

Державна служба України з надзвичайних ситуацій
Національний університет цивільного захисту України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Чеботарьова Олена Миколаївна

УДК 614.8

ДИСЕРТАЦІЯ
ВОГНЕСТІЙКІ ПОКРИТТЯ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ НА
ОСНОВІ ГІБРИДНИХ ГЕЛІВ SiO₂

261 - пожежна безпека

26 – цивільна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Олена Чеботарьова

Науковий керівник: **Скородумова Ольга Борисівна,**

доктор технічних наук, професор, професор кафедри
спеціальної хімії та хімічної технології

Національного університету цивільного захисту
України

Харків – 2023

АНОТАЦІЯ

Чеботарьова О.М. **Вогнестійкі покриття по текстильних матеріалах на основі гібридних гелів SiO_2** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 261 – «Пожежна безпека». – Національний університет цивільного захисту України, Харків, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання у галузі пожежної безпеки – підвищення пожежної безпеки текстильних матеріалів шляхом розробки ефективної та простої технології одержання вогнезахисних кремнеземистих покриттів з використанням безпечних і доступних антипіренів.

У **вступі** подано загальну характеристику дисертаційної роботи. Обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету та основні завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами. Наведено дані про особистий внесок здобувача, апробацію роботи та публікації.

У **першому розділі «СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕСТІЙКОСТІ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»** проаналізовано сучасні наукові джерела, в яких розглянуто шляхи підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів. Виявлено, що найбільш перспективними є золь-гель метод одержання та подальша пошарова збірка вогнезахисних шарів на поверхні текстильного матеріалу. Проаналізовано інформацію щодо використання антипіренів для підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів та встановлені найбільш перспективні склади антипіренів в тому числі і з точки зору екологічності.

У **другому розділі «РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОДЕРЖАННЯ СТІЙКИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЗОЛІВ**

SiO₂ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА» за допомогою термографічного аналізу виконано обґрунтування вибору прекурсору SiO₂ у вигляді кремнекислоти одержаної з рідкого скла. Вивчено вплив типу кислоти на процес утворення стійкого золю SiO₂, що показало перспективність використання оцтової кислоти, яка в процесі обмінної реакції з силікатом натрію утворює ацетатний буферний розчин, який дозволяє підтримувати кислотність середовища в інтервалі рН 5–5,5, стабілізує золь і запобігає коагуляції. На основі досліджень реологічних характеристик експериментальних золів показано, що використання золів 10–12 %-ї концентрації забезпечує стійкість просочувальних композицій протягом 1 години. Розроблено методику одержання експериментальних просочувальних композицій, наведено основні матеріали та методи досліджень, які використані в роботі.

У **третьому розділі «РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДІВ ВОГНЕСТІЙКИХ ЕЛАСТИЧНИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ»** наведено дослідження щодо можливості використання гібридних кремнеземистих покриттів для вогнезахисту текстильних матеріалів. Встановлено технологічні особливості одержання кремнеземистих вогнезахисних покриттів на основі рідкого скла, показано ефективність золів малої концентрації для підвищення вогнезахисних властивостей просочених тканин різного хімічного складу. Визначено ефективність комбінованої дії антипіренів карбаміду та діамоній гідрофосфату (ДАГФ) для підвищення вогнезахисних властивостей просочених зразків тканини. Встановлена наявність двох інтервалів концентрацій золів SiO₂, в яких вогнезахисні властивості покриттів мають максимальні значення, а для уточнення і оптимізації складів композиції необхідні додаткові дослідження. Досліджено водостійкість розроблених складів вогнезахисних композицій. Показано, що під дією води відбувається часткова гідратація поверхні кремнеземистого покриття без руйнації та втрачання експлуатаційних властивостей. При цьому наявність

шару адсорбованих молекул води на поверхні покриття сприяє додатковому підвищенню вогнезахисних властивостей зразків. Показано, що ступінь однорідності золю SiO_2 підвищує стійкість до гідролізу гелевих покриттів. Переважний вплив мають золі SiO_2 низької концентрації (6–16 %), які характеризуються високою текучістю і мають тривалий термін живучості. Встановлено, що навіть довготривала дія води забезпечує підвищення вогнезахисних властивостей просочених зразків у порівнянні з не просоченими зразками тканини. Встановлено, що поверхневий шар антипіренів запобігає остаточному горінню та тлінню зразків після видалення джерела вогню, але практично не впливає на інші показники вогнезахисних властивостей.

В четвертому розділі «ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЗАХИСНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ» наведено оптимізацію складів розроблених вогнезахисних композицій в системі «концентрація золю SiO_2 – ДАГФ – карбамід». Встановлено, що щільність та товщина тканини визначає вибір концентрації золю SiO_2 , адже, чим тонша тканина, тим менш концентрований золь SiO_2 необхідно використовувати. Сумішеві тканини, які складаються з волокон різного хімічного складу, потребують застосування більш концентрованих золів SiO_2 . Встановлено, що найменшу площу пошкодження тканини від дії вогню можна досягти використовуючи співвідношення антипіренів в двох концентраційних областях: якщо використовуються розбавлені розчини ДАГФ (9–10 %), потрібно додавати карбаміду (0–0,5 %); у разі використання концентрованого розчину ДАГФ (18–20 %) концентрація розчину карбаміду підвищується до 8–10 %. При цьому встановлено, що ця закономірність зберігається і для тонких, і для об'ємних тканин. Показано, що наявність двох зон, в яких площа пошкодження тканини після вогневих випробувань найменша, дозволяє підвищити надійність технології нанесення захисних покриттів, а також обирати відповідний метод

нанесення антипіренів: корегувати в залежності від типу тканини не тільки концентрацію золю SiO_2 , а й змінювати співвідношення кількості антипіренів, не залишаючи зону оптимуму, використовуючи метод розпилення або просочення. Розроблено технологічну схему виготовлення просочувальної композиції на основі оптимального складу. Наведено особливості контролю стадій виготовлення композиції.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. *Вперше розроблено технологічні особливості одержання вогнезахисних стійких золів SiO_2 за рахунок утворення буферного розчину під час перебігу хімічної обмінної реакції силікату натрію з оцтовою кислотою, що дозволило стабілізувати продукт реакції – золь кремнекислоти та підвищити вогнезахисну дію розроблених композицій низької концентрації на його основі (4–8 % SiO_2).*

2. *Вперше розроблено та оптимізовано склад вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах в системі золь SiO_2 – діамоній гідрофосфат – карбамід за рахунок утворення ковалентних зв'язків покриття з поверхнею волокон ниток тканини, який відрізняється тим, що під дією води відбувається додаткове зміцнення покриття, що дозволяє підвищити вогнезахисні та експлуатаційні властивості.*

3. *Подальшого розвитку отримали методи нанесення вогнезахисних покриттів, які за рахунок наявності двох зон оптимуму у співвідношенні концентрацій антипіренів дозволяють в залежності від хімічного складу та щільності тканини змінювати не тільки концентрацію золю SiO_2 , але й співвідношення антипіренів, що дозволяє обробляти тканини різного призначення.*

Практичне значення одержаних результатів:

Розроблено просту та дешеву технологію отримання кремнеземистих вогнезахисних покриттів на основі рідкого скла для коттонвмісних текстильних матеріалів різного типу, щільності та товщини. Показано, що в інтервалі концентрацій золів SiO_2 (4–16 %) можливо отримувати

стабільні золі кремнекислоти, які утворюють покриття на поверхні кожного волоконця ниток тканини, запобігаючи доступу кисню під час дії вогню. Просочені оббивні тканини стійкі до дії джерел запалювання низької потужності (сірники, сигарети), а також не загоряються у разі контакту з полум'ям, що зменшить пожежну небезпеку в місцях великого скупчення людей. За рахунок надійного захисту від доступу кисню під час дії полум'я тканини піддаються піролізу, не порушуючи цілісності покриття, тому після дії полум'я зберігається еластичність покриття.

Розроблені вогнезахисні покриття можна наносити на захисні костюми для підвищення безпеки роботи пожежних, а також для подовження експлуатаційного строку протипожежного полотна.

Результати дисертаційної роботи (а саме експериментальний зразок протипожежного полотна ПП-2 розміром 1,5x2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 420 с) впроваджено у комплектацію пожежно-рятувального автомобіля в якості первинного засобу пожежогасіння в підрозділах ДСНС у Закарпатській області (акт впровадження від 14.06.2023 р).

Склад, технологічний регламент одержання розроблених вогнезахисних кремнеземистих покриттів та лабораторна установка для проведення вогневих випробувань вогнезахисних покриттів впроваджено у навчальному процесі Національного університету цивільного захисту України при вивченні дисципліни «Технологія вогнестійких захисних покриттів» освітньо-професійної програми «Радіаційний та хімічний захист» для підготовки здобувачів вищої освіти за другим (магістерським) рівнем вищої освіти в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (акт впровадження від 23.05.2023 р).

Ключові слова: гібридні гелі SiO_2 , золь-гель метод, пошарова збірка, вогнезахисні покриття, текстильні матеріали, вогнестійкість, рідке скло.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Тополь М. Є. Технологічні особливості одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO_2 – антипірени. Проблеми пожежної безпеки. Збірник наукових праць. Харків, 2019. Вип. 46 С. 179–186. (Включено до міжнародних наукометричних баз Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index – ResearchBib)

<https://nuczu.edu.ua/images/topmenu/science/zbirky-naukovykh-prats-ppb/ppb46/Skorodumova.pdf>

Здобувачу особисто належить аналіз експериментальних досліджень впливу концентрації антипірену на вогнестійкість, час остаточного горіння та тління просочених золем SiO_2 зразків тканини, обґрунтовано вибір раціонального нанесення бінарних композицій на текстильні матеріали.

2. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Скрипник М. С. Використання кремнійорганічної сировини технічного рівня чистоти для одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO_2 – антипірени. Проблеми пожежної безпеки. Збірник наукових праць. Харків, 2020. Вип. 47. С. 112–119. (Включено до міжнародних наукометричних баз Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index – ResearchBib)

<https://nuczu.edu.ua/images/topmenu/science/zbirky-naukovykh-prats-ppb/ppb47/17.pdf>

Здобувачу особисто належить узагальнення результатів експериментальних досліджень щодо впливу типу кремнійорганічної речовини на текучість просочувальних композицій.

3. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Атаманенко М. О., Переверзева О. М., Волощук А. Д. Одержання еластичних вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах на основі розчинів рідкого скла. Проблеми пожежної безпеки. Збірник наукових праць. Харків, 2020. Вып. 48 С. 172-179. (Включено до міжнародних наукометричних баз Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index – ResearchBib). <https://nuczu.edu.ua/images/topmenu/science/zbirky-naukovykh-prats-ppb/ppb48/24.pdf>

Здобувачу особисто належить обґрунтування методу одержання стійких золів SiO_2 на основі рідкого скла та оцтової кислоти.

4. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Шаршанов А. Я., **Чеботарьова О. М.**, Гапон Ю. К., Бажанова К. В. Дослідження впливу антипіренів на властивості вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах. Проблеми надзвичайних ситуацій. Харків, 2021. №2(34). С.244-254.

<https://doi.org/10.52363/2524-0226-2021-34-18>

Здобувачу особисто належить побудова матриці планування експерименту з оптимізації вмісту антипіренів в складі просочувальної композиції для текстильних матеріалів.

5. Skorodumova O., Tarakhno O., **Chebotareva O.**, Bajanova K.. Silicon protective coatings for textile materials based on liquid glass. Проблеми надзвичайних ситуацій. Харків, 2022. №1(35). С.109-119.

<https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-35-8>

Здобувачу особисто належить дослідження реологічних властивостей просочувальних композицій на основі золів SiO_2 в залежності від вмісту етанолу та узагальнення результатів вогневих випробувань.

6. Skorodumova O., Tarakhno O., **Chebotareva O.**, Harbuz S., Radchenko H. Study of water resistance of silica protective coatings based on liquid glass. Проблеми надзвичайних ситуацій. Харків, 2022. № 2(36). С.185-194. <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-36-15>

Здобувачу особисто належить розробка методики визначення водостійкості кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах та проведення вогневих випробувань експериментальних зразків.

7. Skorodumova O., **Chebotareva O.**, Sharshanov A., Chernukha A.. Selection of precursors of safe silica-based fireproof coatings for textile materials. Проблеми надзвичайних ситуацій. Харків, 2023. № 1(37). С.192-202. <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2023-37-14>

Здобувачу особисто належить обґрунтування вибору кремнеземистого прекурсорю для одержання стійких золи SiO_2 на основі результатів диференційно-термічного аналізу.

Статті у наукових журналах країн Євросоюзу, що входить до бази даних Scopus:

8. Skorodumova O., Tarakhno O., **Chebotaryova O.**, Hapon Y., & Emen, F. M. (2020). Formation of Fire Retardant Properties in Elastic Silica Coatings for Textile Materials. Materials Science Forum, 1006, 25–31. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1006.25>

Здобувачу особисто належить формулюванню висновку щодо впливу ступеню гомогенності золю SiO_2 на еластичність кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах.

9. 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. In Materials Science Forum (Vol. 1038, pp. 468–479). Trans Tech Publications, Ltd.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1038.468>

Здобувачу особисто належить узагальнення результатів дослідження впливу вмісту антипірену – діамоній гідрофосфату на вогнезахисні властивості просочених текстильних матеріалів

10. Skorodumova O., Tarakhno O., & **Chebotaryova O.** (2022). Improving the Fire-Retardant Properties of Cotton-Containing Textile Materials Through the Use of Organo-Inorganic SiO₂ Sols. In Key Engineering Materials (Vol. 927, pp. 63–68). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/p-jbv49r>

Здобувачу особисто належить узагальнення дослідження впливу концентрації золю SiO₂ на реологічні властивості композицій на основі рідкого скла.

11. Skorodumova O., Sharshanov A., **Chebotaryova O.**, Kurepin V., & Sotiriadis, K. (2023). Fire-Resistant Coatings, Obtained by Layer-by-Layer Assembly, in the System of Silicic Acid Gel – Diammonium Hydrogen Phosphate – Urea. In Key Engineering Materials (Vol. 954, pp. 157–165). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/p-s5rvla>

Здобувачу особисто належить узагальнення результатів оптимізації складів вогнезахисних композицій в системі золь SiO₂ – діамоній гідро фосфат - карбамід

Патенти:

12. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Тополь М. Э., Виноградов С. Ф., Калиновський А. Я. Захисний одяг пожежного: патент на корисну модель UA 146169 Україна: МПК А41D 13/00, А41D 13/005, А41D 13/01, А41D 13/02 № и 2020 06148; заявл. 22.09.2020; опубл. 20.01.2021, Бюл. №3.

Тези доповідей, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Гапон Ю. К. Формування вогнезахисних властивостей в кремнеземистих покриттях по текстильних матеріалах. Матеріали міжнародної науково-

практичної конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій». Харків, 2020. С. 303–305.

Здобувачу особисто належить аналітичний огляд технічної та патентної літератури щодо процесів формування вогнезахисного покриття на поверхні текстильного матеріалу

14. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.** Вивчення технологічних особливостей одержання еластичних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Тези доповідей XVIII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. MicroCAD–2020». Харків: НТУ «ХПІ», 2020. Ч.2. С. 276.

Здобувачу особисто належить розробка методики нанесення кремнеземистого покриття на текстильні матеріали та встановлення синергетичного ефекту від дії антипірену та кремнеземистого покриття.

15. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Скрипник М. С. Використання золь – гель процесу для підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів. Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист». Черкаси: ЧПБ імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2020. С. 217.

Здобувачу особисто належить виконання аналітичного огляду технічної літератури з питань розробки безпечних складів вогнезахисних покриттів на основі золів SiO_2 .

16. **Чеботарьова О. М.**, Скородумова О. Б. Кремнеземисті покриття по текстильних матеріалах на основі рідкого скла. Матеріали міжнародної НПК молодих учених НУЦЗУ, Харків: НУЦЗУ, 2021. С.423.

Здобувачу особисто належить узагальнення експериментальних результатів дослідження впливу типу кислоти на утворення стійких золів SiO_2 .

17. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Скрипник М. С. Еластичні вогнестійкі покриття по текстильних матеріалах на основі розчинів рідкого скла. Тези доповідей ХХІХ міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2021. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. Харків:НТУ «ХПІ», 2021. Ч. II. С.245.

Здобувачу особисто належить проведення експериментальних досліджень щодо впливу антипіренів на підвищення вогнезахисних властивостей кремнеземистих покриттів на основі рідкого скла.

18. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Безуглов О. С. Фізико-хімічні особливості закріплення захисного кремнеземистого покриття на волокнах бавовняної тканини. Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations». Харків: НУЦЗУ, 2021. С.206–207.

Здобувачу особисто належить експериментальне підтвердження розробленого механізму закріплення кремнеземистого покриття на волокнах тканини.

19. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Савельєв Д. І. Дослідження процесів газоутворення в текстильних матеріалах, просочених бінарними композиціями системи етилсилікат – антипірен. Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations». Харків: НУЦЗУ, 2021. С.208–209.

Здобувачу особисто належить планування та проведення експерименту щодо впливу складу кремнеземистого покриття на димовиділення під час нагрівання просочених зразків тканини.

20. Скородумова О. Б. Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Mashkov O. M. Органо-неорганічні золі SiO_2 для підвищення вогнезахисних властивостей котонвмісних текстильних матеріалів. Міжнародна науково-практична конференція "Problems of Emergency Situations". Харків:НУЦЗУ, 2022. С.150–151.

Здобувачу особисто належить аналітичний огляд технічної літератури щодо використання рідкого скла з метою вогнезахисту.

21. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.** Одержання вогнезахисних покриттів на основі золів рідкого скла. Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій». Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2022. С. 190–191.

Здобувачу особисто належить аналіз технічної літератури щодо використання методу пошарової збірки для нанесення вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

22. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Бабаєв А. М., Радченко Г. М. Дослідження впливу складу вогнезахисної композиції на водостійкість захисних покриттів по текстильних матеріалах. Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції "Проблеми техногенно-екологічної безпеки в сфері цивільного захисту". Харків:НУЦЗУ, 2022. С.238–241.

Здобувачу особисто належить узагальнення результатів досліджень змінення оптичної густини гідролізатів під час випробувань вогнезахисних кремнеземистих покриттів на водостійкість.

23. Скородумова О. Б., Шаршанов А. Я., **Чеботарьова О. М.**, Курепін В. М., Mashkov V. M Оптимізація складів вогнезахисних композицій для текстильних матеріалів в системі гель кремнекислоти– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції "Problems of Emergency Situations". Харків:НУЦЗУ, 2023. С.334–335.

Здобувачу особисто належить узагальнення результатів оптимізації складів експериментальних вогнезахисних композицій та їх використання для вогнезахисту тканин різного типу.

24. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., **Чеботарьова О. М.**, Радченко Г. М. Дослідження впливу складу вогнезахисної композиції на

вогнезахисні властивості кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням. Матеріали круглого столу. Харків:НУЦЗУ, 2023. С.40–41.

Здобувачу особисто належить формулювання спрощеної технології одержання кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах на основі рідкого скла.

25. Скородумова О. Б., Шаршанов А. Я., **Чеботарьова О. М.** Дослідження оптимального складу вогнезахисної композиції кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Матеріали круглого столу (вебінару) «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків». Харків:НУЦЗУ, 2023. С.236–237.

Здобувачу особисто належить узагальнення результатів дослідження оптимального складу вогнезахисної композиції на модернізованій лабораторній установці для вогневих випробувань текстильних матеріалів.

ABSTRACT

Chebotaryova O. M. Fire-resistant coatings on textile materials based on SiO₂ hybrid gels - Qualification scientific work with manuscript rights.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 261 - "Fire Safety". – National University of Civil Protection of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and practical task in the field of fire safety - increasing the fire safety of textile materials by developing an effective and simple technology for obtaining fire-resistant silica coatings using safe and affordable flame retardants.

The introduction provides a general description of the dissertation work. The relevance of the dissertation topic is substantiated, the goal and main tasks of the research are formulated, the connection of the work with scientific

programs is shown. The data on the personal contribution of the acquirer, approval of the work and publications are given.

In the first chapter and "CURRENT STATUS OF THE PROBLEM OF INCREASE OF FIRE RESISTANCE OF TEXTILE MATERIALS" modern scientific sources are analyzed, which consider the ways of increasing the fire resistance of textile materials. It was found that the most promising are the sol-gel production method and the subsequent layer-by-layer assembly of fire-retardant layers on the surface of the textile material. The information on the use of flame retardants to increase the fire resistance of textile materials was analyzed and the most promising compositions of flame retardants were established, including from the point of view of environmental friendliness.

In the second chapter "DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL FEATURES OF RECEIVING RESISTANT SiO_2 FIREPROOFING SOLS ON THE BASE OF LIQUID GLASS" the justification of the choice of the SiO_2 precursor in the form of silicic acid obtained from liquid glass was made with the help of thermographic analysis. The effect of the type of acid on the process of formation of a stable SiO_2 sol was studied, which showed the perspective of using acetic acid, which in the process of an exchange reaction with sodium silicate forms an acetate buffer solution that allows maintaining the acidity of the medium in the pH range of 5–5.5, stabilizes the sol and prevents coagulation. On the basis of research on the rheological characteristics of experimental sols, it is shown that the use of sols with a concentration of 10–12% ensures the stability of impregnation compositions for 1 hour. The method of obtaining experimental impregnation compositions is developed, the main materials and research methods used in the work are given.

In the third chapter "DEVELOPMENT OF THE COMPOSITIONS OF FIRE-RESISTANT ELASTIC SILICA COATINGS ON TEXTILE MATERIALS" research is given on the possibility of using hybrid silica coatings for fire protection of textile materials. The technological features of obtaining siliceous fire-resistant coatings based on liquid glass are established,

the effectiveness of low-concentration sols for increasing the fire-resistant properties of impregnated fabrics of different chemical composition is shown. The effectiveness of the combined action of urea and diammonium hydrogen phosphate (DAHP) flame retardants to increase the fire-retardant properties of impregnated fabric samples was determined. The existence of two intervals of SiO_2 sols concentration, in which the fire-retardant properties of the coatings have maximum values, was established, and additional research is needed to clarify and optimize the compositions of the composition. The water resistance of the developed compositions of flame retardant compositions was studied. It is shown that under the action of water partial hydration of the surface of the siliceous coating occurs without destruction and loss of operational properties. At the same time, the presence of a layer of adsorbed water molecules on the surface of the coating contributes to an additional increase in the fire-retardant properties of the samples. It is shown that the degree of homogeneity of the SiO_2 sol increases the resistance to hydrolysis of gel coatings. Low-concentration (6–16%) SiO_2 sols, which are characterized by high fluidity and have a long shelf life, have a predominant effect. It was established that even long-term exposure to water provides an increase in the fire-retardant properties of impregnated samples in comparison with non-impregnated fabric samples. It was established that the surface layer of flame-retardants prevents the final burning and smoldering of the samples after the removal of the fire source, but it practically does not affect other indicators of flame retardant properties.

The fourth chapter "OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF THE PROTECTIVE COMPOSITION AND RECOMMENDATIONS REGARDING THE PRACTICAL APPLICATION OF THE RESULTS OBTAINED" provides the optimization of the compositions of the developed fire retardant compositions in the system "concentration of sol SiO_2 – DAHP – urea". It was established that the density and thickness of the fabric determines the choice of SiO_2 sol concentration, because the thinner the fabric, the less concentrated SiO_2 sol must be used. Mixed fabrics, which consist of fibers of different chemical

composition, require the use of more concentrated SiO_2 sols. It was established that the smallest area of tissue damage from the action of fire can be achieved using the ratio of flame retardants in two concentration ranges: if diluted DAHP solutions (9–10 %) are used, urea (0–0,5 %) should be added; in the case of using a concentrated DAGF solution (18–20 %), the concentration of the urea solution increases to 8–10 %. At the same time, it was established that this regularity is preserved for both thin and bulky fabrics. It is shown that the presence of two zones in which the area of damage to the fabric after fire tests is the smallest allows to increase the reliability of the technology of applying protective coatings, as well as to choose the appropriate method of applying flame retardants: depending on the type of fabric, adjust not only the concentration of SiO_2 sol, but also change the ratio number of flame retardants, without leaving the optimum zone, using the spraying or impregnation method. A technological scheme for the production of impregnation composition based on the optimal composition has been developed. Features of the control of the stages of composition production are given.

Scientific novelty of the obtained results.

1. For the first time, the technological features of obtaining fire-resistant stable SiO_2 sols were developed due to the formation of a buffer solution during the course of the chemical exchange reaction of sodium silicate with acetic acid, which made it possible to stabilize the product of the reaction – a silicic acid sol and to increase the fire-retardant effect of the developed low-concentration compositions based on it (4–8 % SiO_2).

