotton Fabrics // Scientific journal «Materials Science Forum». Bâch: Trans Tech Publications Ltd. 2021. Volume 1038. P. 468-479.
42. Закон України «Про охорону праці» 2694-ХІІ, 1992. – 668 с.
43. Наказ від 22.03.2012 № 627 «Про затвердження Вимог до роботодавців щодо захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин»
44. Основи охорони праці. Показники пожежовибухонебезпеки речовин і матеріалів. <https://studies.in.ua/bjd-gandyuk/985-222-pokaznikipozhezhovibuhonebezpeki-rechovin-materalv.html>
45. Шмиг Р. А., Боярчук В. М., Добрянський І. М., Барабаш В. М.. Рідке скло // Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури. Львів, 2010. С. 171.
46. Ластов'як Я. В., Караман Н. С., Полутаренко М. С., Паздерський Ю. А.. Оцтова кислота. Властивості, використання, виробництво. Львів 2004. С. 125.
47. ICSC0217 - ГІДРОФОСФАТ АМОНІЮ – ІЛО. [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=0217&p\\_version=2&p\\_lang](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0217&p_version=2&p_lang)
48. Шефтель В.О. Шкідливі речовини у пластмасах. М.: Хімія. 1991. С. 574.
49. Журнал «Український тиждень», № 9 (174) 4-10 березня 2011. С.7. <https://tyzhden.ua/>
50. Білецький В. С.. Мала гірнича енциклопедія. 2013. С. 644.
51. Ralph K. I.. The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. 1979. С. 866.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Подпись	Дата		59

- 52.Постанова КМУ від 21 серпня 2019 р. № 771 «Про затвердження Технічного регламенту засобів індивідуального захисту»
- 53.ДСТУ 7239:2011 «Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація.»
- 54.Наказ МНС України від 11.09.2012 №1192 « Про затвердження Правил охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях»
- 55.ДБН В.2.5-28-2006 «Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення»
- 56.Москальова В.М., Батлук В.А., Кусковець С.Л., Филипчук В.Л. Навчальний посібник, Охорона праці (питання та відповіді). Львів. 2006. С. 438.

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		60

## ДОДАТОК

					НУЦЗУ.2.19-33.СХ та ХТ.РПЗ.01	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		61

## УДК 614.8

*О. Б. Скородумова, д.т.н., професор, проф. каф. (ORCID 0000-0002-8962-0155)*

*О. В. Тарахно, д.т.н., доцент, нач. каф. (ORCID 0000-0001-9385-9874)*

*А. Я. Шаршанов, д.т.н., доцент, викл. каф. (ORCID 0000-0002-9115-3453)*

*О. М. Чеботарьова, ад'юнкт ад'юнктури (ORCID 0000-0002-7321-8700)*

*Ю. К. Гапон, к.т.н., викл. каф. (ORCID 0000-0002-3304-5657)*

*К. В. Бажанова, курсант (ORCID 0000-0002-5719-6759)*

*Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АНТИПІРЕНІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

Розглядається вплив складу антипіренової композиції на змінення вогнезахисних властивостей текстильних матеріалів. Експериментальні зразки бавовняної тканини просочували золевим етилсилікатом-40, одержаним в умовах кислотно-лужного гідролізу. Розчини антипіренів (діамоній гідрофосфату та карбаміду) наносили на попередньо висушену поверхню гелевого покриття. Досліджувався вплив складу гібридної композиції системи гель етилсилікату – антипірени на вогнезахисні властивості просочених текстильних матеріалів: час початку звуглення тканини, площа пошкодження зворотного боку тканини після дії кінетичного полум'я протягом 8 с, а також час початку руйнування тканини, який визначали в момент появи тріщини на зразку. Показано, що додаткове закріплення на поверхні гібридного покриття системи етилсилікатний гель – діамоній гідрофосфат-карбамід додатково підвищує вогнезахисні властивості покриття але тільки за умов використання малих кількостей сечовини. Встановлено, що карбамід діє як звичайна добавка-модифікатор, яка у малих кількостях покращує властивості покриття, а у великих – різко їх погіршує, у зв'язку з чим було виконано оптимізацію складу гібридного покриття стосовно його впливу на площу пошкодження (загального та глибокого) та час початку руйнування зразків, тобто час, через який під дією полум'я утворювалася тріщина на тканині. Встановлено, що малі добавки 20%-го розчину діамоній гідрофосфату та 10%-го розчину карбаміду підвищують стійкість текстильного матеріалу до дії кінетичного полум'я майже в 12 разів. Показано, що після довготривалого теплового навантаження (протягом 10 хв) просочені тканини не втрачають еластичності. Остаточного горіння та тління не спостерігається. Завдяки тому, що незначне руйнування тканин починається тільки через 10 хв дії кінетичного полум'я, одержані результати надали змогу запропонувати гібридні кремнеземисті покриття для вогнезахисту нош рятувальних, які розроблені для порятунку поранених з багатоповерхівок під час пожежі.

**Ключові слова:** вогнезахисні покриття, гібридні гелі, антипірени, діамоній гідрофосфат, карбамід

### 1. Вступ

Під час пожежі, особливо в житловому секторі, як пожежне навантаження виступають целюлозовмісні матеріали (близько 80 % від загальної маси навантаження), а саме деревина, папір та текстильні матеріали. Проте загибель людей, насамперед, зумовлена пожежною небезпекою текстильних матеріалів через їх легку займистість (навіть від малопотужних джерел займання), велику швидкість поширення горіння і високу токсичність продуктів термічного розкладання і горіння.

