

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 золем етилсилікату-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 волокноутворювальних органічних полімерів; використання неорганічних волокон; модифікація волокноутворювального полімеру на стадії його синтезу; модифікація волокна на стадії його формування шляхом використання стабілізаторів і сповільнювачів горіння; 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-метилолдиметилфосфонамід (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 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 - И1 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_{tot} , %, площа глибокого пошкодження S_{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_{tot} , %	S_{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_{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_{deep} . Отримане у результаті розрахунків і статистичного аналізу, що проведені на основі даних площі глибокого пошкодження S_{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).

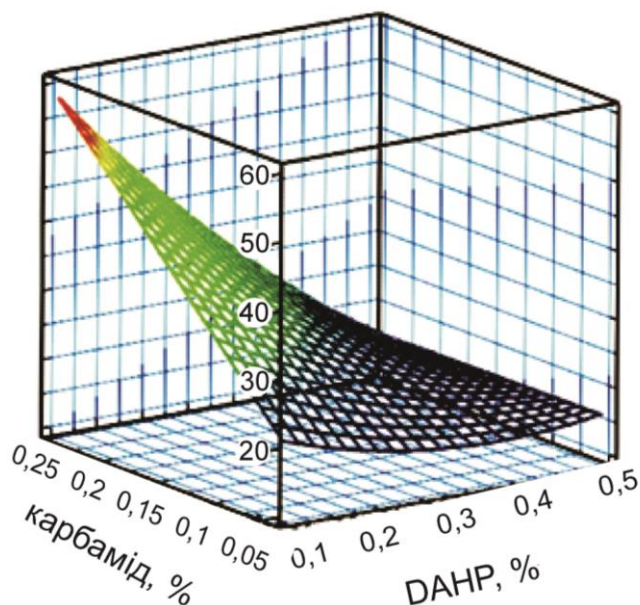


Рис. 1. Залежність відносної площі термічного глибокого пошкодження S_{deep} , %, від вмісту ДАГФ та карбаміду у розмірних координатах

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 Стьюдента 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.

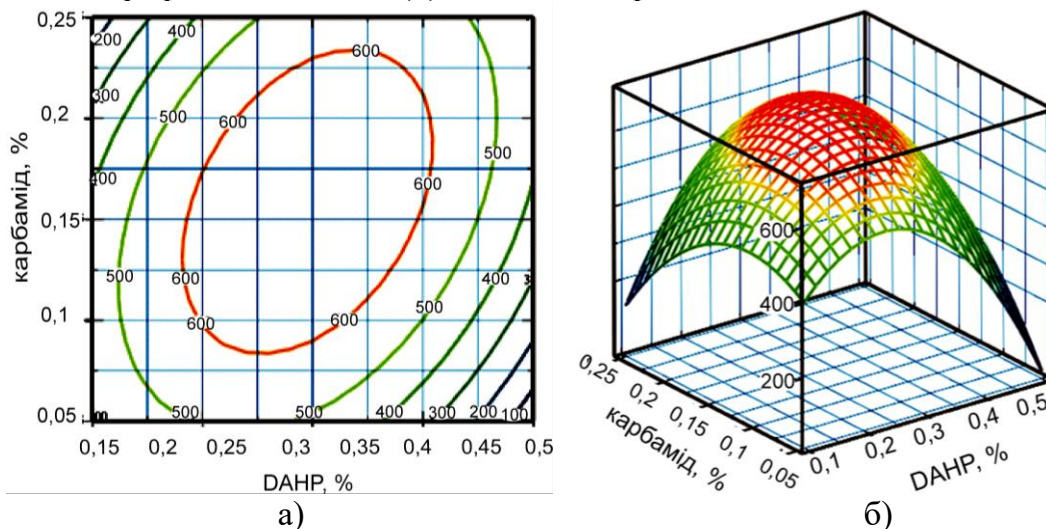


Рис. 2. Графік залежності часу початку руйнування тканини від вмісту ДАГФ та карбаміду у розмірних координатах: а) просторовий вигляд; б) контурний вигляд

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