2. For the first time, the composition of fire-resistant coatings on textile materials was developed and optimized in the sol SiO_2 - diammonium hydrogen phosphate - urea system due to the formation of covalent bonds of the coating with the surface of the fibers of the fabric threads, which is characterized by the fact that under the action of water, additional strengthening of the coating occurs, which allows to increase fire protection and operational properties.

3. The methods of applying flame retardant coatings received further development, which, due to the presence of two optimum zones in the ratio of flame retardant concentrations, allow depending on the chemical composition and density of the fabric to change not only the concentration of SiO_2 sol, but also the ratio of flame retardants, which allows processing fabrics for different purposes.

Practical significance of the obtained results:

A simple and cheap technology for obtaining silica fire-resistant coatings based on liquid glass for cotton-containing textile materials of various types, densities and thicknesses has been developed. It is shown that in the concentration range of SiO_2 sols (4–16 %) it is possible to obtain stable silicic acid sols that form a coating on the surface of each fiber of the fabric threads, preventing the access of oxygen during fire action. Impregnated upholstery fabrics are resistant to the action of low-power ignition sources (matches, cigarettes), and also do not catch fire in case of contact with flames, which will reduce the fire hazard in places of large gathering of people. Due to the reliable protection against access of oxygen during the action of the flame, the fabrics are subjected to pyrolysis, without violating the integrity of the coating, therefore, the elasticity of the coating is preserved after the action of the flame.

The developed fire-resistant coatings can be applied to protective suits to increase the safety of firemen's work, as well as to extend the operational life of the fire-fighting fabric.

The results of the dissertation work (namely, an experimental sample of the PP-2 fire-fighting cloth measuring 1.5x2 m with a maximum operating temperature of up to 600 °C for 420 s) were implemented in the equipment of the fire-rescue vehicle as the primary means of fire-fighting in the units of the State Emergency Service in the Zakarpattia region of Ukraine (implementation act dated 14.06.2023).

The composition, technological regulations for the production of developed fire-resistant silica coatings and a laboratory installation for

conducting fire tests of fire-resistant coatings are implemented in the educational process of the National University of Civil Protection of Ukraine when studying the discipline "Technology of fire-resistant protective coatings" of the educational and professional program "Radiation and Chemical Protection" for the preparation of graduates of higher of education at the second (master's) level of higher education in the field of knowledge 16 "Chemical and bioengineering" in the specialty 161 "Chemical technologies and engineering" (implementation act dated 05/23/2023).

Key words: SiO₂ hybrid gels, sol-gel method, layer-by-layer assembly, fire-resistant coatings, textile materials, fire resistance, liquid glass.

LIST OF PUBLICATIONS OF THE APPLICANT BY DISSERTATION TOPIC

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published:

Articles in scientific specialized publications of Ukraine included in international scientometric bases:

1. Skorodumova O. B., Tarakhno O. V., **Chebotaryova O. M.**, Topol M. Ie. Technological features of obtaining binary protective coatings on fabrics in the SiO₂ sol – flame retardant system. [Tekhnolohichni osoblyvosti oderzhannia binarnykh zakhysnykh pokryttiv po tkanynakh v systemi zol SiO₂ – antypireny]. Problemy pozhezhnoi bezpeky – Problems of fire safety. Zbirnyk naukovykh prats. Kharkiv, 2019. Vyp. 46 P. 179–186. [in Ukraine]. (Included in Ulrich's Periodicals Directory international scientific and metric databases, Academic Research Index – ResearchBib)

<https://nuczu.edu.ua/images/topmenu/science/zbirky-naukovykh-prats-ppb/ppb46/Skorodumova.pdf>

The acquirer personally owns the analysis of experimental studies of the influence of flame retardant concentration on fire resistance, the time of final

burning and smoldering of fabric samples impregnated with SiO₂ sol, the choice of rational application of binary compositions on textile materials is substantiated.

2. Skorodumova O. B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O. M.**, Skrypnyk M. S. The use of organosilicon raw materials of a technical level of purity for the production of binary protective coatings on fabrics in the system of SiO₂ sol - flame retardants. [Vykorystannia kremniiorganichnoi syrovyny tekhnichnoho rivnia chystoty dlia oderzhannia binarnykh zakhysnykh pokryttiv po tkanynakh v systemi zol SiO₂ – antypireny]. Problemy pozhezhnoi bezpeky – Problems of fire safety. Zbirnyk naukovykh prats. Kharkiv, 2020. Vyp. 47. P. 112–119. [in Ukraine]. (Included in Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index – ResearchBib)

<https://nuczu.edu.ua/images/topmenu/science/zbirky-naukovykh-prats-ppb/ppb47/17.pdf>

The acquirer personally owns summarizing the results of experimental studies on the influence of the type of organosilicon substance on the fluidity of impregnating compositions.

3. Skorodumova O. B., Tarakhno O. V., **Chebotaryova O. M.**, Atamanenko M. O., Pereverzieva O. M., Voloshchuk A. D. Production of elastic fire-resistant coatings on textile materials based on liquid glass solutions. [Oderzhannia elastychnykh vohnestiikykh pokryttiv po tekstylnykh materialakh na osnovi rozchyniv ridkoho skla]. Problemy pozhezhnoi bezpeky – Problems of fire safety. Zbirnyk naukovykh prats. Kharkiv, 2020. Vyp. 48 P. 172-179. [in Ukraine]. (Included in Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index – ResearchBib)

<https://nuczu.edu.ua/images/topmenu/science/zbirky-naukovykh-prats-ppb/ppb48/24.pdf>

The acquirer personally owns the justification of the method of obtaining stable SiO₂ sols based on liquid glass and acetic acid.

4. Skorodumova O. B., Tarakhno O. V., Sharshanov A.Ia., **Chebotaryova O. M.**, Hapon Yu. K., Bazhanova K. V. Study of the effect of flame retardants on the properties of flame retardant coatings on textile materials. [Doslidzhennia vplyvu antypireniv na vlastyvosti vohnezakhysnykh pokryttiv po tekstylnykh materialakh]. Problemy nadzvychainykh sytuatsii – Problems of emergency situations. Kharkiv, 2021. №2(34). S.244-254. [in Ukraine]. (Included in Index Copernicus, Academic Research Index - ResearchBib, Ulrich's Periodicals Directory). <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2021-34-18>

The acquirer personally owns construction of the planning matrix of the experiment on the optimization of the content of flame-retardants in the impregnation composition for textile materials.

5. O. Skorodumova, O. Tarakhno, **O. Chebotareva**, K. Bajanova. Silicon protective coatings for textile materials based he liquid glass. Problems of emergency situations. Kharkiv, 2022. No. 1(35). P.109-119. (Included in Index Copernicus, Academic Research Index - ResearchBib, Ulrich's Periodicals Directory). <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-35-8>

The acquirer is personally responsible for researching the rheological properties of impregnation compositions based on SiO₂ sols depending on the ethanol content and summarizing the results of fire tests.

6. Skorodumova O., Tarakhno O., **Chebotareva O.**, Harbuz S., Radchenko H. Study of water resistance of silica protective coatings based on liquid glass. Problems of emergency situations. Kharkiv, 2022. No. 2(36). P.185-194. (Included in Index Copernicus, Academic Research Index - ResearchBib, Ulrich's Periodicals Directory).

<https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-36-15>

The acquirer personally owns development of the methodology for determining the water resistance of siliceous coatings on textile materials and conducting fire tests of experimental samples.

7. Skorodumova O., **Chebotareva O.**, Sharshanov A., Chernukha A. Selection of precursors of safe silica-based fireproof coatings for textile materials. Problems of emergency situations. Kharkiv, 2023. No.1(37). P.192–202. (Included in Index Copernicus, Academic Research Index - ResearchBib, Ulrich's Periodicals Directory).

<https://doi.org/10.52363/2524-0226-2023-37-14>

The acquirer is personally responsible for justifying the choice of a siliceous precursor for obtaining stable SiO₂ sols based on the results of differential thermal analysis.

Articles in scientific journals of the European Union countries included in the Scopus database:

8. Skorodumova O., Tarakhno O., **Chebotaryova O.**, Hapon Y., & Emen, FM (2020). Formation of Fire Retardant Properties in Elastic Silica Coatings for Textile Materials. Materials Science Forum, 1006, 25–31. (Included in the international science-based database Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1006.25>

The acquirer is personally responsible for the formulation of the conclusion regarding the influence of the degree of homogeneity of the SiO₂ sol on the elasticity of siliceous coatings on textile materials.

9. Skorodumova O., Tarakhno O., **Chebotaryova O.**, Bezuglov O., & Emen FM (2021). The Use of Sol-Gel Method for Obtaining Fire-Resistant Elastic Coatings on Cotton Fabrics. In Materials Science Forum (Vol. 1038, pp. 468–479). Trans Tech Publications, Ltd. (Included in the international science-based database Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef).

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1038.468>

The acquirer personally owns the summary of the results of the study of the influence of the content of flame retardant - diammonium hydrogen phosphate on the fire-retardant properties of impregnated textile materials.

10. Skorodumova O., Tarakhno O., & **Chebotaryova O.** (2022). Improving the Fire-Retardant Properties of Cotton-Containing Textile Materials Through the Use of Organo-Inorganic SiO₂ Sols. In Key Engineering Materials (Vol. 927, pp. 63–68). Trans Tech Publications, Ltd. (Included in the international science-based database Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef) <https://doi.org/10.4028/p-jbv49r>

The acquirer personally owns generalization of the study of the influence of SiO₂ sol concentration on the rheological properties of compositions based on liquid glass.

11. Skorodumova O., Sharshanov A., **Chebotaryova O.**, Kurepin V., & Sotiriadis K. (2023). Fire-Resistant Coatings, Obtained by Layer-by-Layer Assembly, in the System of Silicic Acid Gel – Diammonium Hydrogen Phosphate – Urea. In Key Engineering Materials (Vol. 954, pp. 157–165). Trans Tech Publications, Ltd. (Included in the international science-based database Scopus, Index Copernicus, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory, American Chemical Society, Bielefeld Academic Search Engine, CrossRef). <https://doi.org/10.4028/p-s5rvla>

The acquirer personally owns the generalization of the results of the optimization of the compositions of flame retardant compositions in the SiO₂ – diammonium hydrogen phosphate – urea sol system

Patents:

12. Skorodumova O. B., Tarakhno O. V., Chebotaryova O. M., Topol M. Ye., Vynohradov S. F., Kalynovskyi A. Ia. Firefighter's protective clothing [Zakhysnyi odiah pozhezhnoho]: patent na korysnu model UA 146169 Ukraina: MPK A41D 13/00, A41D 13/005, A41D 13/01, A41D 13/02 № u 2020 06148; zaiavl. 22.09.2020; opubl. 20.01.2021, Biul. №3. [in Ukraine].

Abstracts of reports certifying approval of the dissertation materials:

13. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Hapon Yu.K. Formuvannia vohnezakhysnykh vlastyvostei v kremnezemystykh pokryttiakh po tekstylnykh materialakh. [Formation of flame retardant properties in siliceous coatings on textile materials]. Materials of the international scientific and practical conference "Problems of emergency situations". Kharkiv, 2020. P. 303–305. (Participation form – intramural)

The acquirer personally owns an analytical review of technical and patent literature regarding the processes of forming a flame retardant coating on the surface of a textile material

14. Skorodumova O.B., Tarakhno O. V., **Chebotaryova O. M.** Vyvchennia tekhnolohichnykh osoblyvostei oderzhannia elastychnykh kremnezemystykh pokryttiv po tekstylnykh materialakh. [Study of technological features of obtaining elastic siliceous coatings on textile materials]. Abstracts of reports of the XVIII international scientific and practical conference "Information technologies: science, technology, technology, education, health. MicroCAD-2020". Kharkiv: NTU "KhPI", 2020. Part 2. C. 276. (Participation form – intramural)

The acquirer is personally responsible for the development of the method of applying a siliceous coating to textile materials and establishing a synergistic effect from the effect of flame retardant and silica coating.

15. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Skrypnyk M.S Vykorystannia zol – hel protsesu dlia pidvyshchennia vohnestiikosti tekstylnykh materialiv. [Using the sol-gel process to increase the fire resistance of textile materials]. Materials of the 10th All-Ukrainian scientific and practical conference with international participation "Emergency situations: security and protection". Cherkasy: ChIPB named after Heroes of Chornobyl National Center of Ukraine, 2020. C. 217. (Participation form – intramural).

The acquirer personally owns performing an analytical review of the technical literature on the development of safe compositions of fire-resistant coatings based on SiO₂ sols.

16. **Chebotaryova O.M.**, Skorodumova O.B. Kremnezemysti pokryttia po tekstylnykh materialakh na osnovi ridkoho skla. [Silica coatings on textile materials based on liquid glass]. Materials of the international NPC of young scientists of NUCDU, Kharkiv: NUCDU, 2021. C.423. (Participation form – intramural)

The applicant is responsible for summarizing the experimental results of the study of the influence of the type of acid on the formation of stable SiO₂ sols.

17. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Skrypnyk M.S Elastychni vohnestiiki pokryttia po tekstylnykh materialakh na osnovi rozchyniv ridkoho skla. [Elastic fire-resistant coatings on textile materials based on liquid glass solutions]. Abstracts of reports of the XXIX international scientific and practical conference MicroCAD-2021. Information technologies: science, engineering, technology, education, health. Kharkiv: NTU "KhPI", 2021. Part II. P.245. (Participation form – intramural)

The acquirer is personally responsible for conducting experimental studies on the effect of flame retardants on increasing the fire-retardant properties of siliceous coatings based on liquid glass.

18. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Biezhlov O.Ie Fyzyko-khimichni osoblyvosti zakriplennia zakhysnoho kremnezemystoho pokryttia na voloknakh bavovnianoi tkanyny. [Physico-chemical features of fixing a protective silica coating on cotton fabric fibers]. International scientific and practical conference "Problems of Emergency Situations". Kharkiv: NUCDU, 2021. C.206–207. (Participation form – intramural)

The acquirer is personally responsible for the experimental confirmation of the developed mechanism of fixing the silica coating on the fabric fibers.

19. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Saveliev D.I Doslidzhennia protsesiv hazoutvorennia v tekstylnykh materialakh,

prosochenykh binarnykh kompozytsiinykh systemy etylsylikat – antypiren. [Study of gas formation processes in textile materials impregnated with binary compositions of the ethyl silicate - flame retardant system]. International scientific and practical conference "Problems of Emergency Situations". Kharkiv: NUCDU, 2021. P. 208–209. (Participation form – intramural).

The acquirer is personally responsible for planning and conducting an experiment on the effect of the composition of the silica coating on smoke emission during heating of impregnated fabric samples.

20. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Mashkov O. Orhano-neorhanichni zoli SiO₂ dlia pidvyshchennia vohnezakhysnykh vlastyvostei kotonvmisnykh tekstylnykh materialiv. [Organic-inorganic SiO₂ sols for increasing fire-retardant properties of cotton-containing textile materials]. International scientific and practical conference "Problems of Emergency Situations". Kharkiv: NUCDU, 2022. C.150–151. (Participation form – intramural).

The acquirer personally has an analytical review of the technical literature on the use of liquid glass for fire protection purposes.

21. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.** Oderzhannia vohnezakhysnykh pokryttiv na osnovi zoliv ridkoho skla. [Production of fire-resistant coatings based on liquid glass sols]. Materials of the 13th International Scientific and Practical Conference "Theory and Practice of Fire Extinguishing and Eliminating Emergency Situations". Cherkasy: CHIPB named after Heroes of Chernobyl National Center of Ukraine, 2022. P. 190–191. (Participation form – intramural).

The acquirer personally owns the analysis of technical literature regarding the use of the layer-by-layer assembly method for applying fire-retardant coatings to textile materials.

22. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Babaiev A., Radchenko H.M. Doslidzhennia vplyvu skladu vohnezakhysnoi kompozytsii na vodostiikist zakhysnykh pokryttiv po tekstylnykh materialakh. [Study of the

effect of the composition of the fire-retardant composition on the water resistance of protective coatings on textile materials]. Materials of the All-Ukrainian scientific and practical conference "Problems of man-made and ecological safety in the field of civil protection". Kharkiv: NUCDU, 2022. C.238–241. (Participation form – intramural).

The acquirer personally owns summarizing the results of research on changes in the optical density of hydrolyzates during tests of fire-resistant silica coatings for water resistance.

23. Skorodumova O.B., Sharshanov A.Ia., **Chebotaryova O.M.**, Kurepin V.M., Mashkov V. Optymizatsiia skladiv vohnezakhysnykh kompozytsii dlia tekstyl'nykh materialiv v systemi hel kremnekysloty– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. [Optimization of the compositions of flame retardant compositions for textile materials in the silicic acid gel– $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ system]. Materials of the International Scientific and Practical Conference "Problems of Emergency Situations". Kharkiv: NUCDU, 2023. C.334–335. (Participation form – intramural).

The applicant is responsible for summarizing the results of the optimization of the compositions of experimental flame retardant compositions and their use for fire protection of various types of fabrics.

24. Skorodumova O.B., Tarakhno O.V., **Chebotaryova O.M.**, Radchenko H.M. Doslidzhennia vplyvu skladu vohnezakhysnoi kompozytsii na vohnezakhysni vlastyvoli kremnezemystykh pokryttiv po tekstyl'nykh materialakh. [Study of the influence of the composition of the flame retardant composition on the flame retardant properties of siliceous coatings on textile materials]. The combination of theory and practice is the key to increasing the readiness of operational and rescue units to perform actions as assigned. Materials of the round table. Kharkiv: NUCDU, 2023. P. 40–41. (Participation form – intramural).

The acquirer personally owns the formulation of the simplified technology for obtaining siliceous coatings on textile materials based on liquid glass.

25. Skorodumova O.B., Sharshanov A.Ia., **Chebotaryova O.M.** Doslidzhennia optymального skladu vohnezakhysnoi kompozytsii kremnezemystykh pokryttiv po tekstylnykh materialakh. [Study of the optimal composition of the fire-resistant composition of siliceous coatings on textile materials]. Materials of the round table (webinar) "Prevention of emergency situations, response and liquidation of their consequences ". Kharkiv: NUCDU, 2023. P. 236–237. (Participation form – intramural).

The applicant is personally responsible for summarizing the results of the study of the optimal composition of the flame retardant composition on a modernized laboratory unit for fire tests of textile materials.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, скорочень і термінів.....	32
ВСТУП.....	33
Розділ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕСТІЙКОСТІ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	38
1.1. Золь-гель метод нанесення захисних покриттів	41
1.2. Нанесення захисних покриттів пошаровою збіркою та області її використання	48
1.3. Використання антипіренів для вогнезахисту текстильних матеріалів та вимоги до них	53
1.4. Вплив антипіренів на навколишнє середовище	59
1.5. Висновки та обґрунтування напрямку досліджень	63
Розділ 2. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОДЕРЖАННЯ СТІЙКИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЗОЛІВ SiO₂ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА.....	65
2.1. Обґрунтування вибору прекурсорю SiO ₂	65
2.2. Приготування експериментальних золь-гель композицій і захисних покриттів	74
2.3. Методи досліджень золів та захисних покриттів	77
2.4. Дослідження впливу типу мінеральної кислоти на одержання стійкого золю кремнекислоти з розчинів рідкого скла	79
2.5. Дослідження можливості одержання стійких концентрованих золів SiO ₂	81
2.6. Висновки за розділом	85
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДІВ ВОГНЕСТІЙКИХ ЕЛАСТИЧНИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ	86
3.1. Дослідження можливості використання кремнеземистих покриттів на основі рідкого скла для вогнезахисту бавовняної	

	30
тканини	86
3.2. Розробка складів гібридних органо-неорганічних покриттів по текстильних матеріалах	88
3.3. Дослідження впливу вмісту етанолу на якість нанесення кремнеземистих покриттів та їх вогнезахисні властивості	91
3.4 Дослідження впливу концентрації золи SiO ₂ без спирту на вогнезахист текстильних матеріалів	95
3.5. Вплив антипіренів на вогнезахисні властивості просочених зразків тканини	99
3.6. Дослідження впливу повторного нанесення захисного покриття на вогнезахист бавовняних текстильних матеріалів	103
3.7 Дослідження впливу складу кремнеземистих вогнезахисних покриттів на водостійкість	106
3.8. Висновки за розділом	115
РОЗДІЛ 4 ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЗАХИСНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	117
4.1. Визначення оптимального складу захисної композиції для тонких щільних тканин	119
4.1.1 Дослідження залежності площі пошкодження обробленої тканини від концентрації вмісту антипіренів та концентрації золю SiO ₂	122
4.1.2 Дослідження залежності часу появи ознак обвуглення обробленої тканини від вмісту антипіренів та концентрації золю SiO ₂	130
4.1.3 Час початку руйнування обробленої тканини в залежності від концентрації ДАНР, С та SiO ₂	137
4.2. Визначення оптимального складу захисної композиції для об'ємних гобеленових тканин	141
4.2.1 Дослідження залежності площі пошкодження обробленої	

гобеленової тканини від концентрації антипіренів та золю SiO ₂	141
4.2.2 Дослідження залежності часу появи ознак обвуглення обробленої тканини в залежності від концентрації антипіренів та золю SiO ₂	148
4.2.3 Дослідження залежності часу початку руйнування обробленої гобеленової тканини від концентрації антипіренів та золю SiO ₂	150
4.3 Технологічний контроль отримання просочувальної композиції ОРС11Д	155
4.4 Висновки за розділом	159
ВИСНОВКИ.....	160
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	163
ДОДАТКИ.....	182
Додаток А. Акти впровадження	183

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

Золь SiO_2 – золь кремнекислоти яка утворюється під час реакції рідкого скла з оцтовою кислотою і здатна до поліконденсації

Золь SiO_2 8%-ї концентрації – концентрація надана у перерахунку на умовний SiO_2 з якого складаються полімерні силоксанові ланцюги що утворюються в результаті поліконденсації золю кремнекислоти.

ДАНР – діамоній гідрофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

ADHP – амоній дігідрофосфат $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$

Карбамід – сечовина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

ДТА – диференційно-термічний аналіз

D – оптична густина

$\tau_{\text{п.о}}$ – час початку обвуглення тканини під дією відкритого полум'я, с

$\tau_{\text{п.р}}$ – час початку руйнування тканини під дією відкритого полум'я, с

$\tau_{\text{о.г}}$ – час остаточного горіння тканини після видалення джерела вогню, с

$\tau_{\text{о.тл}}$ – час остаточного тління тканини після видалення джерела вогню, с

$S_{8\text{с}}$ – площа пошкодження зворотного боку тканини після дії вогню протягом 8с.

ВСТУП

Актуальність теми. Текстильні матеріали дуже широко використовуються у всіх галузях промисловості та побуті як оздоблювальні та оббивні матеріали. Водночас вони дуже легко загоряються з великим екзотермічним ефектом, створюючи умови для швидкого розповсюдження горіння під час пожежі. Особливо небезпечно це в місцях великого скупчення людей. Тому останнім часом науковці всього світу активно працюють над розробленням методів зниження теплового ефекту під час пожежі за рахунок запобігання горіння легкозаймистих матеріалів, у тому числі, текстильних. Роботи, присвячені підвищенню вогнестійкості текстильних матеріалів, розвиваються за двома основними напрямками: хімічна модифікація волокон ниток тканини, зазвичай, синтетичних, та нанесення вогнестійких покриттів по тканинах. Перший напрямок реалізується під час виготовлення на виробництві синтетичних волокон – основи для створення ниток тканини.

Другий напрямок базується на здобутках наукової діяльності науковців всього світу стосовно створення нових складів захисних композицій, антипіренів нового покоління, а також комбінації методів нанесення покриттів та технологій створення вогнезахисних композицій.

Питанням розробки комбінованого підходу до вирішення проблеми підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів займаються А. Хоррокс, Дж. Алонжи, Г.Ченг, Д.Бранкателли, О.Тарахно та інші вчені Німеччині, Сполучених Штатів Америки, Італії, Іспанії, Китаю. В роботах цих вчених було запропоновано новий підхід до створення сучасних антипіренів нового покоління, нові методи формування та нанесення покриття на основі кремнійорганічних речовин різної просторової будови. Зазвичай розроблені методи та склади вогнезахисних композицій складні у виготовленні, мають попередній етап створення складної за технологією та будовою антипіренової складової. Великою проблемою є також

негативний вплив антипіренів та продуктів їх розкладання під час утилізації просочених текстильних матеріалів на екологічний стан навколишнього середовища.