При виникненні аварійних ситуацій, пов'язаних із горінням у приміщеннях чи на транспортних засобах (особливо у пасажирських залізничних вагонах і літаках), текстильні матеріали схильні до швидкого займання. При цьому приміщення і шляхи евакуації, що містять у своєму інтер'єрі килимові вироби, штори, предмети меблів з оббивкою із тканин, практично миттєво наповнюються густим і задушливим димом від горіння синтетичних і натуральних волокон. Утворені при цьому продукти горіння, що потрапляють в органи дихання людини, здатні практично миттєво привести до летального результату. Так, за даними [1] найбільша кількість людей (44,7 % від загальної кількості) гине протягом перших 5-10 хвилин вільного

розвитку пожежі, тобто внаслідок горіння і термічного розкладання легкозаймистих матеріалів. Тому питання зниження горючості текстильних матеріалів є вкрай важливим і його вирішенням займаються вчені усіх розвинених країн.

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

Незважаючи на практичну важливість проблеми зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів, що залучило до її рішення значну кількість дослідників, багато питань, пов'язаних із вогнезахистом тканин, залишаються не вирішеними. Так, продовжують використовуватися вогнезахисні засоби, які у своєму складі мають високотоксичні речовини (наприклад, фторид натрію, пентафенолят натрію, солі хрому та ін.), що додатково підвищують екологічну небезпеку матеріалу. Деякі засоби забезпечують короткий термін вогнезахисту тканин та виробів з них (до 1 року). До того ж вогнезахисні композиції для тканин крім високої вогнестійкості і абсолютної безпечності для здоров'я людей, не повинні викликати ніяких змін характеристик оброблюваних матеріалів: відсутність сторонніх запахів, зміни кольору, фактури, жорсткості матеріалу.

Описана ситуація зумовлює необхідність розв'язання проблеми забезпечення вогнезахисту текстильних матеріалів без втрати ними функціональних властивостей і цінової доступності для широкого застосування. Враховуючи важливість і складність процесів забезпечення безпеки людей під час пожежі представляється актуальною проблема створення ефективних еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Текстильні матеріали відрізняються за складом, способом виготовлення, структурою й будовою волокон і ниток, а також щільністю і товщиною полотен, що впливає на вибір способу і засобів вогнезахисту.

Відомо кілька способів отримання волокон і текстильних матеріалів зі зниженою горючістю [2, 3]: використання високо термостійких волокнуотворювальних органічних полімерів; використання неорганічних волокон; модифікація волокнуотворювального полімеру на стадії його синтезу; модифікація волокна на стадії його формування шляхом використання стабілізаторів і сповільнювачів горіння; поверхнева або об'ємна обробка волокон, тканин або готових виробів з утворенням на їх поверхні важкорозчинних сполук.

Найбільш поширеним способом вогнезахисту є поверхнева обробка або просочення із застосуванням сповільнювачів горіння реакційного або адитивного типу. Засоби вогнезахисту для поверхневої або об'ємної обробки текстильних матеріалів поділяються на дві групи. До першої групи належать вогнезахисні водорозчинні сполуки, які знаходять застосування для обробки текстильних матеріалів (переважно целюлозних), які не потребують прання. До них відносять різні комбінації бури і борної кислоти, діамоній гідрофосфат та інші неорганічні сполуки [4], які ефективні за умов відсутності вологи, що значно звужують область їх використання: наприклад, їх неможливо використовувати для просочення захисних костюмів пожежних.

До другої групи належать вогнезахисні речовини, що утворюють на поверхні текстильного матеріалу нерозчинні сполуки, що забезпечують стійкість

вогнезахисного ефекту до багаторазового прання. До найбільш часто вживаних у даному випадку сполук відносяться фосфор, фосфорнітроген- і фосфоргалогенумісні сполуки [5]. Завдяки нанесенню таких покриттів знижується імовірність загоряння текстильних матеріалів від низькокалорійних джерел запалювання, наприклад, палаючих сірників або сигарет. У разі виникнення великих пожеж ці покриття обмежують поширення вогню по поверхні, знижують димоутворення. Але вживання таких сполук негативно впливає на екологічну обстановку у всьому світі: в технічній літературі є велика кількість наукових статей присвячених дослідженню негативного впливу залишків антипіренів, що виділилися після утилізації захищених вогнезахисними покриттями будівельних, полімерних та текстильних матеріалів на якість повітря води та ґрунту [6, 7].

Синергетичний ефект фосфору й нітрогену у вогнестійких добавках для целюлози, особливо бавовни, розглянуто у багатьох роботах. Наприклад, за відомостями [8] добре зарекомендували себе фосфорорганічні і нітрогенвмісні міцні покриття для бавовни на основі тетракіс(гідроксиметил) фосфонію і сечовини (наприклад, Proban®), або похідні N-метилолдиметилфосфонаміду (Pyrovatex®), вимагають відповідних молярних співвідношень N/P приблизно 2-2,5 і 1,5-2 для оптимальної ефективності дії, але вони негативно впливають на екологічну обстановку в світі.

Застосування золь-гель методу для уповільнення загоряння текстильних виробів було розпочато зовсім недавно [9]. Золь-гель процеси можуть призводити до утворення наночастинок діоксиду кремнію, що генеруються *in situ*, або покриттів з діоксиду кремнію безпосередньо на поліефірних, бавовняних тканинах та їх сумішах у разі використання різних прекурсорів  $\text{SiO}_2$  [10]. Однак у деяких працях опубліковані суперечливі дані щодо впливу золь-гель процесу на підвищення вогнестійкості тканин різної природи [11]. Встановлено [12], що високий вміст сполук фосфору (30–50 мас. %) збільшує виділення диму під дією полум'я, але зменшення цього вмісту до (5–15 мас. % по відношенню до тетраметоксисилану) значно поліпшує вогнестійкість бавовни за рахунок синергетичного ефекту.

Попередні дослідження показали доцільність використання кремнійорганічних прекурсорів технічного рівня чистоти (етилсилікатів) для отримання кремнеземистих покриттів. В роботах [13, 14] наведені теоретичні висновки, що одержані в результаті узагальнення великого обсягу експериментальних досліджень впливу складу та технології нанесення гібридних вогнезахисних покриттів системи етилсилікатний гель – діамоній гідрофосфат на бавовняні та сумішеві тканини, але не розглядалися питання синергетичної дії антипіренових композицій.

Таким чином, невирішеною частиною проблеми є розробка складу антипіренової композиції, яка б забезпечувала синергетичний ефект у разі її нанесення на поверхню гібридного кремнійорганічного покриття.

### 3. Мета та завдання дослідження

Метою роботи є дослідження впливу добавки сечовини (карбаміду) на змінення вогнезахисних властивостей гібридного покриття на основі етилсилікатного гелю та діамоній гідрофосфату.

Для досягнення поставленої мети потребували вирішення наступні завдання:

1. Дослідити вплив вмісту карбаміду на вогнезахисні властивості гібридних покриттів.



2. Оптимізувати склад антипіренових композицій для їх нанесення на поверхню гелевого гібридного покриття по текстильних матеріалах.

#### 4. Матеріали та методи дослідження вогнезахисних покриттів

Зразки бавовни просочували золем, який було одержано кислотно-основним гідролізометилсилікату-40. Просочені зразки сушили в сушильній шафі СНОЛ-3,5.3,5.3,5 - II за температур 60-80 °С. Після висушування отриманого покриття наносили розчини 20%-го діамоній гідрофосфату (далі по тексту – ДАГФ) і розчин сечовини (карбаміду) (далі по тексту – С) 5 і 10 %-ї концентрації. Після нанесення кожного типу антипірену зразки також сушили. Зразки піддавали вогневим випробуванням під дією кінетичного полум'я.

#### 5. Результати досліджень впливу вмісту карбаміду на вогнезахисні властивості гібридних покриттів

Під дією вогню просочені зразки бавовняної тканини не спалахували, а починали обуглюватися, тому визначали час початку обуглювання ( $\tau_{\text{по}}$ ), час початку руйнування зразків  $\tau_{\text{пр}}$  (тобто час, через який під дією полум'я утворювалася тріщина на зразках просоченої тканини), а також площу пошкодження тканини у відсотках від загальної площі тканини (S), яка перебувала в зоні дії вогню.

Час початку обуглювання зразків змінювався в інтервалі 6 – 9 с і практично не залежав від типу антипіренових добавок (табл. 1).

Табл. 1. Склади та властивості експериментальних кремнеземистих покриттів

№	Склад покриттів				$\tau_{\text{по}}, \text{с}$	$S_3, \%$	$S_{\text{гг}}, \%$	$\tau_{\text{пр}}, \text{с}$
	Золь	антипірени, мас %						
		20 %ДАГФ	10% С	5% С				
1	ЕТС-32	-	-	-	7	65,3	21,8	37
2		0,5	-	0,125	7	73,3	31,7	-
3		0,5	-	0,075	9	85,1	45,5	-
4		0,5	-	0,025	7	61,4	15,8	-
5		0,5	0,25	-	8	51,5	13,9	396
6		0,5	0,15	-	6-7	45,5	15,8	366
7		0,5	0,05	-	7	47,5	13,9	-
8		0,34	0,08	-	7	33,7	11,9	536
9		0,15	0,075	-	7	57,4	33,7	516
10		0,034	0,034	-	7	67,3	15,8	206

Додавання сечовини 5%-ї концентрації призводило до одержання нестабільних результатів: значення площі обуглювання, як загальної, так і глибокого пошкодження коливаються в широкому інтервалі ( $S_{\text{гг}}=15-46 \%$ ,  $S_3=61-85 \%$ ). При підвищенні концентрації сечовини до 10 % площа глибокого пошкодження знижувалася до 13–15 %, причому ушкодження були тим менше, чим нижче вміст сечовини відносно кількості ДАГФ.

Використання розчину карбаміду призводило до утворення білого нальоту на тканинах, товщина якого залежала від концентрації розчину та його кількості. Наліт легко знімається і обтрушується при механічному навантаженні тканини. На дотик відчувається жорсткість покриття, хоча еластичність тканини зберігається.