В роботах О. Тарахно значно спрощено технологію нанесення та закріплення покриття по текстильних матеріалах, запропоновано та пояснено механізм формування гелевого покриття на основі етилсилікату, але все ж таки покриття доволі дорогі. Отже, дослідження спрямовані на розробку нової простої та дешевшої технології вогнезахисних кремнеземистих покриттів з використанням безпечних та простих за будовою антипіренів є актуальною науково-прикладною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконувалась у рамках науково-дослідної роботи № 0122U000018 "Розробка технології вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах на основі гібридних гелів SiO_2 ".

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах на основі гібридних гелів SiO_2 .

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні задачі:

- проаналізувати сучасний стан проблеми підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів;
- розробити технологічні особливості одержання стійких вогнезахисних золів SiO_2 на основі рідкого скла;
- розробити склади вогнестійких еластичних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах;
- провести оптимізацію складів вогнезахисної композиції та розробити рекомендації щодо її практичного використання.

Об'єкт дослідження – процес вогнезахисту текстильних матеріалів покриттями на основі гібридних гелів SiO_2 .

Предмет дослідження – вогнезахисні властивості покриттів на основі гібридних гелів SiO_2 по текстильних матеріалах.

Методи дослідження. Досягнення поставленої мети та завдань досліджень виконувалися з використанням теоретичних та стандартних методів досліджень. Оптимізацію фазового складу вогнезахисного покриття виконували за допомогою математичного планування експерименту, достовірність результатів підтверджували статистичною обробкою з використанням комп'ютерного програмного забезпечення.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. *Вперше розроблено* технологічні особливості одержання вогнезахисних стійких золів SiO_2 за рахунок утворення буферного розчину під час перебігу хімічної обмінної реакції силікату натрію з оцтовою кислотою, що дозволило стабілізувати продукт реакції – золь кремнекислоти та підвищити вогнезахисну дію розроблених композицій низької концентрації на його основі (4–8 % SiO_2).

2. *Вперше розроблено та оптимізовано* склад вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах в системі золь SiO_2 – діамоній гідрофосфат – карбамід за рахунок утворення ковалентних зв'язків покриття з поверхнею волокон ниток тканини, який відрізняється тим, що під дією води відбувається додаткове зміцнення покриття, що дозволяє підвищити вогнезахисні та експлуатаційні властивості.

3. *Подальшого розвитку отримали* методи нанесення вогнезахисних покриттів, які за рахунок наявності двох зон оптимуму у співвідношенні концентрацій антипіренів дозволяють в залежності від хімічного складу та щільності тканини змінювати не тільки концентрацію золю SiO_2 , але й співвідношення антипіренів, що дозволяє обробляти тканини різного призначення.

Практичне значення одержаних результатів:

Розроблено просту та дешеву технологію отримання кремнеземистих вогнезахисних покриттів на основі рідкого скла для коттонвмісних текстильних матеріалів різного типу, щільності та товщини. Показано, що в інтервалі концентрацій золів SiO_2 (4–16 %) можливо отримувати стабільні золі кремнекислоти, які утворюють покриття на поверхні кожного волоконця ниток тканини, запобігаючи доступу кисню під час дії вогню. Просочені оббивні тканини стійкі до дії джерел запалювання низької потужності (сірники, сигарети), а також не загоряються у разі контакту з полум'ям, що зменшить пожежну небезпеку в місцях великого скупчення людей. За рахунок надійного захисту від доступу кисню під час дії полум'я тканини піддаються піролізу, не порушуючи цілісності покриття, тому після дії полум'я зберігається еластичність покриття.

Розроблені вогнезахисні покриття можна наносити на захисні костюми для підвищення безпеки роботи пожежних, а також для подовження експлуатаційного строку протипожежного полотна.

Результати дисертаційної роботи (а саме експериментальний зразок протипожежного полотна ПП-2 розміром 1,5x2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °C протягом 420 с) впроваджено у комплектацію пожежно-рятувального автомобіля в якості первинного засобу пожежогасіння в підрозділах ДСНС у Закарпатській області (акт впровадження від 14.06.2023 р).

Склад, технологічний регламент одержання розроблених вогнезахисних кремнеземистих покриттів та лабораторна установка для проведення вогневих випробувань вогнезахисних покриттів впроваджено у навчальному процесі Національного університету цивільного захисту України при вивченні дисципліни «Технологія вогнестійких захисних покриттів» освітньо-професійної програми «Радіаційний та хімічний захист» для підготовки здобувачів вищої освіти за другим (магістерським) рівнем вищої освіти в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за

спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (акт впровадження від 23.05.2023 р).

Апробація матеріалів дисертації. Основні наукові результати дисертаційного дослідження доповідалися на: науково-практичному семінарі «Запобігання надзвичайним ситуаціям і їх ліквідація» (м. Харків, 2019 р.), XXVIII міжнародній науково–практичній конференції «MicroCAD» (м. Харків, 2020, 2021 р.), міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій» (м. Харків, 2020–2023 р.), Всеукраїнській науково–практичній конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист». (м. Черкаси, 2020, 2022р.), міжнародної науково-практичної конференції молодих учених НУЦЗУ (м. Харків, 2021р), Всеукраїнської науково-практичної конференції "Проблеми техногенно-екологічної безпеки в сфері цивільного захисту" (м. Харків, 2022р).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 25 наукових працях, у тому числі: 7 статтях у фахових виданнях України, 4 статтях у наукових журналах країн Євросоюзу, що входять до бази даних Scopus, 13 тезах доповідей. Технічну новизну підтверджено 1 патентом на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

Загальний об'єм дисертації складає 185 сторінок та включає 33 рис., 17 табл., 2 додатків та 159 джерел використаної літератури.

Розділ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕСТІЙКОСТІ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Текстильні матеріали дуже широко використовуються в різних галузях промисловості, в побуті, як оббивні та оздоблювальні матеріали завдяки їх еластичності, достатній міцності на розривання, абразивостійкості, легкому процесу офарблення та естетичності.

Розрізняють текстильні матеріали вироблені з натуральних та синтетичних волокон [1]. Останнім часом в текстильній промисловості перевага віддається виробництву сумішевих тканин, які дозволяють підвищити основні позитивні властивості тканини, знижуючи її недоліки. Зазвичай це відноситься до стабільності кольору, зниження схильності до зміни властивостей після прання, а також велику увагу приділяють визначенню шляхів підвищення вогнезахисних властивостей тканини [2]. Але великим недоліком є висока схильність до спалахування, яке часто відбувається з виділенням великої кількості тепла, що додає проблем не тільки під час пожежі алей під час її тушіння. Тому важливим питанням є розробка нових шляхів зниження пожежонебезпеки від текстильних матеріалів особливо в місцях великого скупчення людей [3, 4].

Звісно, науковці всього світу наполегливо працюють над розробкою складів вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах та методів їх нанесення на тканину. Основною проблемою під час створення захисного покриття є його закріплення на поверхні тканини. Враховуючи неоднорідну структуру тканини, створеної шляхом переплетення ниток різного хімічного складу, які в свою чергу, складаються з окремих тонких волокон логічно наносити покриття саме на окремі волокна тканини. Але в залежності від хімічного складу волокна та хімії його поверхні методи закріплення покриття по волокнах дуже розрізняються: на волокна природного походження (бавовна, вовна, віскоза) можна наносити покриття с достатньою адгезією, а на синтетичних волокнах (поліамід,

поліакрил та інш.) покриття не закріплюється, тому використовують поверхневу модифікацію поверхні синтетичного волокна ще на етапі його виготовлення.

Взагалі використовують два основні підходи до підвищення вогнестійкості тканини [5]:

- до складу ниток додають вогнестійкі волокна з високими фізико-механічними властивостями [6],
- хімічно модифікують поверхню волокон [7, 8];
- використовують антипірени для нанесення на синтетичні волокна спеціальною обробкою.

Дослідження в області підвищення вогнезахисних властивостей тканини шляхом модифікації волокон призвела до появи нових видів вогнестійких текстильних матеріалів: поліарамідних, поліефірних, поліакрилонітрильних, кремнеземистих, базальтових тканин тощо [9, 10].

Поверхнева модифікація волокон тканини дозволяє одержати нові функціональні властивості, як гідрофобність, у деяких випадках – гідрофільність, електропровідність, тощо. Такі тканини наразі називають «розумні тканини» або смарт-тканини [11, 12].

До хімічної модифікації можна також віднести шаруваті захисні покриття, які закріплюються на поверхні волокна ниток тканини шляхом проведення відповідних хімічних реакцій або термічною обробкою просоченої тканини. Велике значення має при цьому правильний вибір антипірену (хімічний склад, хімія його поверхні, структура та хімічна активність) [9, 13, 14,]. Розрізняють антипірени – інгібітори горіння: гомогенні, які містять фтор [14], та гетерогенні, в склад яких входять солі лужних металів (органічні та неорганічні) [9]. Прикладом тканин, що оброблені наведеними методами може слугувати лінія Нортекс: вовняні (Нортекс-Ш), синтетичні (Нортекс-С), бавовняні (Нортекс-Х), килимові покриття (Нортекс-КП), «Негорін-Тканина» і «Негорін-Тканина-С» [9]. Дуже добре себе зарекомендували тканини Proban® та Pyrovatex®, які

містять фосфорорганічні і нітрогенвмісні сполуки, які оказують синергетичний ефект на підвищення вогнестійкості таких видів тканини [15,16].

Нанесення захисних покриттів по текстильних матеріалах виконується за допомогою сучасних методів: золь-гель процесу, співосадження наночастинок на поверхню тканини, пошарової збірки, плазмового осадження тощо. Вказується, що ці методи дозволяють одержати ефект не тільки з точки зору вогнестійкості, але й досягти певних успіхів у наданні тканині гідрофобності, біологічної активності [6, 17], захисту від електромагнітного випромінювання [18].

Взагалі питання вибору оптимального методу нанесення захисного покриття по текстильних матеріалах дуже широко обговорюється в технічній літературі. Найбільш перспективними визнаються золь-гель метод та пошарова збірка, які дають змогу використовувати кремнійорганічні речовини, які в результаті проведення основних етапів золь-гель переходу стають основою силікатного покриття здатного значно підвищити вогнестійкість тканини. Зазвичай золь-гель метод комбінується з методом нанесення покриття – пошаровою збіркою. Це дозволяє контролювати не тільки фазовий склад але й процес нанесення покриття [19]. Зазначається, що важливо формувати на поверхні волокон тканини саме тонкі покриття в інтервалі 1^{-9} – 10^{-6} м товщини [20]. Вважають, що ініціація самоорганізації та утворення просторових структур полімеру в тонкій плівці гелевого покриття створює деякі перспективи та надає нові ідеї щодо розробки нових систем – в рамках комбінації золь-гель методу та пошарової збірки. Комбінування цих методів надає змогу одержувати принципово нові властивості обробленим тканинам: підвищувати не тільки вогнестійкість, але й гідрофобність, стійкість до УФ-випромінювання, підвищувати міцність, стійкість до дії вологи та прання, довговічність [20].

Захист текстильних матеріалів від спалахування перш за все важливий для запобігання поширення пожеж, які розпочинаються в місцях

великого скупчення людей: в театрах, концертних залах, кінотеатрах, ресторанах, кафе тощо. Враховуючи, що текстильні матеріали використовуються як оздоблювальні та оббивні матеріали, потрібно захистити їх не тільки від спалахування, але й знизити тепловий ефект від горіння тканини, що значно зменшує загальний масштаб пожежі та відповідно підвищує вірогідність врятування людей з небезпечної зони.

Існує стандартний підхід до створення нових видів текстилю, склад волокон в яких розробляється з точки зору максимально можливої швидкості горіння тканини. У такому разі тканина згоряє за час, якого недостатньо для загорання інших предметів оздоблювання в приміщенні. Для таких цілей виготовляють синтетичні легкозаймісті тканини (поліамідні, акрильні та інш.). Але під час займання таких тканин виділяється велика кількість димових, дуже токсичних газів [21–23]. Таким чином, представляється доцільним обробляти легкозаймісті тканини захисними композиціями, які здатні придушити димовиділення.

Підсумовуючи сказане, необхідно розглядати два підходи: або обробляти тканини захисними композиціями, які запобігають або затримують загорання, або, якщо це неможливе, обробляти легкозаймісті тканини композиціями, які придушують димовиділення.

Текстильні матеріали окрім оздоблювання приміщень ще й використовуються для пошиття захисних костюмів пожежних [24, 25], рятувальників, зварювальників та інш. [26], тому для таких цілей розроблено багато складів волокон та технологій виготовлення тканин стійких до спалахування, термостабільних, міцних на розривання [27].

1.1. Золь-гель метод нанесення захисних покриттів

Золь-гель метод дуже широко використовується в різних галузях науки і техніки. Отримання захисних покриттів, надійно закріплених на волокнах тканини обумовлене процесами, які відбуваються під час золь-гель переходу.

Як вихідні компоненти зазвичай використовують кремнійорганічні сполуки різного хімічного складу, ступеню полімеризації та модифікації. Але, не зважаючи на хімічний склад кремнійорганічного компонента, процеси що відбуваються в золі і призводять до його перетворення в гель можна описати послідовно-паралельними реакціями гідролізу та поліконденсації. За допомогою золь-гель перетворення можна одержувати матеріали нового покоління з підвищеними фізико-хімічними властивостями [28, 29]. Було встановлено, використання кремнійорганічних сполук, які піддаються гідролізу та поліконденсації у безпосередній близькості до полімерної матриці або на поверхні синтетичних волокон, призведе до зниження займистості різних полімерів, таких як епоксидні смоли [30–32]; фенольні смоли [33, 34], поліметилметакрилати [35, 36] і поліефіри [37]. Використання золів кремнійорганічних сполук для просочення текстильних матеріалів призводило до одержання нових функціональних властивостей: стійкість до УФ-випромінювання [38–40], стійкість офарблення [41], гідрофобність [42], антибактеріальна здатність [43].

Дуже часто золь-гель метод використовується не в чистому вигляді, а як допоміжний метод для створення покриття пошаровою збіркою [19], а також для створення наночастинок оксидів металів та неметалів для осадження їх на поверхні текстильного матеріалу [19]. Достатньо часто використовуються так звані гібридні захисні покриття, в складі яких окрім органічної складової у вигляді золю кремнійорганічного компонента присутні неорганічні сполуки різного ступеню водорозчинності [44].

Враховуючи, що утворення силоксанового каркасу може відбуватися тільки після появи в структурі кремнійорганічного компонента гідроксо-груп OH- [45], велика кількість джерел технічної літератури присвячена вивченню цих процесів та їх впливу на формування щільних захисних покриттів по текстильних матеріалах. В роботі [46] досліджено вплив співвідношення тетраметоксисилана та води на вогнестійкість одержаного

гелевого покриття по тканині. Автори вважають, що підвищення вогнезахисних властивостей тканини пов'язане з утворенням кремнеземного захисного бар'єру для тепла та дифузії кисню, що перешкоджає горінню тканини.

Встановлено [47], що кількість та структура функціональних груп в кремнійорганічній речовині впливає на процес її гідролізу поліконденсації і, відповідно, на формування захисного покриття та його вогнезахисні здібності.

У разі поєднання золь-гель методу з дією антипіренових добавок спостерігається значне підвищення вогнезахисних властивостей [48, 49]. Відомо, що форма молекули органічної речовини та наявність в її структурі функціональних груп значно змінює її хімічні властивості. Тому додавання в золь компонентів, які мають в своїй структурі функціональні групи, призведе до створення спрямованої поліконденсації, в результаті якої утворюються силоксанові полімери певної просторової будови. В роботі [48] досліджено вплив фосфоровмісних сполук різної будови на вогнезахисні властивості бавовняної тканини. Показано, що співвідношення кремнійорганічного компонента та фосфоровмісної сполуки впливає на ступінь синергетичного ефекту. У разі високого вмісту фосфоровмісних сполук по відношенню до тетраметоксисилану (до 50 %) вогнестійкість збільшується не значно, але спостерігається активно димовиділення під час дії полум'я. У разі використання сполук фосфору у кількості 5–15 мас.% по відношенню до тетраметоксисилану спостерігається значне підвищення вогнестійкості за рахунок синергетичного ефекту. Зазначається, що такі покриття виявилися водостійкими: тканина не втрачала вогнестійкості після 10-кратного прання.

В роботі [50] проведено порівняння впливу типу кремнійорганічного прекурсору (чистого золь-гель прекурсору кремнезему, γ -амінопропілтриетоксисилану (APTES) і гібридних золів, що складаються з

ARTES і діетилфосфіту) на зміну вогнезахисних властивостей тканини. Показано, що ступінь зшивання кремнійорганічного полімеру та синергетичний ефект підвищення вогнестійкості від вмісту фосфору та нітрогену проявляється у разі додавання меламіну. Такі склади покриття здатні значно підвищувати вогнезахисні властивості і поліамідних тканин (РА66) [51].

У разі використання функціоналізованих кремнійорганічних сполук (особливо таких, що містять фенольні групи) поліконденсація перебігає дуже повільно, тому використовують для ініціювання переходу золю в гель УФ-обробку [52]. Зазвичай, такі операції використовують для одержання гібридних органо-неорганічних покриттів для синтетичних тканин, наприклад поліаміду РА66 [53].

Для бавовняних тканин найпростіше використовувати звичайний золь-гель процес, який супроводжується гідролізом кремнійорганічного компоненту з подальшою його поліконденсацією [54]. В роботі [55] гідролізом тетраметоксисилану був отриманий золь, в який вносили добавки, що забезпечують придушення димовиділення (оксид цинку, дигидрат ацетату цинку, борат цинку), або добавки, що забезпечують покращення вогнестійкості (октагідрат пентабората амонію, фосфат бору, полі фосфат амонію і 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид). Встановлено, що склад та морфологія нанесених покриттів впливають на характеристики горіння текстилю, а також на їх термічну та термоокислювальну стабільність.

Для синтетичних тканин доцільним є створення умов для утворення вогнестійкого наповнювача в полімерній матриці волокна під час його витягування з розплаву. В роботі [56] основну увагу зосереджено на утворенні *in situ* силікатного фосфорвміщуючого наповнювача шляхом послідовно-паралельних реакцій гідролізу та поліконденсації суміші вінілтриетоксисилану та 9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрена в розтопленому сополімері РА66. Під час дії на готову поліамідну тканину

відбувається розкладання наповнювача в волокні з утворенням шару коксу, який діє як тепловий бар'єр. При цьому пік швидкості тепловиділення значно знижується.

Звісно, проведення необхідної хімічної реакції *in situ* пов'язане з деякими труднощами: утворенням співпродуктів реакції, які можуть заважати подальшій будові вогнезахисної структури на поверхні волокон тканини, необхідність контролювати кінетичні параметри перебігу хімічної реакції тощо.

Вважають, що простіший шлях – попередня будова силікофосфатного прекурору золь-гель процесу для подальшої модифікації поверхні волокон тканини. Наприклад, в роботі пропонується попередній синтез диетилфосфатоетилтриетоксисилану для утворення вогнестійкої силіксанофосфатної структури на поверхні волокон [57]. Показано також, що принциповим є кількість нанесених шарів покриття у разі використання гібридного підходу до формування вогнезахисного покриття, тобто використання методів пошарової збірки під час нанесення окремих шарів покриття золь-гель методом.

Власне, з'єднання шарів покриття, одержаних нанесенням розчинів органічних та неорганічних сполук, наприклад, шарів гелевого покриття та шару розчину антипіренів, можна вважати органо-неорганічним або гібридним складом захисного покриття [58,59]. В роботі [60] запропоновано використовувати органо-неорганічні нанокompозити на основі тригліциділового етеру ізоціанурової кислоти, модифікованого епоксидом та силаном, які містили крім кремнію нітроген та фосфор. Сітчаста структура, що утворюється під час формування покриття, забезпечує термічну стабільність та схильність до самозатухання обробленої тканини.

Бар'єрний ефект і продуктивність органо-неорганічних гібридних золь-гель покриттів сильно залежать від методу нанесення покриття, а також від умов обробки [61, 62]. Авторами роботи встановлено, що

параметри закріплення кожного шару покриття значно впливають на вогнезахисні характеристики обробленої тканини. Показано вплив швидкості та часу твердіння кожного шару гелевого покриття, умов його осадження на поверхні волокон та фізико-хімічних характеристик вихідного золю. Відповідно цим результатам дуже доречні висновки в роботі [63] стосовно впливу типу силікагелів (аерогелів, ксерогелів, спечених аерогелів), тобто їх просторової будови на фізико-механічні властивості гелів. Показано вплив реакції конденсації на фізико-механічні властивості гелю, що є корисним для розуміння, яких саме параметрів гелеутворення в захисній плівці на поверхні волокон тканини потрібно дотримуватися.

У разі додавання до золю тетраетоксисилану мономеру диалілфенілфосфіноксиду та аліфатичної уретандіакрилатної смоли значно покращується термічна стабільність гібридного покриття [64].

Використання золь-гель процесу дозволяє створити гелеву силікатну плівку на поверхні волокон тканини, яка діє як ізолюючий бар'єр [65]. Але принциповим є тип та структура золь-гель прекурсорів: в залежності від кількості та типу функціональних груп, що можуть гідролізуватися, або наявності ароматичних кілець, можливо отримати різну ступінь розподілення дисперсії диоксиду кремнію на волокнах. Наприклад, в роботі [66] показано, що не тільки тип кремнійорганічного прекурсорів впливає на структуру гелевого покриття, але й кількісне співвідношення компонентів. Показано, що час модифікації та вміст тетраетилортосилікату безпосередньо впливають на кількість наночасток SiO_2 , що утворюються на поверхні волокон тканини.

Додавання до золю SiO_2 титанату, цирконату або ізопропілату алюмінію дозволяє модифікувати гелеву плівку, яка містить блоки $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ або $-\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}-\text{Si}-$ та інші види будови силосанового ланцюга, для одержання органо-неорганічного покриття з підвищеними вогнезахисними властивостями. Але автори [67] спостерігали утворення щільних плівок

покриття у проміжках між волокнами, а на поверхні волокон плівка закріплювалася частково, що, звісно негативно позначається на еластичності та м'якості тканини.

У разі використання фосфоровмісної сполуки під час проведення золь-гель процесу, наприклад, використовуючи ортофосфорну кислоту в процесі гідролізу алкосисилану, можливо покращити вогнезахисну дію силоксанового покриття по волокнах бавовняних тканин [68] за рахунок теплового екранування, яке забезпечує наявність диоксиду кремнію, та обуглення за рахунок наявності фосфорної кислоти. Але кількість та концентрація ортофосфорної кислоти по-різному діють не тільки на вогнезахисні властивості просочених тканин, але й на просторову будову силоксанової плівки по волокнах бавовни: хоча ортофосфорна кислота переважно впливає на лінійну поліконденсацію кремнійорганічного прекурсорю SiO_2 , але структура гелевої плівки буде дуже неоднорідною за рахунок малої швидкості гідролізу алкоксисилану, яку буде значно випереджати реакція поліконденсації, тобто в різних локальних ділянках структура гелевої плівки буде відрізнятися, відповідно, можливе розвинення деформаційних напружень у разі дії полум'я, що призведе до руйнування покриття [69].

Нова фосфоровмісна силоксанова сполука 2,2диметил-1,3-пропандіол-(3'-триетоксисиланопропіл)фосфорамідат (DPTR) було синтезовано для нанесення на поверхню волокон бавовняних тканин золь-гель методом [70]. Така модифікація поверхні целюлозних волокон сприяла суттєвому підвищенню кисневого індексу. Автори роботи довели, що бавовняні тканини оброблені DPTR мають як конденсаційний, так і газофазний вогнезахисний механізми.

Карбоксилвмісний полісилоксан синтезований реакцією гідросилілірування та конденсації з успіхом використаний для підвищення вогнестійкості полікарбонату [71] за рахунок зниження швидкості

розкладання. Але вказані прекурсори мають занадто складну будову, що означає, що отримати їх хімічним шляхом важко.

Таким чином, нанотехнології (золь-гель метод) дозволяють достатньо надійно захистити тканину від дії полум'я [72, 73]. В залежності від параметрів утворення захисної гелевої плівки, складу кремнійорганічних прекурсорів та кінетичних параметрів проведенні їх гідролізу та поліконденсації можливо моделювати необхідну ступінь захисту тканини, а також рівень коксоутворення. Висока пористість аерогелевих плівок може надати текстилю бажаних вогнезахисних властивостей за рахунок теплоізоляції [74].

1.2. Нанесення захисних покриттів пошаровою збіркою та області її використання

Пошарова збірка виконується різними методами: співосадженням наночасток, золь-гель методом та їх комбінацією шляхом нанесення по черзі шарів певного хімічного складу з подальшим з'єднанням цих шарів або за допомогою проведення хімічних реакцій, або термічною обробкою [75–77]. В результаті утворюється багатшарове покриття з високою адгезією до поверхні волокон тканини.

Нанесення захисних покриттів знайшло широке використання в техніці для виробництва високопровідних тканин [78], датчиків пожежної сигналізації, електронного текстилю, захисних костюмів тощо. Гнучкий електронний текстиль для носіння користується великим попитом із швидким розвитком інтелектуальних електронних систем одягу. На основі багатофункціональної суперамфіфобної целюлозної тканини з високою провідністю та чудовими вогнезахисними властивостями були успішно виготовлені всесезонна високопровідна тканина (ACF) і датчик пожежної сигналізації (AFWS). Авторами [78] була розроблена світлодіодна матриця, яка демонструє високі електричні властивості завдяки високій провідності та сприятливому водовідштовхуванню ACF, що демонструє

широкі перспективи застосування у широкомасштабному виготовленні електронного текстилю.

Показано, що комбінація методів обробки тканини з подальшим нанесенням покриття надає їй нової властивості – самоочищення, що є дуже важливим у разі використання такої тканини для спеціальних захисних костюмів. Комбінація золь-гель методу та пошарової збірки представляє особливий інтерес з точки зору пошуку нових областей використання смарт-покриттів [79].

Наприклад, електростатична пошарова самозбірка [80], яка дозволяє одержати ультратонкі наноструктуровані функціональні покриття, не погіршуючи екологічний стан навколишнього середовища, забезпечує формування у покриттів антимікробних властивостей, абразивостійкість та покращені бар'єрні властивості.

Вважають [81], що в залежності від хімічного складу та стану поверхні вихідних компонентів метод пошарової збірки дозволяє регулювати повітропроникність та буферизацію вологи тканини. Формування розвиненої поверхні захисної плівки та низька поверхнева енергія колоїдного шару покриття після термічного відпалу тканини надавали покриттю тривалу супергідрофобність.

Пошарова збірка вперше була використана для нанесення покриттів по акрилових волокнах, в результаті чого стало можливим змінювати не тільки вогнестійкість тканини але й термостійкість, спалахування та димовиділення. В залежності від хімічного складу шарів покриття можливо не тільки створити теплоізоляційний бар'єр на волокнах тканини, але й досягти тісного контакту шарів покриття під час пошарової збірки, що впливає на суттєву модифікацію механізму термічної деградації акрилових волокон [28]. Треба брати до уваги, що кількість та черговість шарів що наносяться пошаровою збіркою, залежить також від хімічного складу вихідних компонентів. Авторами [28] пропонується нанесення 6-

шарового покриття для досягнення запланованих властивостей акрилових волокон.

В роботі [82] показано, що тришарового покриття достатньо для отримання самозагасаючих властивостей та зниження димовиділення. Такий ефект досягнуто шляхом закріплення шару фітинової кислоти між шарами гнучких полісилоксанових шарів покриття. Тобто у даному випадку основні переваги золь-гель процесу (можливість формування плівки заданої структури) та пошарової збірки (можливість щільного закріплення шарів на поверхні волокон) провокують синергетичний ефект, в результаті чого можливо отримати надійне покриття, яке здатне витримати 45-кратне прання без суттєвої зміни вогнезахисних властивостей.

Достатньо часто використовують замість фітинової кислоти фітат натрію, який забезпечує значний вогнезахисний ефект [83] особливо у комбінації з кремнійорганічними сполуками що містять додатково нітроген, наприклад, амінопропілтриетоксисилан. Покращена вогнестійкість була зумовлена утворенням термічно стійким залишковим обугленням на поверхні бавовняних тканин, що запобігало масо/теплообміну. Зазначається, що бавовняні тканини з покриттям виділяють більше H_2O і CO_2 і менше горючих газів, ніж бавовняні тканини без покриття.

Використання фітату амонію [84, 85] окрім зниження димовиділення та підвищення вогнестійкості додатково забезпечує антибактеріальний ефект. Вважають, що використання фітату амонію та хітозану – це не тільки доречний підхід до зменшення небезпеки для навколишнього середовища але й спосіб різкого підвищення термостабільності вогнезахисних покриттів в зоні високих температур, що і забезпечує придушення димовиділення під час терморозкладання композицій. Такі композиції дозволили значно розширити область використання віскозних тканин [84]. Враховуючи екологічну чистоту фіта ту амонію та хітозану

пропонується обробляти такою композицією всі целюлозні волокна та тканини.

Звісно, результати та обґрунтовані переваги композиції на основі фітату амонію та хітозану знайшли подальший розвиток у виробництві поліамідних волокон, а саме поліаміду 66. Авторами роботи [86] було запропоновано окрім поліелектролітів (хітозан, альгінат натрію, фітинова кислота, монтморилоніт) використовувати як зшиваючий агент окислену сахарозу та лимонну кислоту. У порівнянні цих крос-лінкерів саме окислена сахароза здійснює більший вплив на підвищення вогнестійкості поліамідної тканини РА 66, має достатній потенціал, щоб розглядатися одночасно як зелений крос-лінкер і антипірен.

У разі використання хітозану та лігносульфонату можливо отримати зменшення швидкості тепловиділення та значне придушення димовиділення [87, 88]. Автори [88] вважають, що вогнезахисний механізм системи реалізується в газовій фазі, оскільки в процесі термічної деградації утворюється більше негорючих продуктів.

Авторами [89] доведено, що поетапна модифікація поверхні волокна поліамідної тканини фосфорильованим хітозаном за допомогою УФ-індукованого щеплення з подальшим пошаровим нанесенням композицій на основі фітинової кислоти, хітозану та окисленого альгінату натрію та проведенням в шарах іонної та ковалентної взаємодії забезпечує надання поліамідній тканині гідрофільності, підвищення кисневого індексу та утворення напівкоксу, що сприяє загальному підвищенню вогнестійкості. Авторами пропонується використовувати розроблений метод обробки також для поліестеру та бавовни.

Показано, що тип фосфоровмісної сполуки, її структура та фізико-хімічні властивості грають суттєву роль у формуванні вогнезахисних властивостей захисних покриттів нанесених пошаровою збіркою [90].

Часто використовують метод пошарової збірки для одержання інтумесцентних багатшарових покриттів, які під дією вогню здатні

спучуватися, збільшуючи товщину покриття та термоізолюючи тканину. Зазвичай такі покриття актуальні для оббивних та оздоблювальних матеріалів, наприклад, в місцях великого скупчення людей. Але у такому разі зі зниженням швидкості тепловиділення та температури на поверхні покриття все ж таки не зменшується виділення токсичного диму. Такі результати одержані підчас нанесення інтумесцентного покриття на основі поліаліламін–поліфосфатної композиції по поліамідних тканинах [91, 92–94].

В роботі [95] показано позитивний досвід одержання бавовняної тканини з підвищеними вогнезахисними властивостями після пошарової збірки покриття на поверхні її волокон. Композиції на основі фосфорильованого поліетиленіміну (P-PEI) і гідрофобно модифікованого поліфосфату амонію окрім підвищення вогнестійкості надавали поверхні тканини гідрофобність та інгібували виділення горючих газів, що має великий потенціал у застосуванні багатофункціональних бавовняних тканин. Крім того, бавовняні тканини з покриттям показали невелику затримку займання, що супроводжувалося помітним зниженням виділення тепла та індексу зростання швидкості пожежі, що свідчить про виняткову пожежну безпеку.

Вважають, що створення на поверхні бавовняної тканини декількох бішарів покриття дозволяє підвищити утворення напівкоксу який захищає тканину від загоряння [96]. З цією метою використовували катіонований крохмаль та наночастинки вермікуліту та діоксиду титану [97]. Разом з позитивними властивостями було зафіксовано утворення нерівномірного за товщиною покриття, що під час дії вогню провокує утворення центрів деформаційного напруження та призведе до розвинення деформаційних тріщин в покритті та зниження теплозахисних властивостей.

Таким чином, представляється доцільним використовувати метод пошарової збірки захисного покриття. Переваги цього методу полягають у можливості перекривання поверхневих дефектів кожного шару покриття

наступним шаром. Але, як свідчать автори [18], для надійного захисту тканини потрібно дуже багато шарів покриття, це, звісно, затрудняє процес просочення тканини та значно збільшує час їх обробки. До переваг пошарової збірки захисних покриттів можна віднести їх здатність захищати від електромагнітного випромінювання, а також підвищувати кисневий індекс, одночасно значно зменшуючи димовиділення.

Судячи з технічної літератури, можна зробити висновки, що найлегше створювати захисне покриття на бавовняній тканині методом пошарової збірки. У разі вогнезахисту синтетичних тканин потрібна попередня модифікація волокон тканини з подальшим нанесенням бішарів вогнезахисного покриття, кількість яких залежить від типу тканини та її призначення.

1.3. Використання антипіренів для вогнезахисту текстильних матеріалів та вимоги до них

В загальному вигляді дія антипірену під час дії вогню на тканину проявляється у створенні теплового бар'єру за рахунок карбонізації поверхні [98] з утворенням коксу в целюлозних [99] або напівкоксу в поліакрилових волокнах [3, 98].

Як антипірени для текстильних матеріалів використовують водні розчини неорганічних сполук, органічні, зазвичай такі що містять бензольне кільце, а також кремнійорганічні сполуки, модифіковані різними хімічними елементами для посилення вогнезахисного ефекту.

В роботі [98] повідомляється про використання поліфосфатів амонію, фосфор- та нітрогенвмісних антипіренів для модифікування поліакрилових волокон. Гідроксид алюмінію, різні борати, що можуть спучуватися під час нагрівання [99, 100], здатні створювати склоподібні поверхневі плівки, які діють як тепловий бар'єр. В деяких публікаціях описується метод введення негорючих неорганічних речовин, таких як кремнезем, на стадії формування віскозного волокна [101]. Для

запобігання вимивання кремнезему використовують алюмінатні сполуки, які утворюють з кремнеземом нерозчинні алюмосилікати. Зазначається [102], що введення диоксиду кремнію в регеновані целюлозні волокна пропонує «зелену» альтернативу сучасним високоефективним але токсичним антипіреновим композиціям. В роботі [103] пропонується використовувати для виготовлення антипіренів текстильні відходи поліфеніленсульфіду, додавання яких покращує вогнестійкість, знижує пікову швидкість виділення тепла і сприяє утворенню коксу.

Перспективним також признаються складні композиції, які за рахунок синергетичного ефекту здатні значно змінювати стійкість до дії вогню тканини різного хімічного складу та структури. Наприклад, в роботі [104] наведені результати дослідження впливу оксиду сурми III, яка сама не діє як уповільнювач горіння, але у суміші з бромвмісними органічними сполуками проявляє значний синергетичний ефект [105].

В технічній літературі дуже часто можна знайти інформацію щодо використання поліфосфату амонію як антипірену [106, 107]. Наприклад, автори [108] повідомляють про позитивний досвід сумісного використання поліфосфату амонію та амінофункціоналізованих вуглецевих нанотрубок на поліакрилонітрильній матриці для підвищення вогнестійкості целюлозних повітряних фільтрів. Повідомляється, що розроблений склад вогнезахисної композиції можна з успіхом використовувати в салонах автомобілів, для фільтрації повітря і навіть в будівельних матеріалах. Поліфосфат амонію демонструє поліфункціональну дію як антипірен: його модифікування гексагідратом нітрату заліза (III) дозволяє підвищити вогнезахисні властивості епоксидної смоли [84].

Поліфосфат амонію достатньо ефективно діє як антипірен і під час захисту вовни. З добавками тальку та малеїнового ангідриду, який використаний для прищеплення компонентів до поверхні вовни антипірен підвищує вогнестійкість, ініціює самозагасання, підвищує термостабільність [109].

Використання окрім фосфату амонію N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]-етилендіаміну, наночастинок диоксиду титану та пластинчастого графіту дозволяє знизити горючість меблевого текстилю, підвищити гідрофобність та міцність на розрив [110].

В роботі [111] запропоновано використовувати червоний фосфор інкапсульований кремнеземом як вогнезахисна добавка до текстильних матеріалів. Капсули були одержані гідролізом тетраетил ортосилікату водною дисперсією червоного фосфору. Тканини оброблені такими гранулами набувають властивості самогасання.

В роботі [112] запропоновано використання скляних мікросфер для підвищення теплоізоляції текстильних матеріалів, а також наночастинок диоксиду титану для захисту від дії ультрафіолетового випромінювання.

Розроблені композиції дозволяють підвищити не тільки теплоізоляцію тканини, але й підвищити звукоізоляцію, що є актуальним під час оздоблювання автомобільного салону або для обробки штор нового покоління.

Але, не зважаючи на очевидні переваги від використання «зелених» складів антипіренових композицій в технічній літературі з'являється нова інформація щодо використання традиційних складів на основі фосфороорганічних сполук, галогенованих органічних сполук, що містять додатково нітроген для створення синергетичного ефекту.

Фосфоровмісні сполуки використовують як для безпосередньої модифікації волокна [113], так і в якості складової просочувальної композиції для проведення золь-гель процесу або пошарової збірки покриття. Наприклад, фосфінат алюмінію, що введений у склад розплаву поліетилентерефталату, значно покращує вогнезахисні властивості ПЕТ-тканини. Використання його в складі просочувальної композиції забезпечує збільшення утворення напівкоксу під час дії полум'я, що також підвищує термостійкість тканини [113].

Для підвищення вогнезахисту полібутілентерфталатного волокна використовували 3-гідроксифенілфосфонілпропанову кислоту [114] наночасток TiO_2 та Sb_2O_3 . Зафіксовано позитивний результат щодо підвищення вогнестійкості, кисневого індексу синтетичної тканини.

Взагалі органічні фосфоровмісні сполуки найчастіше використовуються для підвищення вогнезахисту синтетичних тканин та запобігання утворенню «горючих крапель» [56].

В роботі [90] наведені результати порівняння ефективної дії фітинової кислоти, графенфосфонової кислоти та похідного DOPO (9,10-дигідро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида) на вогнезахист поліамідної тканини PA 66. Було показано, що вогнезахисні властивості тканини покращуються незалежно від виду фосфоровмісної речовини. Структура фосфороорганічної сполуки впливає на термостійкість тканини, змінення кисневого індексу та рівень димовиділення. Похідні DOPO також успішно використовуються для підвищення вогнестійкості синтетичної шкіри [115].

В роботі [116] запропоновано використовувати обробку целюлозних волокон фосфор- та сульфуровмісними сполуками для консервації історичних гобеленів. Зазначається, що рН просочувальної композиції має критичний вплив на цілісність історичних гобеленів, тому розроблено підхід для модулювання рН кінцевого продукту обробки волокон.

Найефективніша дія фосфоровмісних сполук проявляється у разі просочення целюлозних матеріалів (бавовни, віскози, або сумішевих бавовняно-віскозних тканин). Не залежно від методу нанесення покриття використання фітату натрію та 3-амінопропілтриетоксисилану показали підвищення вогнестійкості та зниження димоутворення [83].

У разі сумісного використання фітинової кислоти, хітозану та наночастинок кремнезему та диоксиду титану можливо підвищити вогнестійкість поліамідних волокон [117]. Регулюючи співвідношення компонентів просочувальної композиції можна регулювати швидкість

виділення тепла під час дії вогню, вихід напівкоксу, підвищити міцність на розрив.

Різні композиції органічних фосфатів та розчинів солей металів дозволяють не тільки регулювати властивості, якими тканина вже володіє, але й надавати їй нові, наприклад, антибактеріальну [118]. Авторами роботи було встановлено можливість виникнення антибактеріальної дії текстильних матеріалів за рахунок використання дифосфату малонату та наночастинок срібла, при чому розмір цих частинок впливав на пригнічення росту бактерій.

Взагалі введення наночастинок неорганічних сполук значно підвищує вогнезахисні властивості текстильних матеріалів. В роботі [119] зазначається позитивний вплив від введення наночастинок кремнезему на целюлозне волокно. Важливим спостереженням є вплив концентрації нанокремнезему на поверхні целюлози – встановлено, що оптимальним є використання 4%-ної концентрації нанокремнезему. Збільшення концентрації наночастинок кремнезему підвищує вогнезахисні властивості але призводить до зниження термічної стабільності.

Наночастинки кремнезему, модифіковані амінофункціональними групами, можуть підвищувати вогнестійкість бавовняних тканин та збільшувати їх гідрофобність [120].

Звісно, структура та товщина текстильного матеріалу часто не дозволяє використовувати відомі ефективні вогнезахисні композиції, які значно зменшують м'якість та еластичність тканини, а іноді можуть змінювати її фарбування завдяки наявності в своєму складі агресивних компонентів. В таких випадках використовують або істинні розчини солей металів здатних до адгезії на поверхні волокон, або наносуспензії малої концентрації для закріплення на поверхні волокон тканини наночастинок антипіренів. Наприклад, в роботі [121] запропоновано використовувати розчини сульфату заліза, алюмінію та титану низької концентрації для адсорбції на поверхні волокон шовкової тканини. Показано, що

використання вказаних солей металів підвищує вогнестійкість шовку, а достатньо надійне закріплення їх на поверхні волокон дозволяє зберігати високу вогнестійкість навіть після 10-кратного активного прання тканини. Одночасно спостерігалось зниження викидів диму за рахунок утворення напівкоксу.

В роботі [122] для підвищення вогнестійкості шовку використовували фітинову кислоту з наночастинками діоксиду титану, модифікованими 1,2,3,4-бутантетракарбонною кислотою. Результатом обробки поверхні шовкової тканини стало підвищення вогнестійкості яка зберігалася навіть після 25 прань.

У разі використання двохвалентних солей заліза у комплексі з меланіном та зв'язуючими речовинами з морських мідій було одержано позитивний результат у підвищенні вогнестійкості та захисту від ультрафіолетового випромінювання шовкової тканини [123].

Конденсований танін, отриманий з бульб *Dioscorea cirrhosa*, був використаний як новий та екологічно чистий вогнезахисний агент для підвищення теплового захисту та вогнезахисних властивостей шовкового текстилю [124]. Використання природної сировини є перспективною альтернативою традиційним антипіренам для обробки шовкового текстилю.

В роботі [125] запропоновано використовувати для розширення функціональних властивостей шовкових тканин флавоноїди (байкалін, кверцетин і рутін) з подальшою протравою сульфатами заліза та титану. Показано, що така обробка шовку сприяє підвищенню вогнезахисних властивостей, збільшенню напівкоксу та придушенню димоутворення.

Добавки борвмісних сполук також впливають на підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів. Наприклад, використання гліцеролборатного ефіру лимонної кислоти значно покращує вогнезахисні властивості шовкової тканини [126]. Зазначається, що вказаний комплекс має великий потенціал, щоб служити відповідною альтернативою

токсичним галогеновим агентам для покращення стійкості до шовкових тканин.

Зазвичай, складні комплекси що містять зв'язані бор, нітроген та фосфор, використовують для підвищення поліакрилонітрильного волокна [127]. В цій роботі було запропоновано метод одержання такого комплексу шляхом конденсації гексахлорциклотрифосфазену, заміщеного гідроксифенілборною кислотою, який, завдяки великій площі поверхні, великій каналній пористості і високому вмісту бору, нітрогену та фосфору знижує пікову швидкість виділення тепла, загальну кількість диму та CO та підвищує міцність на розрив.

Таким чином, можна підсумувати інформацію стосовно використання антипіренів, що найперспективнішими та універсальними є кремнійорганічні речовини, які забезпечують утворення силоксанового каркасу на поверхні волокна тканини, та прості нетоксичні фосфоровмісні сполуки – поліфосфати амонію або натрію. Використання фосфорорганічних сполук значно ускладнює процес створення комплексної антипіренової композиції, підвищує не тільки коштовність, а й токсичність композиції та продуктів її розкладання під час дії полум'я.

1.4. Вплив антипіренів на навколишнє середовище

Ускладнення структури вогнезахисного покриття призведе до негативних наслідків стосовно екологічної обстановки навколишнього середовища. Синергетичний ефект від дії фосфор-, нітроген- та галогенвмісних кремнійорганічних речовин є логічним поясненням їх широкого використання як компонентів вогнезахисних покриттів по текстильних та будівельних матеріалах. Але потрібно пам'ятати, що вічних матеріалів не існує, тобто завжди настає момент утилізації матеріалу захищеному вогнезахисним покриттям [128–130]. Зазвичай, утилізація відбувається у високотемпературних печах і супроводжується виділенням в повітря великої кількості димових газів, які містять токсичні компоненти

[131]. Під час терморозкладання текстильних матеріалів окрім газової компоненти у повітря виділяється велика кількість дрібних твердих частинок, які уносяться з димовими газами на великі відстані та поступово осаджуються на ґрунт та воду [132–134]. Найдрібніші частинки достатньо довго переміщуються з повітрям на великі відстані. Це підтверджується цілою низкою досліджень, які проводилися науковцями різних країн [135–137]. Наприклад, науковцями Швеції були проведені дослідження якості повітря, яке переміщувалося з південних районів Європи на північ [138]. Результати вимірювань довели наявність в повітрі залишків розкладання бромованого циклоалкану гексабромциклододекану, який широко використовується в Європі і не використовується в Швеції [139]. Масштабні вимірювання повітря, ґрунту, води, продуктів харчування (морської риби тощо) показали високі концентрації гексабромциклододекану, що свідчить про біоаккумуляцію [140]. Перші одержані результати довели необхідність проведення більш детальних досліджень стосовно впливу на екологію компонентів вогнезахисних композицій та продуктів їх розкладання.

В підрозділах 1.2–1.3 було показано, що ефективність антипіренів збільшується, якщо використовувати комбінацію методів золь-гель та пошарової збірки за рахунок ініціювання побудови просторових структур в тонких плівках, які зшиті один з одним ковалентними зв'язками. Така структура нагадує шарувату силікатну структуру характерну для природних глинистих матеріалів, яка здатна змінювати свій об'єм в залежності від вологості або температури сушіння. В покриттях така структура будується за рахунок поєднання кремнійорганічної основи з фосфорорганічною сполукою, особливо якщо вона додатково галогенована або містить атоми нітрогену. Об'ємна розвинена структура забезпечує термостабільність захисного покриття в певному інтервалі температур, який залежить від індивідуальних фізичних властивостей компонентів захисного покриття. Але за умов дії високих температур такі структури

достатньо легко розкладаються на складові, ступінь токсичності яких потребує додаткового вивчення [109].

В роботі [103] наведені результати досліджень стосовно впливу поліхлорованих антипіренів (дихлоранів) та їх впливу на навколишнє середовище. В роботі [104] визначено забруднення повітря і ґрунту, а також встановлено акумулювання шкідливих речовин у рибі й мулі водоймах Індонезії. Дихлорани також знайдені в ґрунті, воді та рибі Китаю [137, 142].

В роботі [143] наведені результати досліджень крові дітей Мексики у віці 6–13 років, які мешкали в промислових, міських та сільських районах. Встановлено, що вміст полібромованих дифенілових ефірів в крові дітей з міської та промислової місцевості вдвічі вищий ніж у дітей, які мешкають в селах. Автори роботи вважають, що підвищений рівень забруднення крові залишками антипіренів пов'язаний також з використанням їх не тільки як компонентів вогнезахисних покриттів по текстильним та будівельним матеріалам, але й у якості вогнестійких наповнювачів пластмас. Згідно з досліджень [144] бромовані сполуки, що є компонентнами вогнестійких пластмас, достатньо легко вилугуються під дією гумінових речовин, тому на відкритих звалищах відходів відбувається потрапляння цих сполук у ґрунт під дією кліматичних умов.

Полібромдифенілові ефіри та декабромдифенілетан часто зустрічаються в побутових товарах через використання вторинної сировини у виробництві. Під дією кліматичних умов вони здатні розкладатися до менш бромованих бромдифенілових ефірів, які, розповсюджуючись повітрям, впливають на легені людини.

Фосфороорганічні сполуки були виявлені в грудному молоці жінок з Японії, Філіппін та В'єтнаму. Авторами роботи [145] було встановлено, що понад 60% проб грудного молока було забруднено трис(2хлоретил)фосфатом та трифенліфосфатом, причому найбільший вміст зареєстрований у жінок Філіппін. Вважають, що це може бути

пов'язане з відмінностями у складах антипіренових композицій, які, зазвичай, використовуються в цих країнах.

Автори [102] вважають, що світове виробництво майже 3 мільйонів тонн антипіренів створює значні екологічні проблеми як під час синтезу хімічних речовин, так і під час утилізації відходів текстилю. Як альтернативне рішення вони пропонують використовувати модифікацію волокон целюлози в бавовняних та віскозних тканинах силікатними складами на основі кремнезему, що запобігає вимиванню антипіренової компоненти під час прання, а також значно зменшує видалення фарби з текстильного матеріалу.