## 6. Результати оптимізації складів антипіренових композицій

Було виконано оптимізацію складу гібридного покриття стосовно його впливу на площу пошкодження (загального та глибокого) та час початку руйнування зразків. Для вмісту ДАГФ  $C_{\text{ДАГФ}}$  в якості основних нижнього і верхнього рівнів взяті значення  $C_{\text{ДАГФ down}}=0,1\%$  і  $C_{\text{ДАГФ up}}=0,5\%$ , через що центральним значенням вказаного фактора є  $C_{\text{ДАГФ m}}=0,3\%$ , а характерний масштаб зміни становить  $\Delta C_{\text{ДАГФ}}=0,2\%$ .

Для вмісту карбаміду  $C_{\text{карб}}$  в якості основних нижнього і верхнього рівнів взято значення  $C_{\text{карб down}}=0,05\%$  і  $C_{\text{карб up}}=0,25\%$ , через що центральним значенням зазначеного фактора є  $C_{\text{карб m}}=0,15\%$ , а характерний масштаб зміни становить  $\Delta C_{\text{карб}}=0,1\%$ .

Матриця результатів експерименту, проведеного за центральним композиційним уніформротабельним планом другого порядку, в якому цільовими функціями є відносні загальна площа пошкодження  $S_{\text{tot}}$ , %, площа глибокого пошкодження  $S_{\text{deep}}$ , %, та час початку руйнування  $\tau_{\text{пр}}$ , с, наведена в табл. 2.

Табл. 2. Матриця результатів експерименту

Номер досліджу	Фактори		Експериментальне значення цільових функцій		
	$C_{\text{ДАГФ}}$ , %	$C_{\text{карб}}$ , %	$S_{\text{tot}}$ , %	$S_{\text{deep}}$ , %	$\tau_{\text{пр}}$ , с
1	0,1	0,05	55,6	21,9	387
2	0,1	0,25	99,5	66,3	141
3	0,5	0,05	49,9	15,4	22
4	0,5	0,25	54,1	16,7	401
5	0,02	0,15	95,1	55,1	156
6	0,58	0,15	57,7	13,7	78
7	0,3	0,01	28,1	11,8	316
8	0,3	0,29	89,2	39,7	400
9	0,3	0,15	51,7	26,9	678
10	0,3	0,15	52,9	28,0	680
11	0,3	0,15	49,2	24,7	673
12	0,3	0,15	53,9	28,9	682
13	0,3	0,15	48,2	23,9	671

Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних із загальної площі пошкодження  $S_{\text{tot}}$  (табл. 2), рівняння регресії має вигляд:

$$S_{\text{tot}} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 \quad (1)$$

де  $b_0 = 51,18\%$ ;  $b_1 = -13,00\%$ ;  $b_2 = 16,83\%$ ;  $b_{12} = -9,91\%$ ;  $b_{11} = 11,93\%$ ;  $b_{22} = 3,04\%$ .

У залежності (1) є всі можливі (для поліномів другого ступеня) доданки. Вони є значущими за критерієм Стюдента за рівня значущості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (1) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5% показала, що рівняння є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями загальної площі руйнування становить  $\sigma_{S_{\text{tot}}} = 2,7\%$ . Поверхня, що відображає залежність (1), має мінімум, який знаходиться у точці з координатами  $x_{1\text{min}} = -1,873$ ,  $x_{2\text{min}} = -5,824$ , який відповідає від'ємним (тобто нереальним) значенням концентрацій  $C_{\text{ДАГФ min}} = -0,075\%$ ,  $C_{\text{карб min}} = -0,0432\%$ .

Залежність (1) можна представити у розмірному вигляді:

$$S_{\text{tot}} = B_0 + B_1 C_{\text{ДАНР}} + B_2 C_{\text{карб}} + B_{12} C_{\text{ДАНР}} C_{\text{карб}} + B_{11} C_{\text{ДАНР}}^2 + B_{22} C_{\text{карб}}^2, \quad (2)$$

де  $B_0 = 56,81 \%$ ;  $B_1 = -169,60$ ;  $B_2 = 225,74$ ;  $B_{12} = -495,24 \%^{-1}$ ;  $B_{11} = 298,18 \%^{-2}$ ;  $B_{22} = 303,81 \%^{-2}$ .

Цей результат також можна отримати, вирішивши рівняння  $\partial S_{\text{tot}} / \partial c_{\text{ДАНР}} = 0$  при  $C_{\text{карб}} = 0 \%$ . Тоді із залежності (2) випливає, що

$$C_{\text{ДАНР}} = \frac{-B_1}{2B_{11}} = \frac{169,6}{2 \cdot 298,18} \approx 0,28\%. \quad (3)$$

Проаналізуємо зміни відносної площі глибокого термічного пошкодження  $S_{\text{deep}}$ . Отримане у результаті розрахунків і статистичного аналізу, що проведені на основі даних площі глибокого пошкодження  $S_{\text{deep}}$  табл. 2, рівняння регресії має вигляд:

$$S_{\text{deep}} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2, \quad (4)$$

де  $b_0 = 26,24 \%$ ;  $b_1 = -14,31 \%$ ;  $b_2 = 10,65 \%$ ;  $b_{12} = -10,79 \%$ ;  $b_{11} = 3,99 \%$ .