Авторами роботи [146] встановлено вплив 1,3,5-трис-(2,3-дибромпропіл)-1,3,5-триазін-2,4,6-триону (TDBP-TAZTO) на забруднення навколишнього середовища Японії та здоров'я людей. Встановлено, що антипірен з такою розвиненою структурою піддається гідрофільному перетворенню, в результаті чого його дуже важко видалити зі стічних вод та мулу за технологією, яка зараз використовується в Японії. Авторами зроблено наголос, що забруднення вказаним антипіреном навколишнього середовища створює велику небезпеку для здоров'я людей, зокрема для щитовидної залози, особливо якщо продукти розкладання знаходяться в пилу виробничих приміщень. Зазначається, що розробка нових перспективних складних антипіренових композицій призведе до непередбаченого забруднення повітря, ґрунту та води в наслідок вилуговування на звалищах відходів або робочих майданчиків, а ретельних досліджень щодо їх впливу на екологічний стан навколишнього середовища практично не вивчається, що викликає зростання занепокоєння з цього питання. Зроблено висновок стосовно необхідності розробки нових типів антипіренів, які легше розкладаються під час утилізації на нетоксичні складові. При цьому необхідно активізувати наукові дослідження екологічного ризику, який створюють антипірени нового покоління та продукти їх розкладання [146].

Відповідно до висновків зроблених науковцями-екологами стало загальноприйнятим шукати такі склади антипіренів, які не містять елементів підвищуючих токсичність: галогенів, бору та фосфорорганічних структур. В роботі [147] запропоновано використовувати полібензоксазин більш екологічний продукт з більш високою власною вогнестійкістю. Вважають, що найближчим часом швидкими темпами буде розвиватися «зелена» альтернатива сучасним класам антипіренів [148].

У цьому сенсі перспективними представляються антипіренові композиції на основі хітозану та лігносульфонату [87], які вважаються екологічно чистими та такими, що не впливають на загальне забруднення навколишнього середовища.

Авторами [116] пропонується використовувати екологічно чистий метод обробки поверхні волокон модифікаторами з подальшим закріпленням їх за рахунок проведення хімічних реакцій, що забезпечує підвищення вогнестійкості тканини за рахунок фосфорилування та сульфатування молекул целюлози.

Інший підхід до зниження ступеню забруднення навколишнього середовища антипіренами та продуктами їх розкладання є використання таких речовин, які не здатні виділяти токсичні продукти під час піролізу. Таким умовам відповідають фосфоровмісні сполуки, в яких відсутній ковалентний зв'язок P-Alk, або P-hal. Зазвичай саме такі сполуки мають схильність до полімеризації, утворюючи щільну плівку на поверхні волокна [110].

1.5. Висновки та обґрунтування напрямку досліджень

Проведений аналітичний огляд технічної літератури дозволив встановити, що найперспективнішими для одержання вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах визнані золь-гель метод, пошарова збірка та комбінації цих двох методів. Використання золь-гель методу дозволяє наносити на поверхню волокон тканини тонку, субмікронного

рівня гелеву плівку, яка надійно закріплюється шляхом хімічних перетворень. Антипірени наносяться двома шляхами: або додаються в золь з подальшою взаємодією з зоєм під час висушування покриття, або наносяться окремими шарами на поверхню гелевого покриття.

Найбільш ефективними вважають антипірени фосфоорганічної будови, які додатково містять атоми галогенів та боратні групи. Кремнійорганічні компоненти, зазвичай, мають розвинену будову, для підвищення вогнестійкості містять фенольні групи. Такі структури потрібно попередньо синтезувати, що є достатньо складною задачею. Окрім цього фосфорорганічні сполуки, які містять галогенові замісники та аміно- або нітрогрупи теж необхідно спочатку синтезувати. Потрібно брати до уваги, що саме така розвинена структура компонентів вогнезахисного покриття забезпечує утворення коксового залишку під час дії полум'я на оброблену тканину, тобто тканина достатньо швидко руйнується.

Таким чином, складний синтез компонентів вогнезахисних композицій не забезпечує зберігання цілісності обробленої тканини під дією полум'я. Окрім того, потрібно враховувати ступінь токсичності компонентів вогнезахисних покриттів та їх негативний вплив на екологічний стан навколишнього середовища, а також високу ціну компонентів.

Отже, визначено доцільним розробити склад вогнезахисної композиції на основі безпечних компонентів, спростити технологію її одержання та нанесення на волокна текстильного матеріалу. В цьому сенсі перспективними можуть бути гелі кремнекислоти одержані на основі безпечного рідкого скла. Мета роботи та завдання, що дозволяють її досягти, наведені у вступі.

Розділ 2. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОДЕРЖАННЯ СТІЙКИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЗОЛІВ SiO_2 НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

2.1. Обґрунтування вибору прекурсору SiO_2

Для досліджень використовували золі та гелі SiO_2 неорганічного походження: кремнезоль, силікагель та кремнекислоту одержану шляхом обмінної реакції між силікатом натрію (рідке скло) та оцтовою кислотою. В якості прекурсорів органічного походження використовували гель етилсилікату-32 (гель ЕТС) та метилтриетоксисилану (гель МТЕОС).

Процеси термодеструкції кремнеземвмісних прекурсорів вогнезахисних композицій досліджували за допомогою диференціально-термічного та рентгенофазового методів аналізу та оптичної мікроскопії. Криві ДТА одержували на дериватографі ОД-102 в інтервалі температур 20–1000 °С зі швидкістю зростання температури 10 °С/хв.[149]. Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М у $\text{CuK}\alpha$ – випромінюванні. Мікроскопічний аналіз поверхні покриття проводили у відбитому світлі з використанням оптичного мікроскопу Digital Microscope S10 1000x.

Криві ДТА прекурсорів гелевого покриття подібні за формою (рис. 2.1–2.4). Дифузний малої інтенсивності ендотермічний ефект в інтервалі температур 85–125 °С, який супроводжується незначною втратою маси, відповідає початку терморозкладання кремнезолі, кремнекислоти та силікагелю.

При подальшому нагріванні до температури близько 640 °С відбувається утворення безводного аморфного SiO_2 що супроводжується незначним екзотермічним ефектом без зміни маси. Незначні екзотермічні ефекти близько температури 820 °С без помітної зміни маси можна віднести до кристалізації SiO_2 .

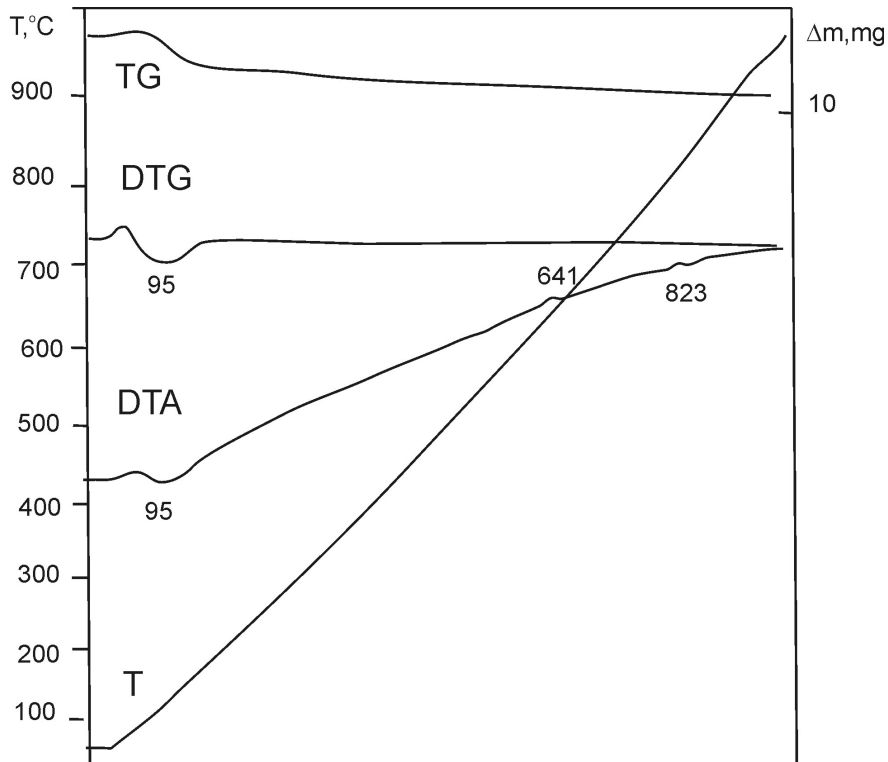


Рис.2.1. Диференційно-термічний аналіз кремнекислоти

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.2.2).

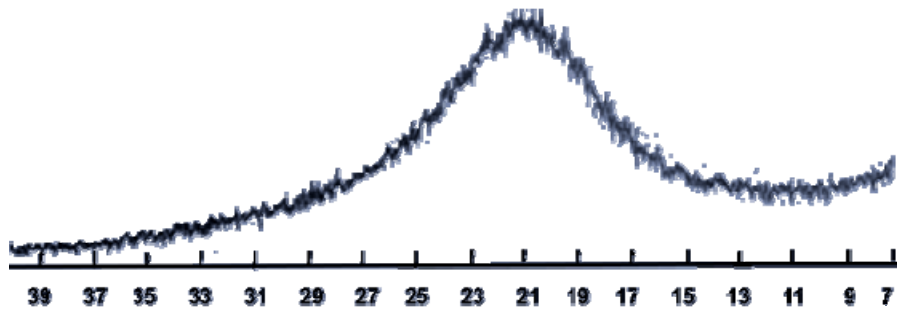


Рис.2.2 Рентгенограма кремнекислоти, випаленої при 840 °С/1год

Дуже слабка кристалізація 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 [69].

На відміну від кремнезолу та кремнекислоти на термограмі силікагелю (рис.2.3) присутній слабо виражений ендотермічний ефект за температури 917°C , який, ймовірно, відповідає процесу руйнування клатратів.

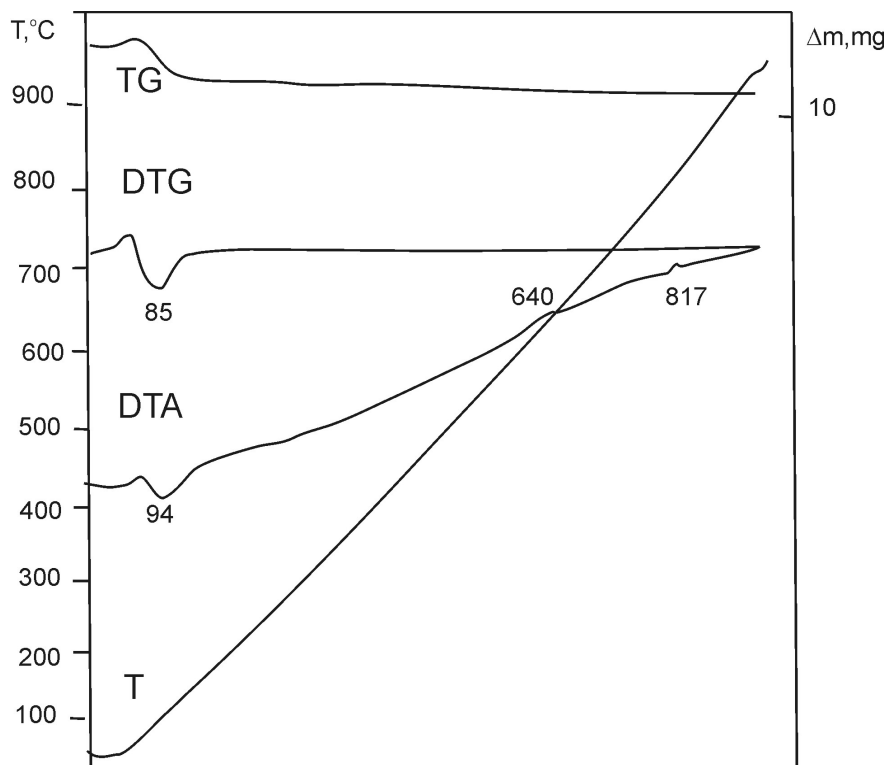


Рис.2.3. Диференційно-термічний аналіз кремнезолу

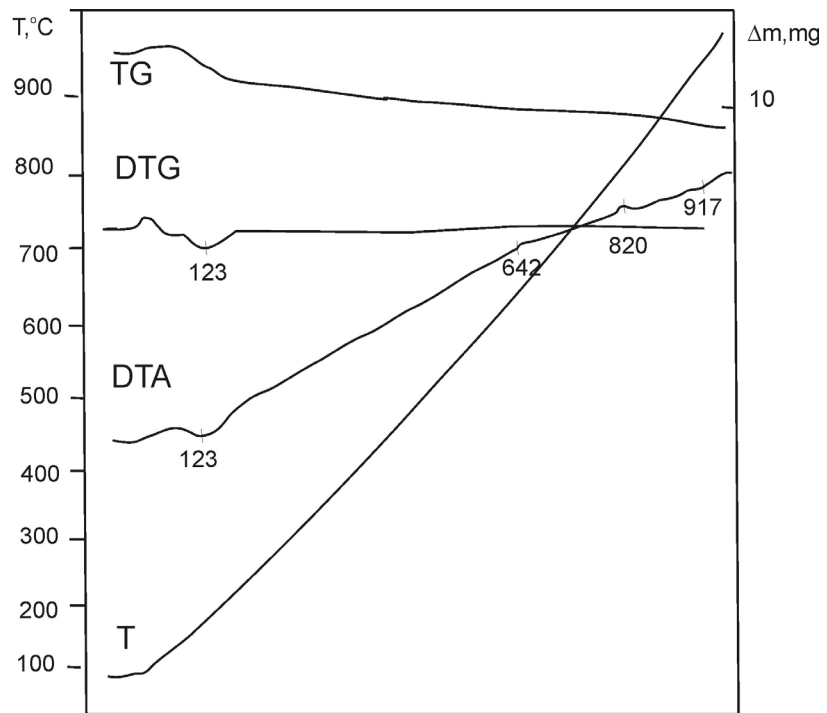


Рис.2.4. Диференційно-термічний аналіз силікагелю

Кремнійорганічні прекурсори розкладаються зі значним ендотермічним ефектом (рис.2.5).

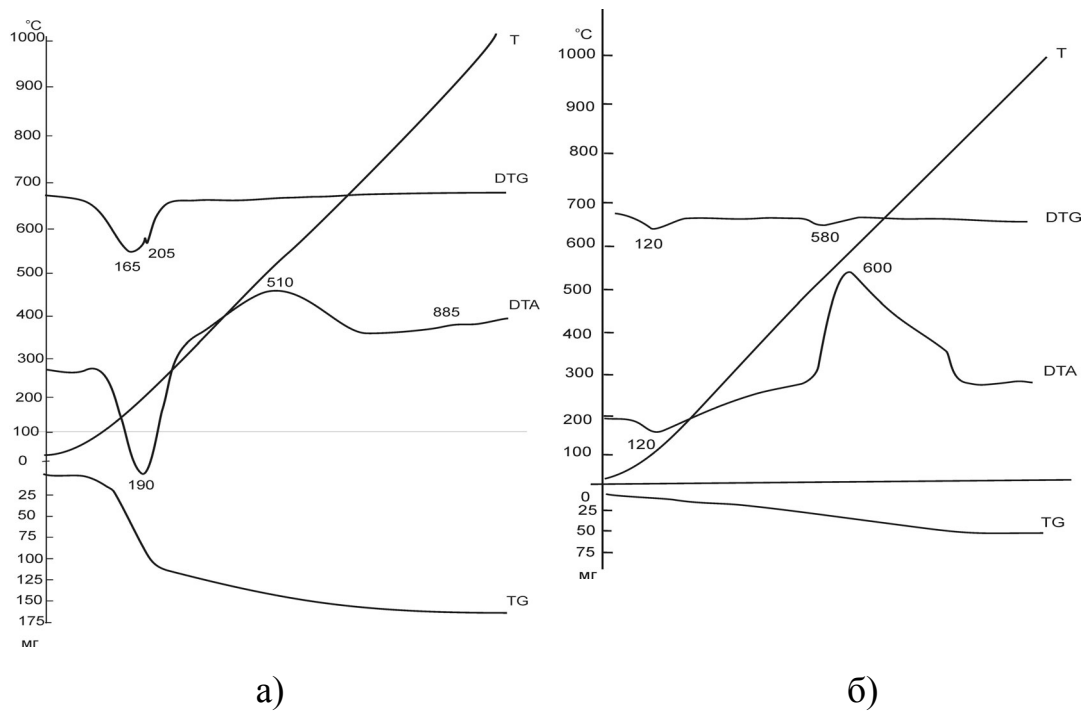


Рис. 2.5. Диференційно-термічний аналіз кремнійорганічних гелів на основі: а) метилтриетоксисилану, б) етилсилікату-32

Крім того, гелі на основі кремнійорганічних прекурсорів піддаються термоокислювальній деструкції зі значним екзотермічним ефектом в інтервалі 520–600 °С, який супроводжується додатковою втратою маси. Незначний екзотермічний ефект при температурі 885 °С свідчить про початок кристалізації SiO₂.

Втрати маси силікагелю, кремнекислоти та кремнезолу більш ніж вдвічі менші ніж втрати маси етилсилікатного гелю під час нагрівання (табл.2.1). Загальні втрати маси кремнекислоти складають 8,22 %, кремнезолу – 6,91 %, силікагелю – 11,52 %. Приріст втрат маси під час нагрівання цих прекурсорів становить менше 1 %, а в точках ендотермічного ефекту – 0,86–2,3 %.

На відміну від прекурсорів неорганічного походження гелі етилсилікату розкладається активніше: в точці ендотермічного ефекту спостерігається втрата маси до 13 %, а приріст втрат маси становить 5,97 %. Але помітний приріст втрат маси зберігається в інтервалі температур 100–250 °С, тобто до температури, яка відповідає закінченню процесів термодеструкції етилсилікатного гелю та виходу кривої ДТА на базову лінію. Термоокислювальна деструкція етилсилікатного гелю за температур 300–650 °С супроводжується приростом втрат маси в інтервалі 0,31–0,8 %.

Таблиця 2.1

Втрати маси прекурсорів гелевого покриття *

Т, °С	Кремнеземистий прекурсор									
	кремнезоль		кремнекислота		силікагель		гель ЕТС		гель МТЕОС	
	Lm	ΔLm	Lm	ΔLm	Lm	ΔLm	Lm	ΔLm	Lm	ΔLm
100	4,32	0	2,47	0	0,77	0	2,19	0	0,36	0
150	5,18	0,86	4,11	1,64	3,07	2,3	8,16	5,97	0,72	0,36
200	5,18	0	4,52	0,41	3,84	0,77	13,13	4,97	1,08	0,36
250	5,62	0,44	4,93	0,41	4,61	0,77	16,88	3,75	1,58	0,5
300	5,62	0	5,45	0,52	4,61	0	17,5	0,62	2,02	0,44
350	5,62	0	5,45	0	5,37	0,76	18,3	0,8	2,52	0,5
400	5,62	0	5,75	0,3	5,76	0,39	19,06	0,76	2,74	0,22

450	6,05	0,43	6,17	0,42	6,53	0,77	19,69	0,63	3,24	0,5
500	6,05	0	6,57	0,40	6,91	0,38	20,00	0,31	3,24	0
550	6,91	0,86	6,99	0,42	7,68	0,77	20,63	0,63	3,96	0,72
600	6,91	0	6,99	0	8,06	0,38	20,94	0,31	4,32	0,36
650	6,91	0	6,99	0	8,45	0,39	21,25	0,31	5,04	0,72
700	6,91	0	7,40	0,41	8,83	0,38	21,56	0,31	5,76	0,72
750	6,91	0	7,40	0	9,21	0,38	21,75	0,19	6,12	0,36
800	6,91	0	7,40	0	9,21	0	21,88	0,13	6,48	0,36
850	6,91	0	7,40	0	9,60	0,39	21,96	0,08	6,48	0
900	6,91	0	7,81	0,41	9,98	0,38	22,19	0,23	6,48	0
950	6,91	0	8,22	0,41	10,75	0,77	22,19	0	6,62	0,14
1000	6,91	0	8,22	0	11,52	0,77	22,19	0	6,84	0,22

* L_m – втрати маси, % ΔL_m – приріст втрат маси, %

Гель метилтриетоксисилану втрачає 6,84 % маси у разі нагрівання до 1000 °С. Приріст втрат маси практично не відрізняється від результатів одержаних під час термографічного аналізу кремнекислоти. В точці екзотермічного ефекту (600°С) втрати маси становили 0,31 % , що практично відповідає втратам маси прекурсорів неорганічного походження.

На рис.2.6 представлена мікроструктура зразків тканини обробленої вогнезахисними композиціями на основі МТЕОС, ЕТС та кремнекислоти одержаної з рідкого скла. .



а)

б)

в)

Рис. 2.6. Мікроструктура покриттів по бавовняних тканинах на основі: а) метилтриетоксисилану, б) етилсилікату-32 та в) кремнекислоти

Структура покриттів після вогневих випробувань не зруйнована. Покриття на основі неорганічного прекурсору (рис.4, в) навіть в зоні дії вогню на тканину не зруйноване, але дало усадку внаслідок часткового піролізу целюлози ниток тканини.

Відомо, що золі SiO_2 набувають стабільності в часі, тобто не коагулюють в двох інтервалах рН: менше 2 та більше 10 [5]. Золі 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 кремнезолу і відповідає прямо пропорційно цій величині.

Досліджувані гелі найчастіше використовуються в різних галузях промисловості зокрема як вихідні компоненти (прекурсори) вогнезахисних композицій для текстильних та будівельних матеріалів.

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

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 кремнезолів не доцільне для вогнезахисту текстильних матеріалів, тому що довготривалий вплив сильно лужного або сильно кислого середовища негативно впливає на фізико-механічні властивості текстилю, а також на шкіру людини у разі зволоження просоченої тканини. Крім того, потрібно брати до уваги, що під час утилізації в високотемпературних печах в окисному середовищі відбувається високотемпературне окиснення тривалентного хрому в високотоксичну канцерогенну форму хрому VI. Тому, відповідно до мети

даних досліджень створити безпечну технологію вогнезахисних покриттів використання кремнезолу не доцільне.

Силікагель за результатами ДТА може бути використаний як компонент вогнезахисного покриття, але, враховуючи наявність ендотермічного ефекту в області 900–1000 °С, який може бути віднесений процесу руйнування клатратів води що утворилися під час поліконденсації в кислих умовах одержання золю SiO_2 , виникають сумніви щодо однорідності гелю. В попередніх дослідженнях було встановлено, що більш однорідний вихідний золь SiO_2 тим більш щільне гелеве покриття по волокнах ниток тканини і тим вищий вогнезахист текстильного матеріалу.

Кремнекислота, що одержана обмінною реакцією силікату натрію та оцтової кислоти в найбільшому ступені відповідає вимогам до прекурсорів вогнезахисних покриттів. Кислотність вихідного золю становить 5,5–6. Дуже слабка кристалізація SiO_2 (практично утворення крипто кристалічної фази) свідчить про наявність 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 [1] та запобігає руйнуванню покриття під час вогневих досліджень (рис.4).

Основним недоліком органічних прекурсорів є наявність на кривих ДТА значних екзотермічних ефектів які відповідають термоокислювальній деструкції і додатково підвищують температуру покриття під час дії полум'я.

З точки зору втрат маси досліджуваних гелів принциповим є не тільки сумарна втрата маси покриття, але й швидкість її втрати, тобто приріст втрати маси. Не зважаючи на те, що в інтервалі 20–1000 °С неорганічні прекурсори втрачають близько 7–12 % маси, покриття під час вогневих досліджень не руйнується. Це пояснюється малими значеннями приросту втрат маси в інтервалах температур, в яких на термограмах присутні ендотермічні ефекти. Така ж сама ситуація спостерігається і у

випадку використання як прекурсорів етилсилікату або метилтриетоксисилану: незважаючи на значно більші сумарні втрати маси при термообробці гелів на основі кремнійорганічних сполук мала швидкість зростання втрат маси запобігає руйнуванню покриття під час вогневих випробувань завдяки чому оброблені тканини не загоряються, а поступово обвуглюються під дією вогню.

Таким чином, в результаті проведеного термографічного дослідження органічних та неорганічних прекурсорів кремнеземистого покриття вивчено процеси термодеструкції гелів SiO_2 на основі різних прекурсорів: органічних (метилтриетоксисилан, етилсилікат) та неорганічних (кремнезоль, силікагель, кремнекислота). Основним недоліком органічних прекурсорів є наявність на кривих ДТА значних екзотермічних ефектів які відповідають термоокислювальній деструкції і додатково підвищують температуру покриття під час дії полум'я.

Досліджено вплив втрат маси гелів при нагріванні на цілісність вогнезахисного покриття. Встановлено, що під час термодеструкції неорганічні прекурсори SiO_2 мають значно менші втрати маси, що робить їх перспективними для отримання вогнезахисних композицій по текстильних матеріалах. Враховуючи, що окрім загальних втрат маси приріст втрат маси під час нагрівання складає менше 1 % в композиціях на основі неорганічних прекурсорів, можливо використовувати всі три типи неорганічних прекурсорів, але з точки зору кислотності та безпечності просочувальних композицій перевагу надано кремнекислоті, що одержана обмінною реакцією силікату натрію рідкого скла з оцтовою кислотою.

2.2 Приготування експериментальних золь-гель композицій і захисних покриттів

Для досліджень використовували хімічні матеріали і реактиви:

Рідке скло	ГОСТ 13078-81
силікагель	ГОСТ 3956-76
кремнезоль HS-1430	виробництво США
Оцтова кислота	ДСТУ 13189:2019
Дистильована вода	ГОСТ 6709 - 72
Спирт етиловий	ДСТУ 4221:2003
Ортофосфорна кислота	ГОСТ 6552-80
Соляна кислота	ДСТУ 2904-94
NH ₄ OH	ДСТУ 7274-2012
Діамонійгідрофосфат	ГОСТ 10651-75
Сечовина	ДСТУ 7312:2013
Гідрофобізуюча кремнійорганічна рідина ГКР-11-К марка В	ДСТУ 8367:2015
	ТУ У 24.6-33444644-008:2009

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.2.7).

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

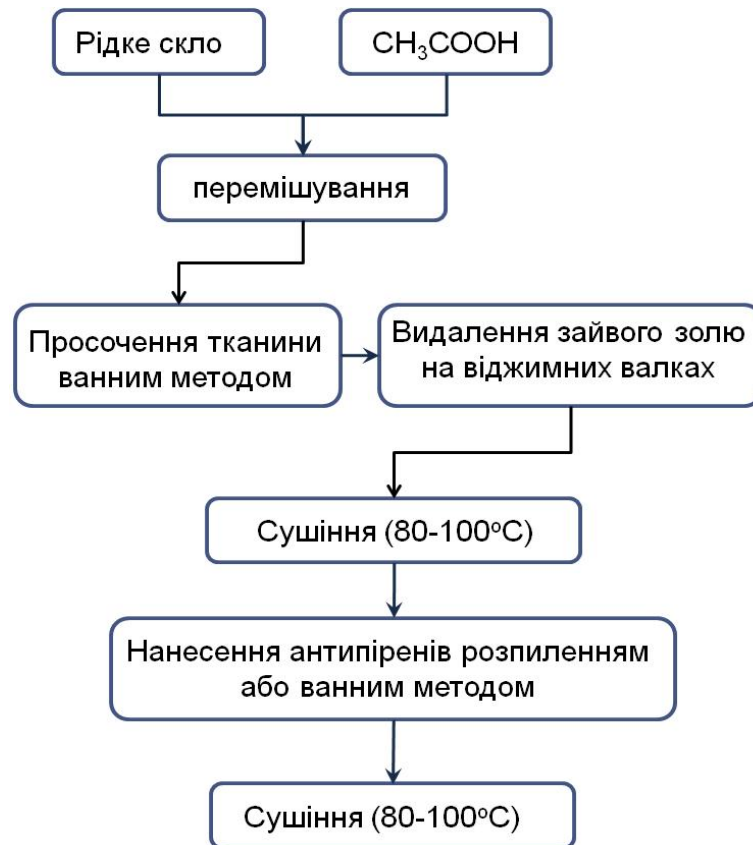


Рис.2.7. Схема одержання експериментальних покриттів на основі рідкого скла

досліджень використовували різні типи тканин: чисто бавовняні, що використовуються для виготовлення захисного спеціального одягу (маркування «Р» з часом загоряння 8с) чисто бавовняні, які використовуються як оббивні матеріали (маркування «Б», час загоряння 6 с), сумішеві – гобеленові (маркування «Г» з часом загоряння 1 с), шовкові (маркування «Ш» з часом загоряння 1 с) та тонкі бавовняні – ситцеві (маркування «З», час загоряння - 1 с). Зовнішній вигляд зразків тканини наведений на рис.2.8.

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.



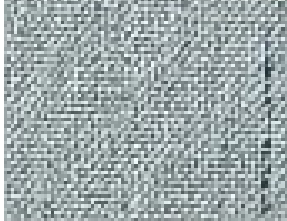



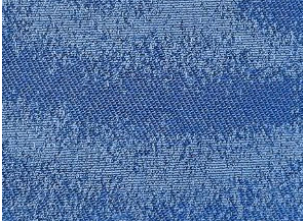
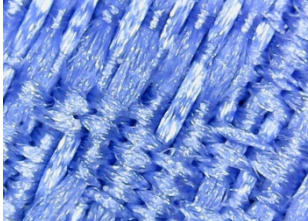

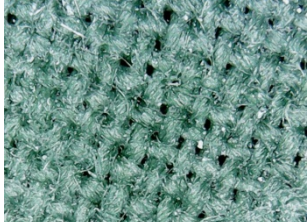
Вигляд тканини	Вигляд тканини під мікроскопом
 бавовняна тканина «Р»	 τ загоряння = 8 с
 бавовняна тканина «Б»	 τ загоряння = 6 с
 гобеленова тканина «Г»	 τ загоряння = 1 с
 Шовкова тканина «Ш»	 τ загоряння = 1 с
 ситець «З»	 τ загоряння = 1 с

Рис.2.8. Зразки тканини використані для досліджень

Тому якість нанесення та ефективність вогнезахисної дії перевірили на всіх перелічених зразках, варіюючи кількість нанесених шарів золю SiO_2 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.

2.3. 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 $l=50\text{мм}$ 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. Мікроструктуру покриттів по тканинах досліджували за допомогою оптичного мікроскопа Digital Microscope S10 1000x у відбитому світлі

2.3.7. Вогневі випробування зразків виконували на лабораторній установці (рис.2.9), 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.

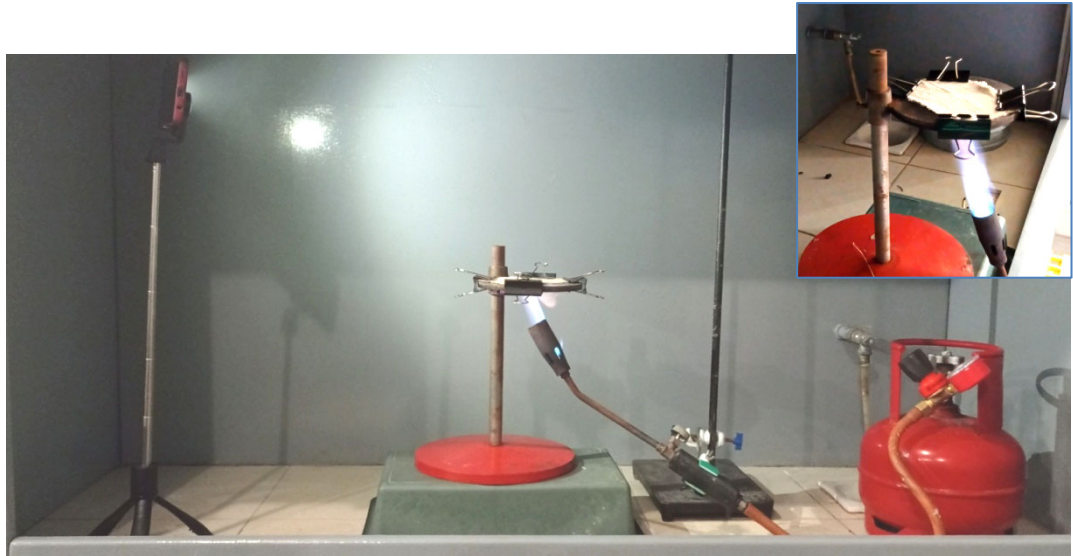


Рис.2.9. Лабораторна установка для вогневих випробувань зразків текстильних матеріалів

Тиск газу 0,2 МПа підтримували за допомогою редуктора. Під час випробувань на зразках визначали час початку обуглення тканини, час початку її руйнування, час остаточного горіння та тління. Процес випробувань фіксували на відеокамеру. Площу пошкодження тканини визначали на окремій серії зразків, піддаючи їх дії вогню протягом 8с у відсотковому відношенні від загальної площі зразка, яка перебувала в зоні дії вогню.

2.3.8. Водостійкість просочених зорем (концентрацією SiO_2 8, 11 та 14 %) зразків тканини з антипіренами та без них визначали наступним чином. Зразки заглиблювали в ємності з дистильованою водою об'ємом 3 л, дотримуючись однакового співвідношення зразки/вода. Для порівняння в окрему ємність помістили зразки не просоченої тканини. Після витримування деякий час в воді (2, 4, 6, 24, 48 та 72 години) виймали по одному зразку з кожної ємності та сушили в сушильній шафі. Одночасно з кожної ємності відбирали порцію води, попередньо скаламученої, для визначення оптичної густини рідини над зразками, що піддаються гідролізу (гідролізату). Оптичну густину визначали за

допомогою фотоколориметра КФК-2, використовуючи як еталон дистильовану воду. Згідно стандарту один раз за добу в ємності заливали свіжу воду.

2.3.9. Розрахунок площі пошкодження зворотного боку тканин використовували графічний редактор CorelDraw12.

2.4. Дослідження впливу типу мінеральної кислоти на одержання стійкого золю кремнекислоти з розчинів рідкого скла

Відомо, що найбільш стійкими до осадження є розбавлені золі кремнієвої кислоти в інтервалах рН менше 2 та більше 10. Але, враховуючи, що захисне покриття наноситься на текстильний матеріал на тривалий час, треба брати до уваги агресивну дію кислоти на тканину та шкіру людини, тобто необхідно одержувати рН близько 6–7, а в цьому інтервалі золь дуже не стабільний, що призводить до миттєвої коагуляції. Тому для досліджень використовували розчини мінеральних (сірчана, ортофосфорна) та органічних (щавлева, оцтова) кислот з концентрацією 1, 5 та 10 %. Рідке скло розбавляли дистильованою водою до концентрації (у перерахунку на SiO_2) 4, 8 та 16%.

Використання розведених розчинів сірчаної та ортофосфорної кислот призводило до миттєвого випадання гелю кремнієвої кислоти у вигляді добре сформованого і досить щільного осаду [150]. При використанні щавлевої кислоти також отримували гель кремнієвої кислоти, але у вигляді тонко дисперсних гелевих частинок, які перебували в підвішеному стані. Реакція осадження проходила дуже повільно (частки гелевого осаду з'являлися на другу добу).

При введенні в розчин рідкого скла оцтової кислоти спостерігалася зміна рН розчину за схемою: рН 14 → рН 5 → рН 14. Розчин виходив прозорим, з високою плинністю, проте в'язкість його швидко збільшувалася, і золь втрачав свою рухливість за кілька хвилин. Ймовірно,

гелеутворення прискорювала адсорбція катіонів натрію на поверхні частинок полікремнієвої кислоти.

Змінюючи швидкість подачі оцтової кислоти в розчин при постійному перемішуванні, був отриманий золь з високою прозорістю і плинністю, рН якого не змінювався тривалий час і становив 5–6.

Цей ефект можна пояснити наступним чином. При додаванні розведеної оцтової кислоти в розчині знаходяться прості і сольватовані іони H^+ , CH_3COO^- і CH_3COOH в недисоційованому стані, а також іони натрію і силікат-аніони в простому і сольватованому вигляді. Таким чином, можна зробити висновок, що крім силікату натрію і кремнієвої кислоти в розчині присутній кислий буферний розчин $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$, який забезпечує концентрацію H^+ в інтервалі рН 5,5–6. Якщо додавати оцтову кислоту повільно, малими порціями, швидкість утворення буферного розчину значно менше швидкості поліконденсації кремнієвої кислоти, а значить, концентрація іонів водню з кремнієвої кислоти знижується, а кількість великих міцел полікремнієвої кислоти зростає. Молекули кремнієвої кислоти, що виділилися, спочатку дисоційовані на прості іони H^+ і SiO_3^- і сольватовані іони $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ і $\text{SiO}_3^-(\text{H}_2\text{O})$, які в подальшому мають схильність до утворення просторових асоціатів і формування міцел. Таким чином, концентрація іонів H^+ буде знижуватися, а рН зростати.

При повільному додаванні оцтової кислоти малими порціями буферний розчин має занадто малу буферну ємність по відношенню до концентрації іонів натрію і швидкого зниження концентрації іонів H^+ з кремнієвої кислоти.

Різке додавання великої кількості оцтової кислоти в розчин рідкого скла забезпечує потрібне співвідношення іонів Na^+ і H^+ з CH_3COOH , тому зміна концентрації іонів водню з кремнієвої кислоти, яка піддається поліконденсації, не впливає на загальну концентрацію іонів H^+ , і рН розчину залишається на рівні 5,5–6 тривалий час.

2.5. Дослідження можливості одержання стійких концентрованих золів SiO_2

З технічної літератури відомо, що стабільність золів SiO_2 залежить не тільки від рН, але й від їх концентрації: зі збільшенням концентрації вирогідність зштовхування первинних наночастинок кремнекислоти підвищується, швидкість утворення асоціатів зростає, тому стійкість золю значно зменшується. Відомі методи підвищення стійкості золю SiO_2 (переведення золю в область $\text{pH} < 2$ або > 10) з точки зору отримання захисних покриттів по тканинах не можуть бути використані, бо це значно зменшує механічну міцність тканини. Окрім того, збільшення концентрації SiO_2 у золі підвищує його густину, що ускладнює рівномірне просочення тканини. Тому в даних дослідженнях було поставлено мету визначити оптимальний інтервал концентрації золів SiO_2 , в якому можливо забезпечити їх достатню стійкість, а також дослідити вплив вмісту етанолу на збереження текучості, яка необхідна для просочення текстильних виробів [151].

Тому було зроблено спробу одержати золі SiO_2 на основі рідкого скла більшої концентрації (8–16 %). В склад композиції додавали речовину здатну знизити поверхневий натяг – етанол. Але, враховуючи, що після сушіння просочених зразків деяка кількість спирту залишається адсорбованою на поверхні тканини, при вогневих випробуваннях може спостерігатися залишкове горіння або тління зразка. Тому необхідно було визначити мінімальну кількість спирту, якої було б достатньо для зниження поверхневого натягу і поліпшення просочення, але не вистачало б для залишкового тління.

Відомо, що золі SiO_2 в індукційному періоді не втрачають своєї плинності, зовні не змінюються, проте на нанорівні в них відбуваються значні зміни: колоїдні частинки SiO_2 збільшуються в розмірі за рахунок ефекту переконденсації. При цьому розмір колоїдних частинок зростає, але

їх загальна кількість зменшується. Можна припустити, що оптична густина золю в цей час змінюватиметься, тому досліджували зміну оптичної густини золів у часі до настання коагуляції, використовуючи фотоколориметр КФК-2.

Досліджували вплив вмісту органічного розчинника на змінення оптичної густини золю SiO_2 в часі (рис.2.10) для чого в свіжо приготований золь 10%-ї концентрації SiO_2 при постійному перемішуванні додавали етанол у кількості 5, 10 та 15 об.%.
:

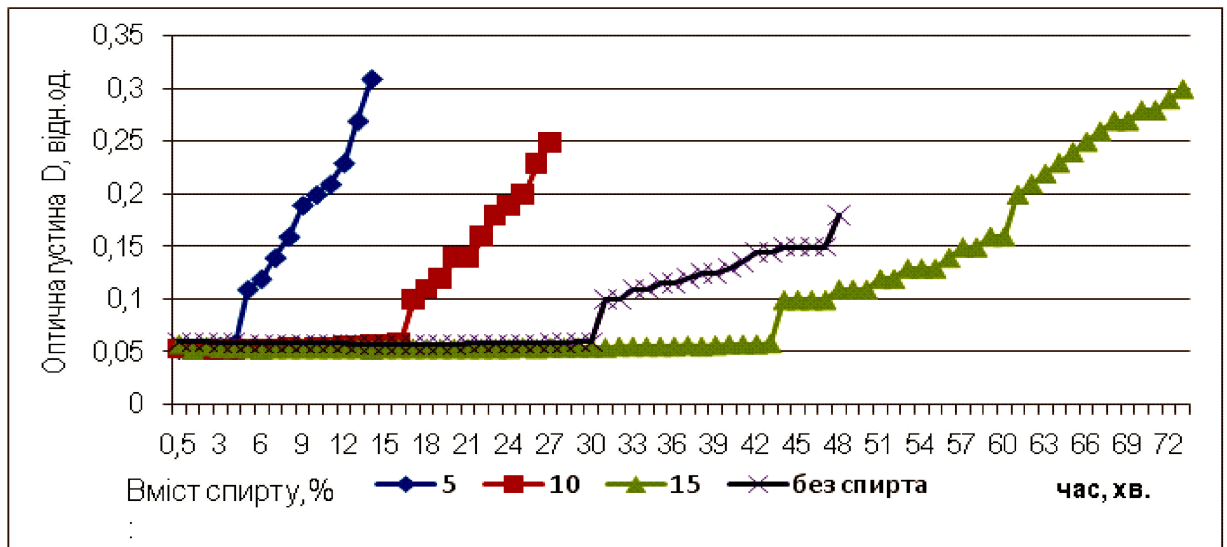


Рис.2.10. Змінення оптичної густини золю 8% SiO_2 в часі в залежності від вмісту етанолу

Форми кривих подібні. На усіх кривих є точка перегину, в якій активізується процес збільшення оптичної густини золів. З підвищенням кількості спирту точка перегину зсувається в область більшого часу: у разі використання 5 % спирту підвищення оптичної густини спостерігається вже через 5 хв, а підвищення вмісту спирту до 15 % збільшує цей час до 44 хв.

За результатами визначення текучості золів з різним вмістом спирту було встановлено час за якого золі повністю втрачали текучість (рис.2.11).

З графіку видно, що введення 5–10 % спирту знижує живучість золю. Збільшення вмісту спирту до 15 % призведе до збільшення живучості золю.

Введення малих кількостей спирту, ймовірно, знижує буферну ємність ацетатного буферного розчину, що утворився в момент приготування золь-гель композиції, за рахунок реакції оцтової кислоти зі спиртом з утворенням складного ефіру – етилацетату. Наявність в золі іонів натрію також може призводити до утворення етоксиду натрію. Одночасно з перерахованими реакціями в золі відбуваються процеси поліконденсації кремнієвої кислоти з утворенням ді-, три- і тетраметрів - основних компонентів, необхідних для формування первинних частинок SiO_2 на нанорівні.

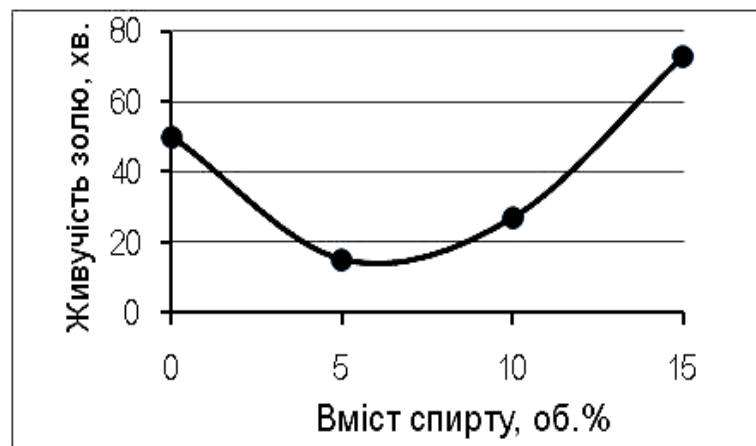


Рис.2.11. Вплив вмісту спирту на живучість 8%-го золю SiO_2

Конденсаційна вода може брати участь в процесі гідролізу складного ефіру та етоксиду натрію. При проходженні перерахованих реакцій можлива зміна значення рН в індукційному періоді дозрівання золю і, як наслідок, зміна оптичної густини золю та терміну життя. У разі збільшення вмісту спирту нівелюється вплив змінення буферної ємності та стабілізується рН золю, що забезпечує підвищення живучості золю SiO_2 .

Досліджували можливість отримання просочувальних композицій для текстильних матеріалів без спирту [152]. З підвищенням концентрації

золю SiO_2 оптична густина золів підвищується. Початок утворення просторових структур у золі (великих асоціатів) при підвищенні концентрації золю спостерігається тим раніше, чим вища концентрація золю (рис.2.12).

Одночасно з вимірюванням оптичної густини у експериментальних золів визначали текучість кожні 2 хв до моменту повної її втрати, шляхом визначення часу в секундах, за який з бюретки ємністю 10 мл та отвором діаметром 3мм витікає золь. Характер кривих змінення текучості експериментальних золів SiO_2 в часі за формою практично співпадав з формою кривих змінення оптичної густини.

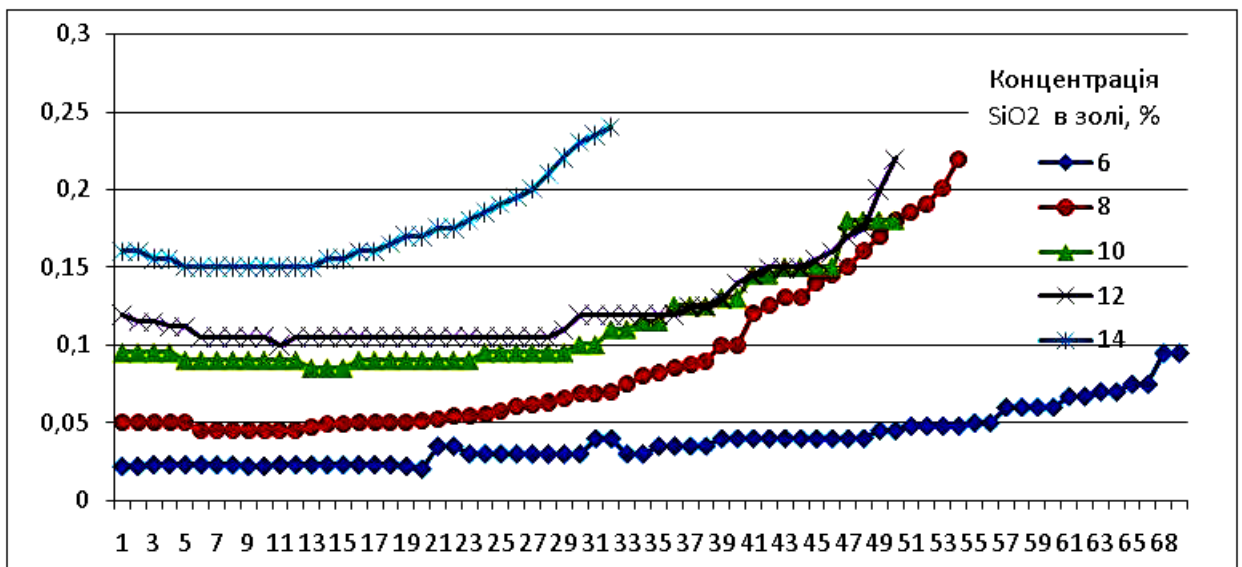


Рис.2.12. Змінення оптичної густини золів в часі

Живучість золів визначали як час в хвилинах, за якого золі остаточно втрачали текучість (рис.2.13).

Підвищення концентрації золю SiO_2 до 14% зменшує живучість золю вдвічі (з 70 до 30 хв.).

В інтервалі концентрацій 8–12% SiO_2 живучість практично не змінюється и знаходиться на рівні 50 хв, що є достатнім для просочення навіть великої кількості зразків тканини.

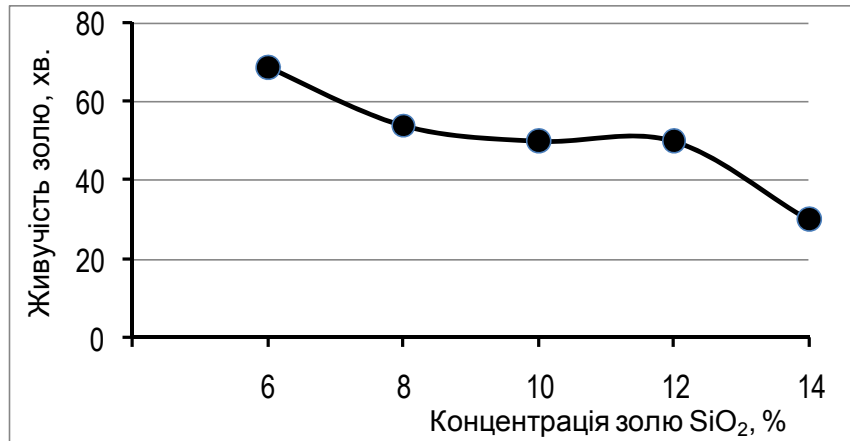


Рис.2.13. Залежність живучості золю від концентрації SiO₂

2.6. Висновки за розділом

Виконано обґрунтування вибору прекурсору просочувальних композицій для текстильних матеріалів. На основі термографічного дослідження встановлено, що використання кремнекислоти, яка одержана змішуванням рідкого скла з кислотами, є перспективним вибором.