У формулі (4) відсутній доданок з коефіцієнтом  $b_{22}$ , який відображає квадратичну залежність від другого фактора. За критерієм Стьюдента цей доданок є незначущою величиною за рівня значущості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (4) з використанням критерію Фішера за рівня значущості 5% показала, що рівняння (4) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями площі глибокого руйнування становить  $\sigma_{S_{\text{deep}}} = 2,2 \%$ . Поверхня, що відображає залежність (4), є «сідлом», центральна точка якого має безрозмірні координати:

$$x_{1,\text{st}} = \frac{-b_2}{b_{12}} = 0,987 \quad x_{2,\text{st}} = \frac{b_1 \cdot b_{12} - 2 \cdot b_2 b_{11}}{-b_{12}^2} = -0,596.$$

Цій точці відповідає значення вмісту  $C_{\text{ДАНР st}} = -0,5 \%$ ,  $C_{\text{карб st}} = -0,09 \%$ . При цьому відповідне значення площі глибокого пошкодження становить  $S_{\text{deep st}} = 16,0 \%$  (рис. 1).

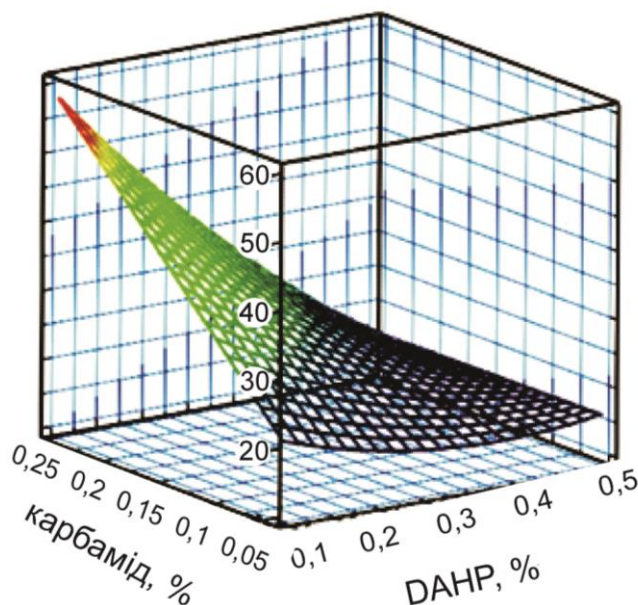


Рис. 1. Залежність відносної площі термічного глибокого пошкодження  $S_{\text{deep}}$ , %, від вмісту ДАГФ та карбаміду у розмірних координатах

Залежність (4) можна представити у розмірному вигляді:

$$S_{\text{deep}} = B_0 + B_1 C_{\text{ДАНР}} + B_2 C_{\text{карб}} + B_{12} C_{\text{ДАНР}} C_{\text{карб}} + B_{11} C_{\text{ДАНР}}^2, \quad (5)$$

де  $B_0 = 16,45 \%$ ;  $B_1 = -50,55$ ;  $B_2 = 268,32$ ;  $B_{12} = -539,44 \%^{-1}$ ;  $B_{11} = 99,82 \%^{-2}$ .

Орієнтуючись виключно на мінімізацію площі глибокого пошкодження добавки сечовини потрібно вносити у кількості  $0,02 \%$ . Мінімуму площі пошкодження відповідає значення  $C_{\text{ДАНР}} = 0,3 \%$ . Цей результат також можна отримати, вирішивши рівняння  $\partial S_{\text{deep}} / \partial C_{\text{ДАНР}} = 0$  при  $C_{\text{карб}} = 0 \%$ . Тоді із залежності (5) випливає, що:

$$C_{\text{ДАНР}} = \frac{-B_1}{2B_{11}} = \frac{50,55}{2 \cdot 99,82} \approx 0,25\%. \quad (6)$$

Отримане у результаті розрахунків, проведених на основі даних часу початку руйнування  $\tau_{\text{пр}}$  таблиці 2, рівняння регресії має вигляд:

$$\tau = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2, \quad (7)$$

де  $b_0 = 676,74 \text{ с}$ ;  $b_1 = -26,85 \text{ с}$ ;  $b_2 = 31,50 \text{ с}$ ;  $b_{12} = 156,27 \text{ с}$ ;  $b_{11} = -279,63 \text{ с}$ ;  $b_{22} = -159,54 \text{ с}$ .

У залежності (7) є всі можливі (для поліномів другого ступеня) доданки, які є значущими за критерієм Стюдента за рівня значущості  $5 \%$ . Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (7) з використанням критерію Фішера за рівня значущості  $5 \%$  показала, що рівняння (7) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями загальної площі руйнування становить  $\sigma_{\text{тпш}} = 5,1 \%$ .

Поверхня, що відображає залежність (7), має максимум, який знаходиться у точці з координатами  $x_{1\text{max}} = -0,024$ ,  $x_{2\text{max}} = 0,087$ , що відповідає значенням вмісту  $C_{\text{ДАНР}} \text{max} = 0,295 \%$ ,  $C_{\text{карб}} \text{max} = 0,159 \%$ . Розрахункове максимальне значення часу початку руйнування тканини дорівнює  $\tau_{\text{прmax}} = 678 \text{ с}$ .

Залежність (7) можна представити у розмірному вигляді:

$$\tau = B_0 + B_1 C_{\text{ДАНР}} + B_2 C_{\text{карб}} + B_{12} C_{\text{ДАНР}} C_{\text{карб}} + B_{11} C_{\text{ДАНР}}^2 + B_{22} C_{\text{карб}}^2, \quad (8)$$

де  $B_0 = 33,25 \text{ с}$ ;  $B_1 = 2,888 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-1}$ ;  $B_2 = 2,757 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-1}$ ;  $B_{12} = 7,814 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-2}$ ;  $B_{11} = -6,991 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-2}$ ;  $B_{22} = -1,595 \cdot 10^3 \text{ с} \cdot \%^{-2}$ .