Розроблено основні принципи одержання стійких золів полікремнієвої кислоти на основі золів рідкого скла в інтервалі концентрацій 4–16 % у перерахунку на SiO₂. Досліджено вплив типу та концентрації мінеральних та органічних кислот на одержання стійких золів кремнієвої кислоти. Встановлено перспективність використання оцтової кислоти для підкислення рідкого скла. Встановлено, що під час змішування вихідних компонентів в розчині формується ацетатний буферний розчин, який контролює рН золю на рівні 5,5–6 та запобігає швидкій коагуляції кремнієвої кислоти що утворюється підчас реакції рідкого скла з оцтовою кислотою.

Досліджено реологічні характеристики експериментальних золів, показано, що використання золів 10–12 %-ї концентрації забезпечує надійну стійкість просочувальних композицій протягом до 1 години.

Розділ 3. РОЗРОБЛЕННЯ СКЛАДІВ ВОГНЕСТІЙКИХ ЕЛАСТИЧНИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

3.1. Дослідження можливості використання кремнеземистих покриттів на основі рідкого скла для вогнезахисту бавовняної тканини

Досліджували можливість використання розбавлених золів SiO_2 4 %-ї концентрації для нанесення їх в якості захисних покриттів по бавовняній тканині. Покриття наносили на бавовняну тканину «Р» (рис.2.5) в один, два і три шари. Просочені тканини не змінюють свого зовнішнього вигляду, не втрачають еластичності та не набувають жорсткості: покриття утворювали на поверхні ниток тканини тонкий, прозорий і безкольоровий шар, який візуально не визначається. Враховуючи дуже малу товщину покриття, на тканину додатково наносили розчини антипіренів: діамоній гідрофосфат (ДАГФ) і метилсиліконаткалію (гідрофобізуюча кремнійорганічна рідина ГКР-11). Результати вогневих випробувань зразків тканини наведені в табл.3.1 і на рис 3.1 [150].

Таблиця 3.1

Результати вогневих випробувань просочених зразків тканини

№ зразка	Кількість шарів покриття	Антипірен	Час початку обуглювання $t_{п.о.}$, с	Площа ушкодження тканини, %	
				загальна	глибокого ушкодження
1	1	-	8	64	32
2	1	ДАГФ	9	36	25
3	1	ГКР-11	7	50	23
4	2	-	7	92	36
5	2	ДАГФ	9	55	28
6	2	ГКР-11	8	53	27
7	3	-	8	50	25
8	3	ДАГФ	10	39	20
9	3	ГКР-11	9	67	43
10	-	-	8	92	36

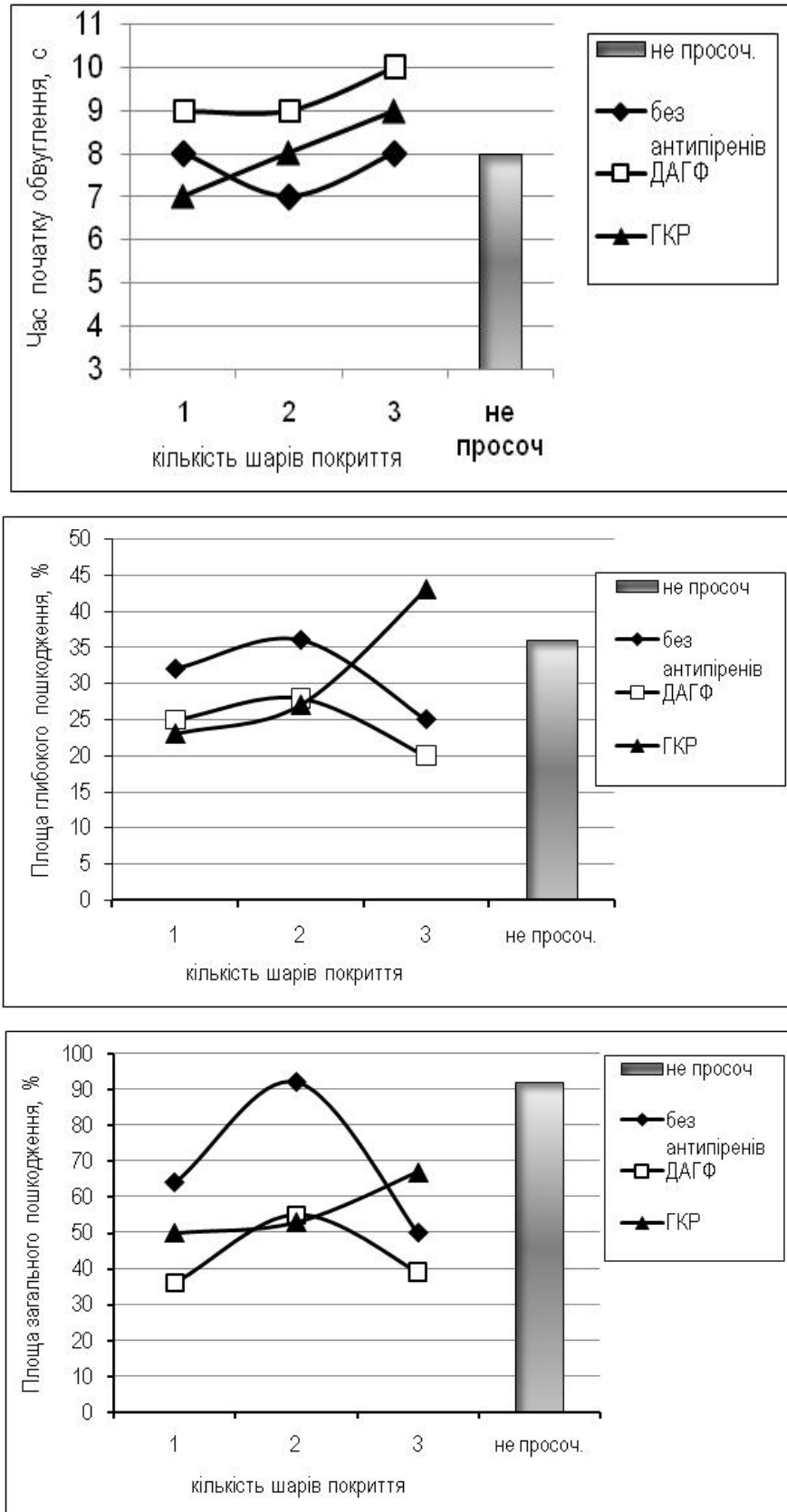


Рис. 3.1. Залежність вогнезахисних властивостей просочених зразків тканини від типу антипіренової добавки та шарів покриття

Вогнестійкість просочених зразків практично не змінюється незалежно від кількості нанесених шарів. Це пояснюється малою товщиною покриття, що підтверджується мікроскопічним аналізом у відбитому світлі: покриття не видно під мікроскопом.

Крім того, введення надто великої кількості спирту (золь : спирт = 2:1) призводить до неповного його видалення при сушінні зразків, тому після випробувань на вогнестійкість спостерігалось залишкове тління зразків протягом 0,5 - 1,5 хв навіть за умов використання антипіренів. При зниженні вмісту спирту вдвічі залишкового тління не спостерігалось.

Введення антипірену збільшує час початку обуглювання просочених зразків на 12–25 % (з 8 до 10 с). Найбільш ефективну дію надає ДАГФ: його використання не тільки підвищує вогнестійкість, а й значно знижує площу загального і глибокого пошкодження тканини від дії відкритого полум'я.

Найбільш доцільним є використання в якості антипірену ДАГФ, так як спостерігається синергетичний ефект від збільшення кількості шарів покриття та нанесення цього антипірену.

3.2. Розробка складів гібридних органо-неорганічних покриттів по текстильних матеріалах

Використовуючи здобутки попередніх досліджень [153,154], вважалось доцільним використовувати двохшарове покриття, перший шар якого був би на основі кремнійорганічного компонента (КП) та забезпечував би одержання еластичної плівки по волокнах ниток тканини, а другий шар – на основі рідкого скла (РС) 4 %-ї концентрації. Це дозволить знизити вартість покриття та забезпечити більш якісну адгезію по волокнах ниток тканини.

Вважали також доцільним підібрати для двохшарового покриття таку композицію антипіренів, яка б посилювала охолоджувальний ефект від дії діамоній гідрофосфату. Для цього на поверхню просоченої тканини розпилюванням наносили окрім діамоній гідрофосфату (ДАГФ) карбамід (сечовину $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, далі – С). Розчини антипіренів наносили з розрахунку 2,5 мл на зразок тканини розмірами 9 x 13 см. Використовували водні розчини антипіренів, без додавання спирту. Спостерігали, що розчини антипіренів рівномірно змочували зразки тканини з гібридним покриттям.

Після нанесення кожного шару покриття просочені зразки тканини сушили за температур 80–100 °С. Склад покриттів та результати вогневих випробувань наведені в таблиці 3.2.

Під дією вогню просочені зразки не спалахували, а починали обуглюватися, тому визначали τ_0 початку обуглювання, а також площу пошкодження тканини у відсотках від загальної площі тканини, яка перебувала в зоні дії вогню.

Таблиця 3.2.
Склади та властивості експериментальних кремнеземистих покриттів I серії

№	Склад покриттів					τ_0	$S_{\text{заг}}, \%$	$S_{\text{глиб}}, \%$
	КП	РС	антипірени, мас %					
			20 % ДАГ Ф	10 % С	5 % С			
11	КП	РС	-	-	-	8	45,5	11,9
12			0,5	-	0,125	9	39,6	19,8
13			0,5	-	0,075	7	62,1	13,1
14			0,5	-	0,025	8	65,4	32,7
15			0,5	0,25	-	8	67,3	37,6
16			0,5	0,15	-	8	57,8	31,4
17			0,5	0,05	-	9	51,5	29,7
18			0,34	0,08	-	7	25,7	9,9
19			0,15	0,075	-	8	26,2	9,8
20			0,034	0,034	-	8	71,9	36

Час початку обвуглювання зразків змінювалося в інтервалі 6–8 с і практично не залежав від типу антипіренових добавок.

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

Так як при приблизно однакової площі глибокого пошкодження (9,9 –11,9 %) площа загального пошкодження знижується з 45 % до 26 %, можна зробити висновок про доцільне використання бінарного покриття КП–РС з добавками загальним вмістом не більше 0,42 % при співвідношенні
 $\text{ДАГФ} / \text{С} = 2\text{--}4$.

Однак основним недоліком таких композицій є утворення білого нальоту на тканинах, товщина якого залежить від концентрації і кількості золів малої концентрації сечовини. Наліт легко знімається і обтрушується при механічному навантаженні тканини. Під мікроскопом видно неоднорідне покриття, яке товстим шаром покриває тканину (рис.3.2). На дотик відчувається жорсткість покриття, хоча еластичність тканини зберігається.

Всі експериментальні зразки просоченої тканини при випробуваннях не спалахували, тому досліджували вплив типу покриття на час початку руйнування зразка. Не просочена бавовняна тканина починала руйнуватися та активно горіла через 33 с дії полум'я. Один шар кремнійорганічного покриття збільшував $\tau_{\text{пр}}$ до 46с. Додаткове нанесення на 1 шар КР одного шару покриття на основі рідкого скла збільшувало $\tau_{\text{пр}}$ в 1,5 рази (з 46с до 70 с). Використання антипіренів призводило до різкого підвищення $\tau_{\text{пр}}$ (з 70с до 260 с).

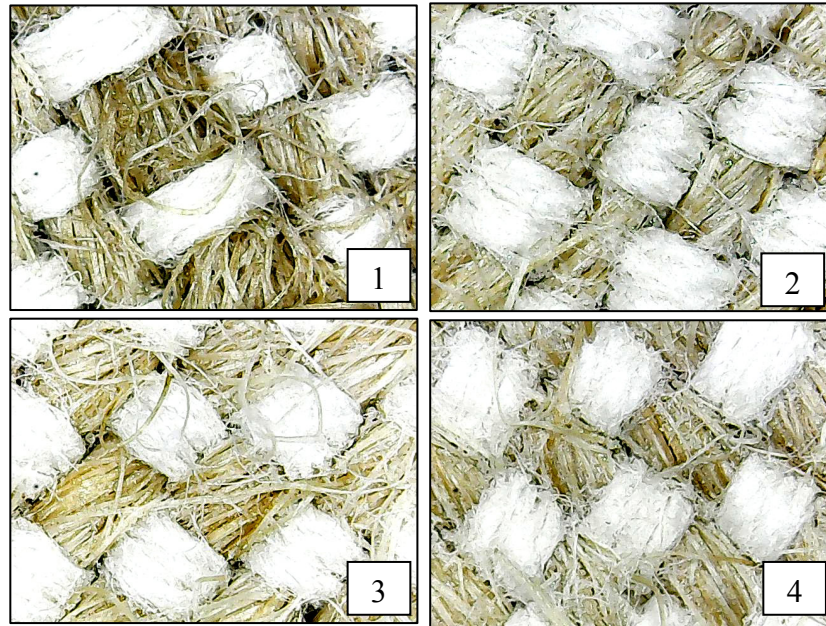


Рис.3.2.Мікроструктура покриттів по тканині «Р» без антипіренів (1) і з добавками ДАГФ/С, мас. %: 2 – 0,5/0,125; 3 – 0,34/ 0,08; 4 – 0,5/0,25.

Зі зниженням вмісту карбаміду товщина нальоту різко зменшувалася.

Враховуючи, що тонкий шар покриття на основі рідкого скла підвищує вогнезахисну дію покриття, вважалося доцільним дослідити вплив на вогнезахисні властивості текстильних матеріалів просочених тільки золями на основі рідкого скла.

3.3. Дослідження впливу вмісту етанолу на якість нанесення кремнеземистих покриттів та їх вогнезахисні властивості

Для досліджень використовували золі одержані змішуючи розчин рідкого скла 8 та 10 %-ї концентрації з водними розчинами оцтової кислоти. Для покращення просочення тканини в композиції вводили різну кількість етилового спирту (табл.3.3). Всі зразки бавовняної тканини «Р» піддавали вогневим випробуванням та визначали вплив вмісту спирту в композиціях на час початку обуглювання покриттів ($\tau_{пз}$), час початку

руйнування тканини ($\tau_{пр}$), а також площу руйнування тканини при $\tau_{пр}(S(\tau_{пр}))$. Для запобігання тління на висушене кремнеземисте покриття наносили 20 %-й розчин діамоній гідрофосфату методом розпилення.

Таблиця 3.3
Склад та вогнезахисні властивості захисних покриттів на основі рідкого скла

№ зр.	Конц. SiO ₂ , %	Вміст спирту в золі, %	Кільк. шарів покриття	Час початку обуглювання, с	Час початку руйнування $\tau_{пр}$, хв	Площа руйнування $S(\tau_{пр})$, мм ²
1	8	5	1	8	6,04	38
2			2	7	6,07	72
3			3	7	6,42	6
4		10	1	8	2,53	16
5			2	7	5,15	36
6			3	7	5,08	48
7		15	1	7	6,44	31
8			2	6	5,47	29
9			3	8	6,10	36
10	10	5	1	7	6,58	43
11			2	8	7,18	29
12			3	7	1,19	32
13		10	1	8	5,32	8
14			2	7	6,13	38
15			3	7	4,21	50
16		15	1	7	6,45	51
17			2	7	5,39	12
18			3	8	2,04	без антипірену тління 3хв
19		без спирту	1	7	5,19	50
20	не просочений зразок тканини		-	7	1,02	повністю згорів

Після вогневих випробувань тканини мають досить щільну структуру (рис.3.3), проте всі нитки стали значно тонше [151].

Не просочений зразок бавовняної тканини прогоряв за 1 хвилину. При видаленні джерела вогню тканина продовжувала активно горіти і тліти протягом 5 хв до повного руйнування, тому площа повного прогоряння склала 2340 мм².

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

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

Після дії вогню протягом 6 хвилин (рис.3.3,а) в першу чергу піддаються обуглюванню тільки ті нитки тканини, які були ближче до вогню. Як видно з рисунка, зразок, який пробув у зоні дії вогню 6 хв 42 сек, характеризувався мінімальною площею руйнування (6 мм²) і мав щільну структуру. Всі зразки не втрачали своєї еластичності, покриття не обсипалися.

При введенні 15 % спирту зразки більшою мірою піддавалися дії вогню: волокна ниток більшою мірою стали тонші (вище усадка), тканина руйнується, утворюючи велику тріщину.

При просочуванні тканини золем SiO₂ 10 %-ї концентрації картина дещо змінюється. Так як золь має більш високу в'язкість, частина спирту, ймовірно, залишається в тканині після сушки, що є причиною зменшення часу початку руйнування просочених зразків.

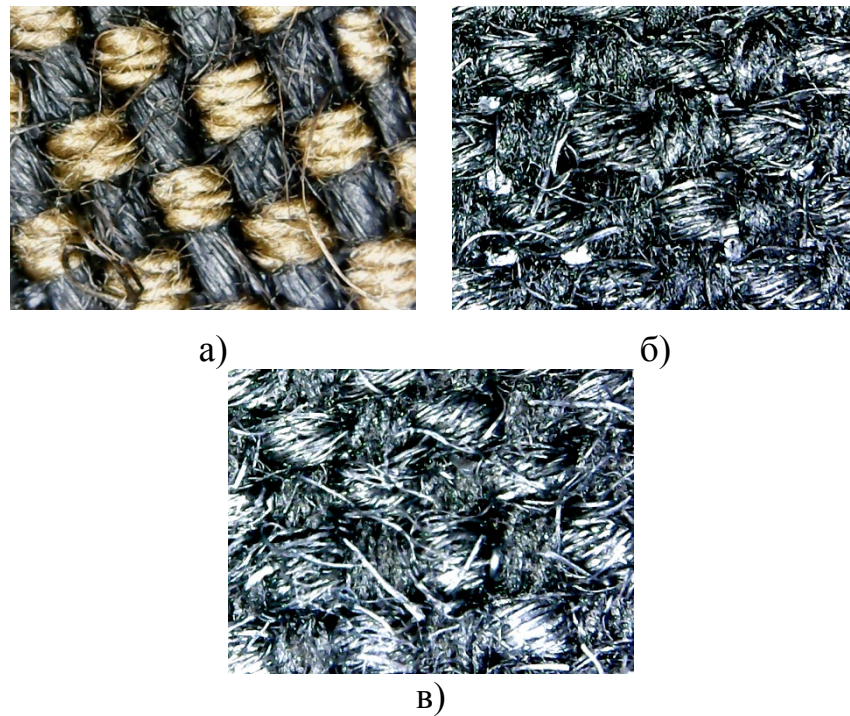


Рис.3.3.Мікроструктура зразків, просочених золевм 8 % SiO_2 з добавкою 5 % спирту. Кількість шарів покриття: а – 1, б – 2, в – 3.

Збільшення кількості просочень тканини, тобто товщини захисного шару покриття призведе до підвищення часу початку руйнування тканини. Але результати, наведені в таблиці, не показують чітко встановленої закономірності залежності часу початку руйнування та площі пошкодження тканини від кількості шарів просочень. Вміст спирту в просочувальній композиції оказує помітний вплив на змінення перелічених властивостей, що дозволяє зробити висновок про необхідний 10 %-й вміст етанолу в золях SiO_2 , не дивлячись на те, що цей вміст скорочує живучість золю практично вдвічі.

Враховуючи, що стійкість просочених зразків тканини у порівнянні з не просоченими зразками збільшувалась у 5-7 разів, можна зробити висновок про перспективність використання золів SiO_2 на основі рідкого скла для вогнезахисту текстильних матеріалів.

Таким чином, досліджено вплив вмісту спирту на вогнезахисні властивості просочених зразків тканини. Показано, що незалежно від концентрації золю SiO_2 необхідно вводити у композицію 10 % етанолу для покращення вогнезахисних характеристик просочених тканин. Враховуючи відсутність чіткої закономірності впливу вмісту спирту на вогнезахисні властивості тканин представляється доцільним вивчити поведінку золів SiO_2 на основі рідкого скла без спирту на вогнезахисні властивості покриттів. Стійкість просочених зразків тканини у порівнянні з не просоченими зразками збільшувалась у 5–7 разів, тому зроблено висновок про перспективність використання золів SiO_2 на основі рідкого скла для вогнезахисту текстильних матеріалів.

3.4 Дослідження впливу концентрації золів SiO_2 без спирту 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 бавовняна тканина «Р» (рис.2.5) загорялася під дією вогню через 7 с. Просочені зразки тканини під дією вогню (тиск газу складав 0,2 МПа) 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_2 в золі на вогнестійкість зразків просоченої тканини під

дією полум'я протягом 8 с визначали як площу пошкодження зворотного боку тканини [152].

В таблиці 3.4 та на рис.3.4 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.

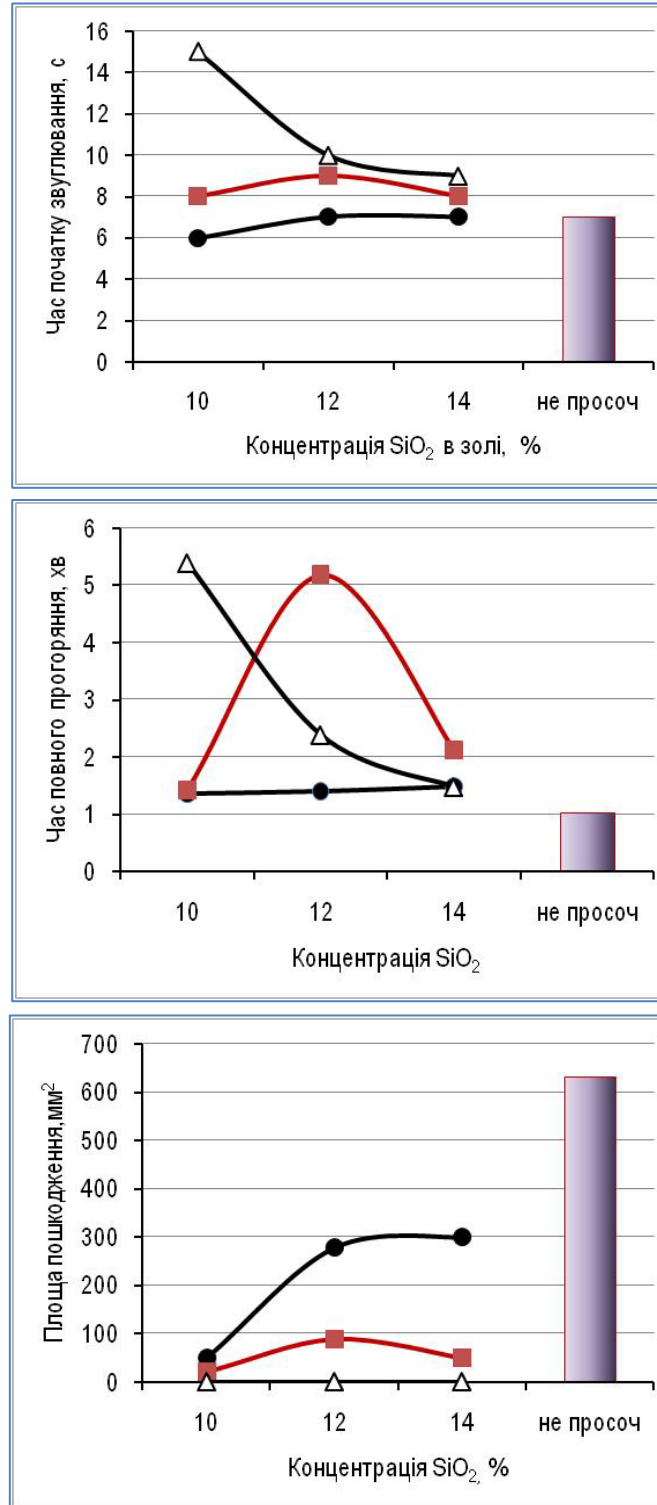
З підвищенням концентрації золю прискорюється процес просочення зразків тканини. Стійкість просочених тканин до дії полум'я залежить не тільки від концентрації золю, але й від товщини покриття, тобто від кількості просочень тканини золем.

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

Таблиця 3.4

Склади просочувальних композицій без спирту та результати вогневих випробувань просочених зразків бавовни

Конц. SiO ₂ , %	Кільк. шарів покриття	Час початку обуглювання, с	Площа обуглювання зворотного боку при 8с	Час початку руйнування, хв.	Площа руйнування, мм ²
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	



Кількість шарів покриття:

■ не просоч ● 1 ■ 2 △ 3

Рис.3.4. Вплив концентрації золю SiO₂ на вогнезахисні властивості покриттів

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. У разі використання 10 %-го золю 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. 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.3.4). 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 SiO_2 на основі рідкого є 10-12 %.