Вигляд графіка залежності (8) показано на рис. 2.

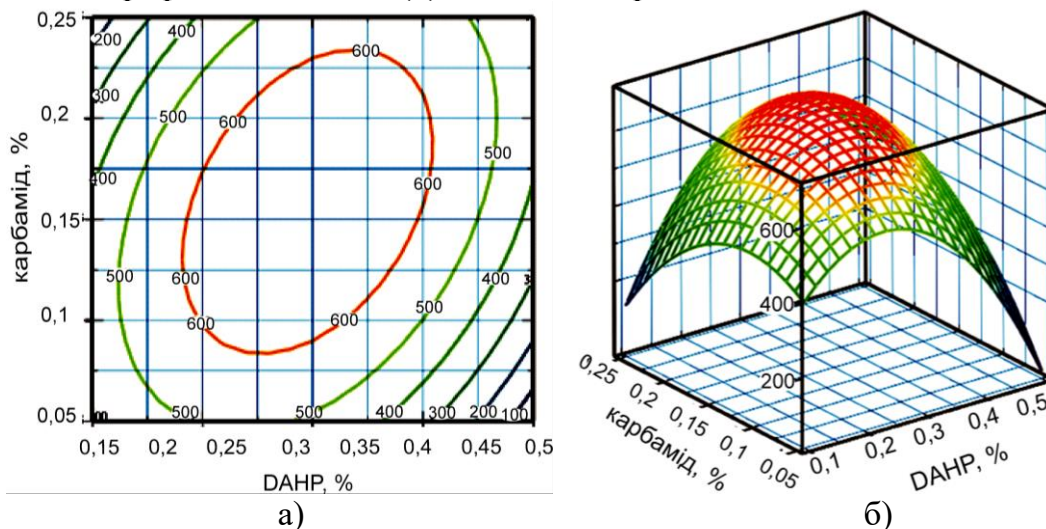


Рис. 2. Графік залежності часу початку руйнування тканини від вмісту ДАГФ та карбаміду у розмірних координатах: а) просторовий вигляд; б) контурний вигляд

У випадку орієнтації виключно на час початку руйнування максимальне його значення досягається за вмістом  $C_{\text{ДАГФ max}} = 0,30\%$ ,  $C_{\text{карб max}} = 0,16\%$ . Цей результат впливає із розв'язання системи рівнянь побудованої на залежності (8):

$$\frac{\partial \tau}{\partial C_{\text{ДАГФ}}} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial \tau}{\partial C_{\text{карб}}} = 0$$

## 7. Обговорення результатів оптимізації складів антипіренової композиції

Нанесення на покриття додатково розчинів антипіренів ДАГФ і карбаміду призводило до збільшення часу початку руйнування тканин майже в 12 разів (табл. 1). Після випробувань захисне покриття залишається на тканині, зберігаючи суцільність захисного шару. Саме тому, на наш погляд, спалахування тканини і не відбувається.

З табл. 1 видно, що деяке зниження вмісту сечовини відносно кількості використаного ДАГФ підвищує вогнезахисні властивості покриття.

Приймаючи до уваги, що на гелеве покриття першим закріплюється діамоній гідрофосфат і тільки після цього наноситься карбамід, можна припустити, що кількість сечовини, можливо, залежить, від кількості функціональних груп на поверхні ДАГФ, на яких може приєднатися карбамід, тобто, від кількості «посадкових місць». Дійсно, залишкова кількість карбаміду, не закріплена на поверхні покриття, може створювати наліт, який легко обтрушується. Судячи з одержаних результатів можна припустити, що карбамід діє як звичайна добавка-модифікатор, яка у малих кількостях покращує властивості покриття, а у великих – різко їх погіршує.

Оптимізація складу антипіренової композиції за часом початку руйнування просоченої тканини під дією полум'я показала наявність достатньо широкої області оптимуму, в якій час стійкості просоченої тканини до дії вогню перевищує 600с з максимумом при 678с. Приймаючи до уваги результати, одержані для площі глибокого пошкодження, можна обмежити зону оптимуму до значень вмісту сечовини менше 0,1% при вмісті ДАГФ 0,3%.

Не зважаючи на те, що такі значення суттєво звужують область високих значень стійкості просоченої тканини до дії вогню, використання саме такого складу антипіренової композиції дає змогу значно знизити площу глибокого пошкодження тканини від дії полум'я та мінімізувати наліт.

Розроблений склад гелевого гібридного покриття можна використовувати для просочення нош рятувальних, які розроблені для порятунку поранених з багатоповерхівок під час пожежі: просочена тканина не спалахує навіть при тривалій дії вогню, не втрачає еластичності, не руйнується протягом 10 хв.

Достатньо широка область оптимуму забезпечує «технологічність» складу покриття: надійну повторюваність вогнезахисних та експлуатаційних властивостей просочених текстильних матеріалів.

## 8. Висновки

1. Досліджено вплив вмісту карбаміду на вогнезахисні властивості гібридних покриттів на основі гелів етилсилікату. Встановлено, що малі добавки 20%-го розчину ДАГФ та 10%-го розчину карбаміду підвищують стійкість текстильного матеріалу до дії кінетичного полум'я майже в 12 разів. Показано, що після довготривалого теплового навантаження (протягом 10 хв) просочені тканини не втрачають еластичності. Остаточного горіння та тління не спостерігається. Завдяки

тому, що незначне руйнування тканин починається тільки через 10 хв дії кінетичного полум'я, одержані результати надали змогу запропонувати гібридні кремнеземисті покриття для вогнезахисту нош рятувних, які розроблені для порятунку поранених з багатоповерхівок під час пожежі.

2. Виконана оптимізація складу антипіренової композиції за часом початку руйнування просоченої тканини під дією полум'я показала наявність достатньо широкої області оптимуму, в якій час стійкості просоченої тканини до дії вогню перевищує 600 с з максимумом при 678 с. Встановлено, що вміст менше 0,1% сечовини 10%-ї концентрації та 0,3% ДАГФ 20%-ї концентрації забезпечують отримання області оптимуму відносно площі глибокого пошкодження та часу початку руйнування просоченої тканини під дією полум'я. Не зважаючи на те, що такі значення суттєво звужують область високих значень стійкості просоченої тканини до дії вогню, використання саме такого складу антипіренової композиції дає змогу значно знизити площу глибокого пошкодження тканини від дії полум'я та мінімізувати наліт. Розроблений склад запропоновано для обробки рятувних ношів.

### Література

1. Климаць Р. В., Одинець А. В., Матвійчук Д. Я., Несенюк Л. П. Результати аналізу основних показників статистики пожеж в Україні по відношенню до часу прибуття першого підрозділу пожежної охорони. Цивільний захист та пожежна безпека. 2019. №1(7). С. 76–84. doi: 10.33269/nvcz.2019.1.76-84

2. Nehra S., Hanumansetty S., Edgar A., Rear A. O., Dahiya J. B. Enhancement in flame retardancy of cotton fabric by using surfactant-aided polymerization. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. 109. P. 137–146. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.002

3. Kozłowski R. M., Muzyczek M. Improving the flame retardancy of natural fibres. *Handbook of Natural Fibres*. 2012. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. P. 30–62. doi: 10.1533/9780857095510.1.30

4. Yang C. Q. Flame resistant cotton. *Handbook of Fire Resistant Textiles*. 2013. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. P. 177–220. doi: 10.1533/9780857098931.2.177

5. Horrocks A. R. Technical fibres for heat and flame protection. *Handbook of Technical Textiles. Technical Textile Applications*. 2016. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. V. 2. P. 237–270. doi: 10.1016/B978-1-78242-465-9.00008-2

6. Wuqun T., Zhiguang Z., Li S., Bin Z. Determination of dechlorane flame retardants in soil and fish at Guiyu, an electronic waste recycling site in south China. *Environmental Pollution*. 2015. 206. P. 361–368. doi: 10.1016/j.envpol.2015.07.043

7. Law R. J. Brominated flame retardants in foods. *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods*. 2013. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. P. 261–278. doi: 10.1533/9780857098917.2.261

8. Alongi J., Malucelli G. Cotton fabrics treated with novel oxidic phases acting as effective smoke suppressants. *Carbohydrate Polymers* 2012. 90(1). P. 251–260. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.032

9. Horrocks A. R. High performance textiles for heat and fire protection. *High Performance Textiles and their Applications*. 2014. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. P. 144–175. doi: 10.1533/9780857099075.144

10. Brancatelli G., Colleoni C., Massafra M. R., Rosace G. Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behaviour of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96(4). P. 483–490. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.013

11. Tata J., Alongi J., Carosio F., Frache A. Optimization of the procedure to burn textile fabrics by cone calorimeter: part I. Combustion behavior of polyester. *Fire and Materials*. 2011. V. 35. P. 397–409. doi: 10.1002/fam.1061
12. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Cotton fabrics treated with hybrid organic–inorganic coatings obtained through dual–cure processes. *Cellulose*. 2011. V. 18. P. 1335–1348. doi: 10.1007/s10570-011-9564-5
13. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotaryova O., Saveliev D., Emen F. M. Investigation of Gas Formation Processes in Cotton Fabrics Impregnated with Binary Compositions of Ethyl Silicate – Flame Retardant System. *Materials Science Forum*. 2021. V. 1038. P. 460–467. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.460
14. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotaryova O., Bezuglov O., Emen F. M. The Use of Sol-Gel Method for Obtaining Fire-Resistant Elastic Coatings on Cotton Fabrics. *Materials Science Forum*. 2021. V. 1038. P. 468–479. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.468

*O. Skorodumova, DSc, Professor, Professor of the Department*  
*O. Tarakhno, DSc, Associate Professor, Head of Department*  
*A. Sharshanov, DSc, Associate Professor, Lecturer of the Department*  
*O. Chebotareva, Adjunct*  
*Yu. Gapon, PhD, Lecturer of the Department*  
*K. Bajanova, Cadet*  
*National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF FLAME RETARDANTS ON THE PROPERTIES OF FIRE-RETARDANT COATINGS ON TEXTILE MATERIALS

The paper considers the influence of the composition of the flame retardant composition on the change of fire-retardant properties of textile materials. Experimental samples of cotton fabric were impregnated with sol of ethyl silicate-40 obtained under conditions of acid-base hydrolysis. A solution of diammonium hydrogen phosphate was sprayed on the dried surface of the gel coating and dried again. The influence of the composition of the hybrid composition of the system of ethyl silicate gel - flame retardants on the fire-retardant properties of impregnated textile materials was studied, namely the time of onset of fabric charring, the area of damage to the reverse side of the fabric after the action of the kinetic flame for 8 s, as well as the time of onset of tissue destruction, which was determined at the time of the crack on the sample. It is shown that additional fixation on the surface of the hybrid coating of the ethyl silicate gel - diammonium hydrogen phosphate-urea system further increases the fire-retardant properties of the coating, but only under conditions of using small amounts of urea. It was found that urea acts as a conventional additive-modifier. It improves the properties of the coating in small quantities, and sharply worsens them if it used in large one. In connection with the composition of the hybrid coating was optimized for its effect on the area of damage (total and deep) and the time of onset of destruction of the samples, ie the time during which the crack formed on the fabric under the action of the flame. Small additions of 20% diammonium hydrogen phosphate solution and 10% urea solution increase the resistance of the textile material to the action of the kinetic flame by almost 12 times. It is shown that after long-term heat load (for 10 minutes) impregnated fabrics do not lose elasticity. Final burning and decay is not observed. Due to the fact that minor tissue destruction begins only after 10 minutes of action of the kinetic flame, the results made it possible to offer hybrid siliceous coatings for fire protection of rescue stretchers, which are designed to rescue the wounded from high-rise buildings during a fire.

**Keywords:** fire retardant coatings, hybrid gels, fire retardants, diammonium hydrogenphosphate, carbamide

### References

1. Klimas', R. V., Odinec', A. V., Matviichuk, D. Ya., Nesenyuk, L. P. (2019). Rezultati analizu osnovnih pokaznikiv statistiki pojey v Ukraïni po vidnoshennyu do chasu pributtya pershogo pidrozdilu pojeynoï ohoroni. *Civil'nii zahist ta pojeyna bezpeka*, 1(7), 76–84. doi: 10.33269/nvcz.2019.1.76-84

2. Nehra, S., Hanumansetty, S., Edgar, A., Rear, A.O., Dahiya, J.B. (2014). Enhancement in flame retardancy of cotton fabric by using surfactant-aided polymerization. *Polymer Degradation and Stability*, 109, 137–146. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.002
3. Kozłowski, R. M., Muzyczek, M. (2012). Improving the flame retardancy of natural fibres. In *Handbook of Natural Fibres Processing and Applications*. Woodhead Publishing Series in Textiles, 30–62. doi: 10.1533/9780857095510.1.30
4. Yang, C. Q. (2013). Flame resistant cotton. In A. R. Horrocks (Ed). *Handbook of Fire Resistant Textiles*. Woodhead Publishing Series in Textiles, 177–220. doi: 10.1533/9780857098931.2.177
5. Horrocks, A. R. (Ed.). (2016). Technical fibres for heat and flame protection. In *Handbook of Technical Textiles (2-nd Edition)*. Woodhead Publishing Series in Textiles, 237–270. doi: 10.1016/B978-1-78242-465-9.00008-2
6. Tao, W., Zhou, Z., Shen, L., Bin, Z. (2015). Determination of dechlorane flame retardants in soil and fish at Guiyu, an electronic waste recycling site in south China. *Environmental Pollution*, 206, 361–368. doi: 10.1016/j.envpol.2015.07.043
7. Law, R. J. (2013). Brominated flame retardants in foods. In *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods*. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 261–278. doi: 10.1533/9780857098917.2.261
8. Alongi, J., Malucelli, G., (2012). Cotton fabrics treated with novel oxidic phases acting as effective smoke suppressants. *Carbohydrate Polymers*, 90, 251–260. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.032
9. Horrocks, A. R. (2014). High performance textiles for heat and fire protection. In C. A. Lawrence (Ed.) *High Performance Textiles and their Applications*. Woodhead Publishing Series in Textiles, 144–175. doi: 10.1533/9780857099075.144
10. Brancatelli, G., Colleoni, C., Massafra, M. R., Rosace, G. (2011). Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behaviour of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability* 96(4), 483–490. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.013
11. Tata, J., Alongi, J., Carosio, F., Frache, A. (2011). Optimization of the procedure to burn textile fabrics by cone calorimeter: part I. Combustion behavior of polyester. *Fire and Materials*, 35, 397–409. doi: 10.1002/fam.1061
12. Alongi, J., Ciobanu, M., Malucelli, G. (2011). Cotton fabrics treated with hybrid organic-inorganic coatings obtained through dual-cure processes. *Cellulose* 18, 1335–1348. doi: 10.1007/s10570-011-9564-5
13. Skorodumova, O., Tarakhno, O., Chebotaryova, O., Saveliev, D., Emen, F. M. (2021). Investigation of Gas Formation Processes in Cotton Fabrics Impregnated with Binary Compositions of Ethyl Silicate – Flame Retardant System. *Materials Science Forum*, 1038, 460–467. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.460
14. Skorodumova, O., Tarakhno, O., Chebotaryova O., Bezuglov, O., Emen F. M. (2021). The Use of Sol-Gel Method for Obtaining Fire-Resistant Elastic Coatings on Cotton Fabrics. *Materials Science Forum Submitted*, 1038, 468–479. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.468

Надійшла до редколегії: 11.10.2021

Прийнята до друку: 17.11.2021