Таким чином, розроблено склад золів 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 обуглювання просоченої тканини вдвічі, час початку руйнування – в 5 разів, а площу пошкодження зворотного боку зразків можливо знизити практично до нуля, використовуючи трикратне просочення.

3.5. Вплив антипіренів на вогнезахисні властивості просочених зразків тканини

Зразки гобеленової тканини «Г» просочували золями SiO_2 різної концентрації (6–16 % SiO_2). Як антипірени використовували розчини карбаміду 2–10 %-ї концентрації та розчин діамоній гідрофосфату (ДАГФ) 10–20 %-ї концентрації (табл.3.5).

Таблиця 3.5

Склад та вогнезахисні властивості покриттів по гобеленовій тканині

Склад композиції			Властивості зразків				
C_{SiO_2}	$C_{\text{ДАГФ}}$	$C_{\text{карб}}$	$\tau_{\text{п.о.},\text{с}}$	$\tau_{\text{п.р.},\text{с}}$	$\tau_{\text{ог.},\text{с}}$	$\tau_{\text{тл.},\text{с}}$	$S_{\text{пошкбс}}$
6	-	-	1	1	-	68	940
	15	5	1	2	28	-	686
8	-	-	5	10	-	80	881
	12	2	1	2	32	-	394
		8	4	7	-	-	802
	18	2	4	7	-	-	710
		8	5	12	14	-	312
	15	5	5	7	-	-	736
11	-	-	2	3	11	123	632
	10	5	3	10	-	-	335
	20	5	2	2	16	-	835
	15	-	3	5	10	-	611
		10	3	5	-	-	322
		5	3	6	-	-	790
14	-	-	2	4	-	85	585
	12	2	2	3	-	-	351
		8	5	10	-	-	172
	18	2	2	4	-	-	569
		8	2	5	-	-	112
	15	5	3	4	-	-	506
16	-	-	5	9	-	65	562
	15	5	7	36	-	-	562
-	не просочений		1	1	45	-	1031

На гобеленову тканину наносили 3 шари гелевого покриття, просочували зразки розчином ДАГФ, а потім – розчином карбаміду [155]. Збільшення концентрації ДАГФ призведе до зниження вогнезахисних властивостей (рис.3.5): час початку руйнування тканини зменшується в 5 разів, тканина легше руйнується під дією вогню – площа пошкодження збільшується в 2,5 рази.

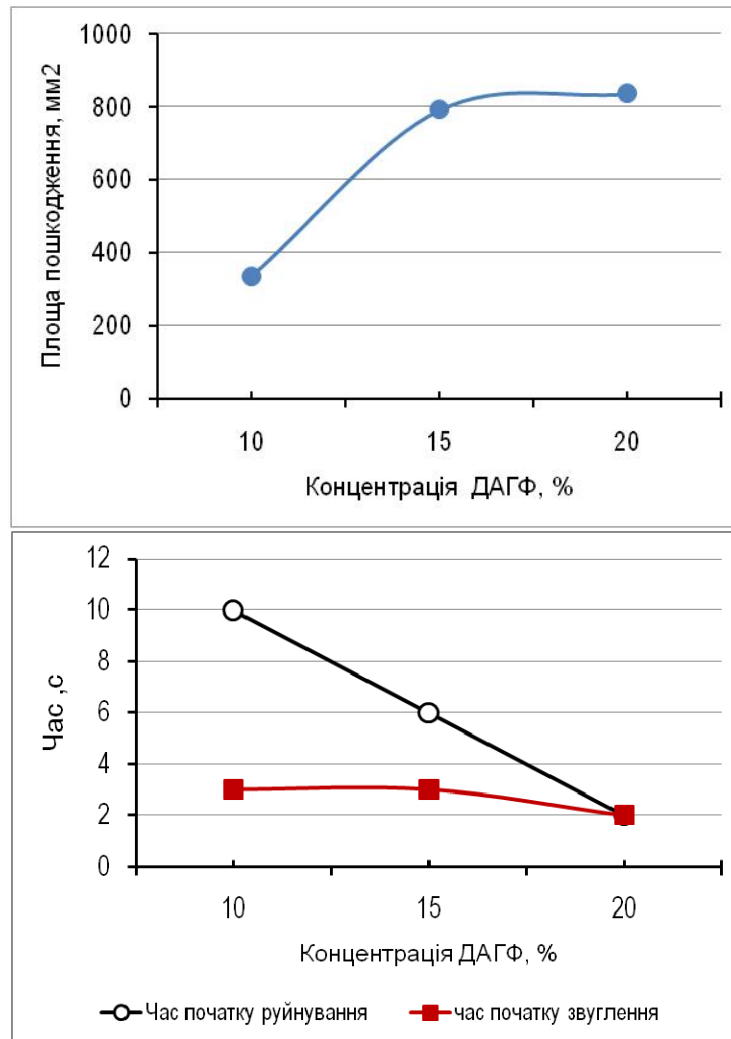


Рис.3.5. Вплив концентрації розчину діамоній гідрофосфату на змінення вогнезахисних властивостей зразків гобеленової тканини

Можна зробити висновок, що доцільно використовувати 10 %-й розчин ДАГФ сумісно з 5 %-м розчином карбаміду.

Слід зауважити, що час початку обвуглювання зразків тканини практично не змінюється в залежності від концентрації розчину ДАГФ. Це можна пояснити тим, що тонке покриття швидко прогрівається під дією вогню, тому обвуглювання починається практично одразу.

Час початку руйнування в більшому ступені залежить не тільки від концентрації золю SiO_2 та кількості нанесених шарів покриття але й від наявності та концентрації антипіренів, тому є більш інформативною залежністю для просочених зразків тканини (рис.3.6).

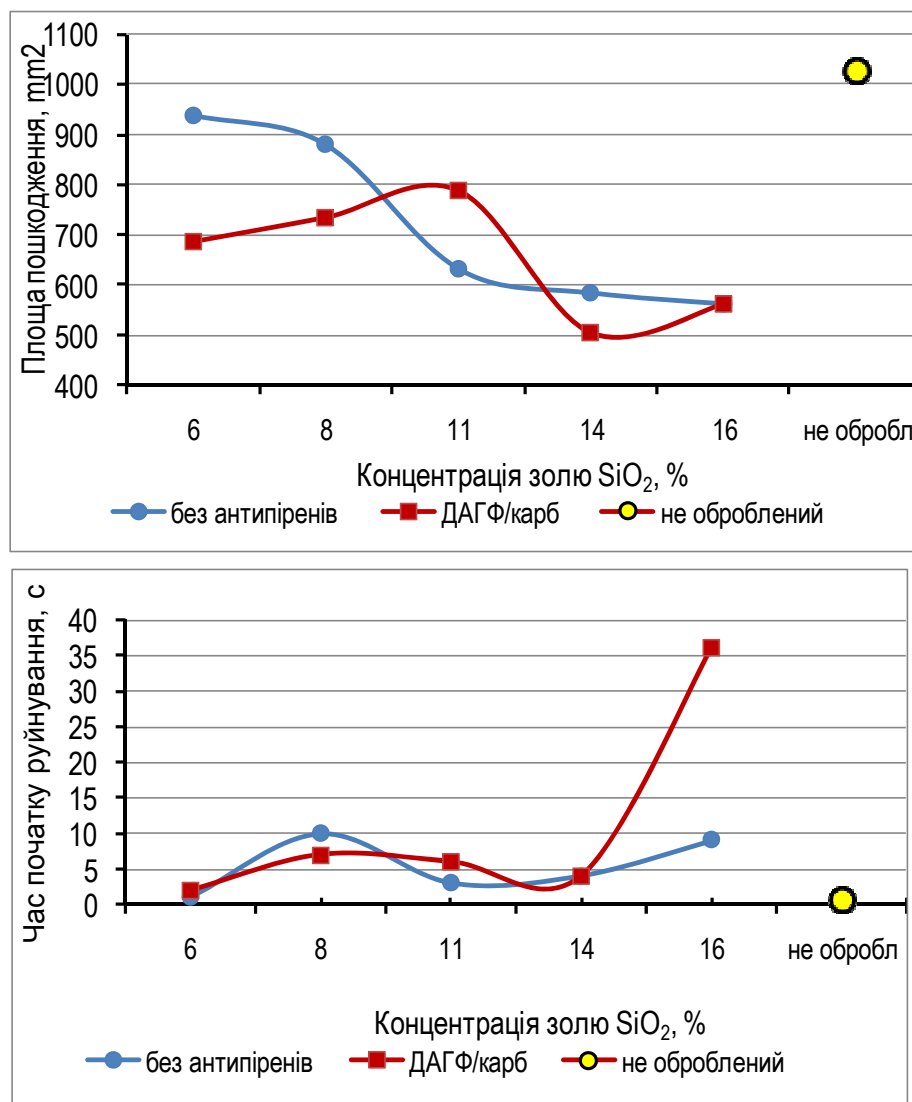


Рис.3.6. Вплив концентрації золю SiO_2 на вогнезахисні властивості покриттів по гобеленовій тканині

На графіку видно, що збільшення концентрації золю SiO_2 призведе до різкого збільшення часу початку руйнування тканини.

При цьому площа пошкодження зразків значно менша у порівнянні з не просоченою тканиною [156].

Очевидний вплив антипіренів простежується й на графіку зміни часу початку обвуглювання від концентрації золю SiO_2 . Криві для зразків з антипіренами та без них мають схожу форму (рис.3.7).

Судячи з форми графіків можна зробити висновок про можливі два інтервали концентрації золю SiO_2 в яких вогнезахисні властивості покриттів мають максимальні значення: 8–10 % та близько 16 %.

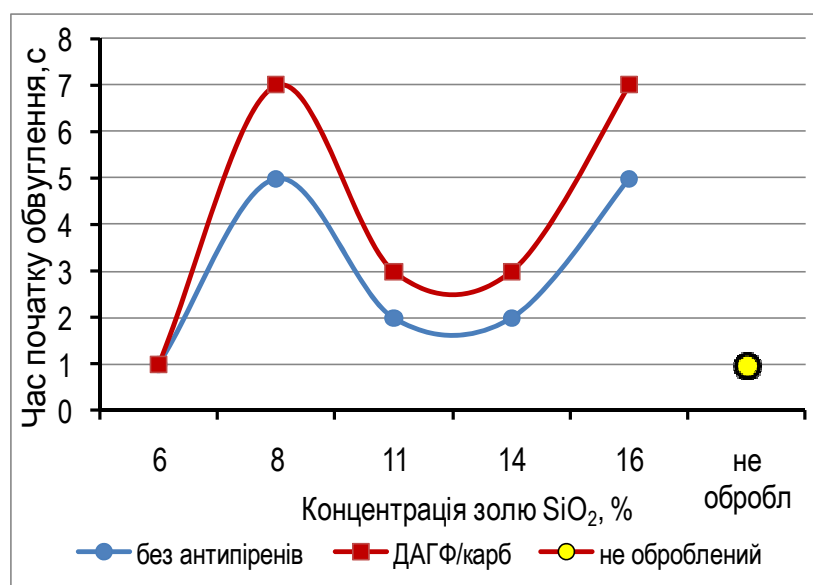


Рис.3.7. Зміна часу початку обвуглювання в залежності від концентрації золю SiO_2

Можна зробити висновок про необхідність оптимізації складів просочувальних композицій з точки зору не тільки оптимальної концентрації золю SiO_2 але й концентрації антипіренів нанесених на поверхню гелевого покриття.

3.6. 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. 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 неї гідратного шару та чи можливе закріплення нового шару покриття на гідратованій поверхні попереднього шару [155, 156].

З цією метою просочені зразки розмірами 9x13см зберігалися в лабораторії поруч з відкритими ємностями з водою з сумарною площею поверхні 4200см². Нанесення наступного шару покриття виконували після витримання зразків поруч з водою протягом 3 діб.

Для досліджень використовували чисто бавовняні тканини «Р». На тканини наносили золі полікремнієвої кислоти з концентрацією у перерахунку на SiO₂ 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 обвуглювання 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 3.8 наведені залежності часу початку обвуглювання, часу початку руйнування та площі пошкодження від концентрації золю SiO_2 . Підвищення концентрації золю призведе до зниження часу початку руйнування тканини. Звісно, навіть самий поганий результат (21 с) був в 2,5 рази більший за результат не обробленої тканини.

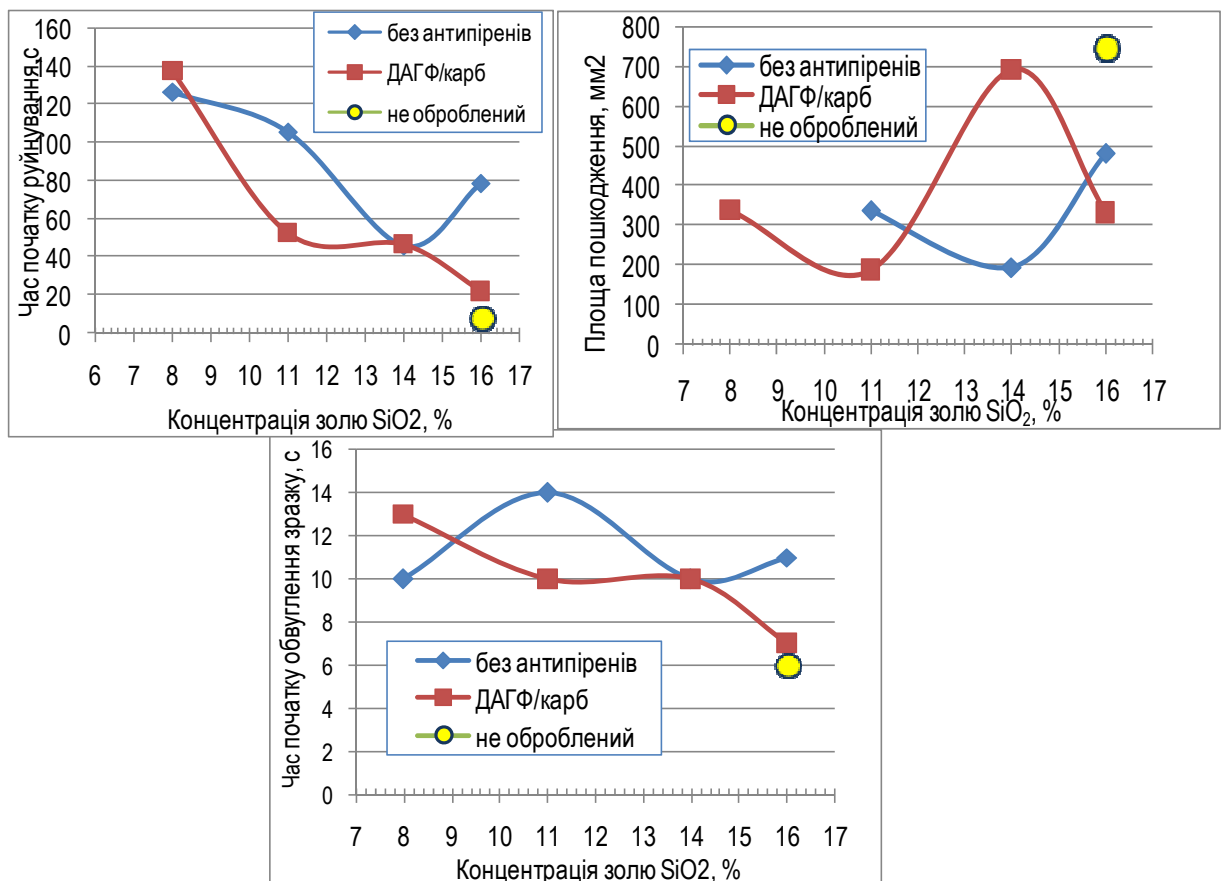


Рис.3.8. Залежність вогнезахисних властивостей композицій від концентрації золю SiO_2

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 обуглювання: крива також має перегин у точці, що відповідає концентрації 11 %.

На графіку залежності площі пошкодження від концентрації золю 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 обуглювання та руйнування тканини. Це, ймовірно, пояснюється не рівномірним відщепленням поверхневих ОН-груп під час вогневих випробувань, що є причиною, ймовірно, 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 шарів покриття підвищує вогнезахисні властивості у разі використання малих концентрацій золю SiO_2 (8–10 %) і значно знижує їх у разі використання більш концентрованих золів SiO_2 (11–16 %).

3.7 Дослідження впливу складу кремнеземистих вогнезахисних покриттів на водостійкість

Золі SiO_2 неорганічного походження, тобто одержані в результаті обмінної реакції силікату натрію з мінеральною кислотою, можна розглядати як низько концентровані суспензії, в яких дисперсною фазою є міцели кремнієвої кислоти здатні до поліконденсації з утворенням наночастинок. Враховуючи неорганічне походження таких золів, тобто відсутність на поверхні покриттів вуглеводневих груп, можна припустити часткове зниження адгезії покриття до целюлозного волокна.

Вогнезахисне покриття по текстильних матеріалах надійно діє тільки у випадку достатньої адгезії до волокна тканини. Оцінити адгезію покриття до волокна ниток тканини можна під час дослідження водостійкості просочених зразків [157]. Це пояснюється тим, що вода оказує розклинювальну дію по місцях з'єднання покриття з нитками тканини.

Таким чином, не вирішеним є завдання визначення надійності нанесення кремнеземистих покриттів на основі стійких концентрованих золів SiO_2 на основі рідкого скла.

Результати визначення оптичної густини проб гідролізатів відібраних з ємностей, в яких піддавали випробуванню просочені зразки тканини, наведені в таблиці 3.6. Методику проведення експерименту наведено в п. 2.3.8 розділу 2. Всі зразки з маркуванням «а» були просочені окрім золів SiO_2 розчинами діамоній гідрофосфату та карбаміду однакової концентрації за однакових умов просочення, віджиму та сушіння.

Витримування зразків в воді протягом 2–6 годин не призведе до значних змін оптичної густини гідролізату (рис.3.9,а). Практично така ж ситуація спостерігається на графіку змінення оптичної густини гідролізату над зразками тканини, просоченими окрім золю SiO_2 розчинами

антипіренів. Композиції показують достатню стійкість у перші 6 годин гідролізу.

Таблиця 3.6.

Результати визначення оптичної густини

Склад покриття			Оптична густина D гідролізату після випробувань експериментальних зразків протягом часу (год):					
C _{SiO2}	C _{ДАГФ}	C _{карб}	2	4	6	24	48	72
8	-	-	0,026	0,028	0,022	0,2	0,01	0,16
	0,3	0,15	0,02	0,025	0,022	0,025	0,025	0
11	-	-	0,015	0,02	0,02	0,22	0,02	0,015
	0,3	0,15	0,016	0,03	0,025	0,44	0,02	0,02
14	-	-	0,02	0,02	0,017	0,21	0,026	0,01
	0,3	0,15	0,02	0,029	0,035	0,44	0,03	0,025
не просочений			0,015	0,025	0,025	0,2	0,01	0,04

З підвищенням часу гідролізу спостерігається різке збільшення оптичної густини не просоченого зразка, що вказує на часткову втрату офарблення. Криві оптичної густини просочених зразків накладаються на криву не просоченого зразка. У разі додаткового просочення зразків антипіренами спостерігається різке підвищення оптичної густини гідролізатів у порівнянні з кривою для не просоченого зразку.

Основне пошкодження покриття відбувається через 24 години гідролізу (рис.3.9,б). Заміна води в ємностях та витримка протягом ще 24 годин не призведе до помітних змін в покриттях. Тільки на 3 добу гідролізу відбувається деяке збільшення оптичної густини гідролізату зразків, просочених золев 8 %-ї концентрації.

Подальший гідроліз знижує вогнезахисні властивості покриттів, але у порівнянні з не просоченими зразками зберігається помітне покращення вогнезахисних властивостей.

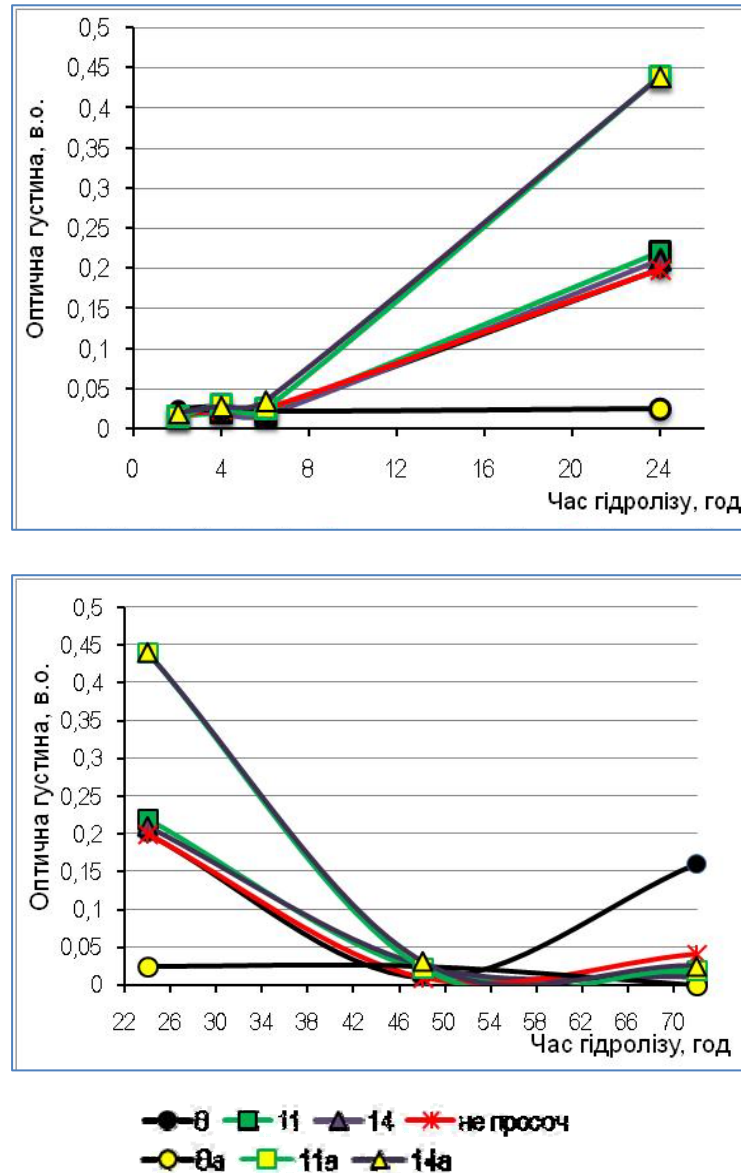


Рис.3.9. Змінення оптичної густини гідролізату в залежності від часу гідролізу зразків, просочених золями 8, 11 та 14 %-ї концентрації (позначка «а» в поясненнях до рисунку вказує на додаткове просочення зразків розчинами антипіренів)

Гідроліз зразків протягом 24 годин, ймовірно, стає причиною часткової втрати зразками офарблення, про що свідчить різке підвищення оптичної густини гідролізату в ємності з не просоченими зразками тканини (рис.3.9,а). Криві змінення оптичної густини гідролізату в ємностях з просоченими зразками практично накладаються одна на одну, тому можна припустити, що покриття мають деяку поруватість, завдяки чому офарблення тканини частково попадає у гідролізат, збільшуючи його оптичну густину.

Зразки, додатково просочені антипіренами, легше віддають деяку кількість не тільки офарблення тканини, але й частково антипіренів (рис.3.9,б). Причиною цього, ймовірно, є слабе закріплення антипіренів на поверхні кремнеземистого покриття, на якому відсутні вуглеводневі групи. Попередніми дослідженнями вже було доведено, що концентрація SiO_2 -золю впливає на його реологічні властивості (текучість, в'язкість), які, в свою чергу, впливають на якість (ступінь однорідності) нанесення покриття. Нанесення антипіренів на тонке покриття у більшому ступені захищає тканину: оптична густина гідролізату практично не змінюється.

Враховуючи, що кожні 24 години в ємності заливали чисту воду, змінення оптичної густини гідролізату може показати інтервал стійкості покриття, яка, перш за все, залежить від концентрації золю SiO_2 .

Висновки щодо водостійкості експериментальних покриттів на основі обробки тільки кривих оптичної густини, звісно, не є обґрунтованими без результатів вогневих випробувань після гідролізу покриттів.

В таблиці 3.8. та на рис.3.10–3.11 наведено результати вогневих випробувань експериментальних зразків: криві змінення часу початку обвуглювання ($\tau_{п.о}$) та часу початку руйнування тканини ($\tau_{п.р}$) від часу гідролізу покриттів. Слід зауважити, що не просочена тканина значно знижує свої вогнезахисні властивості після гідролізу: час початку

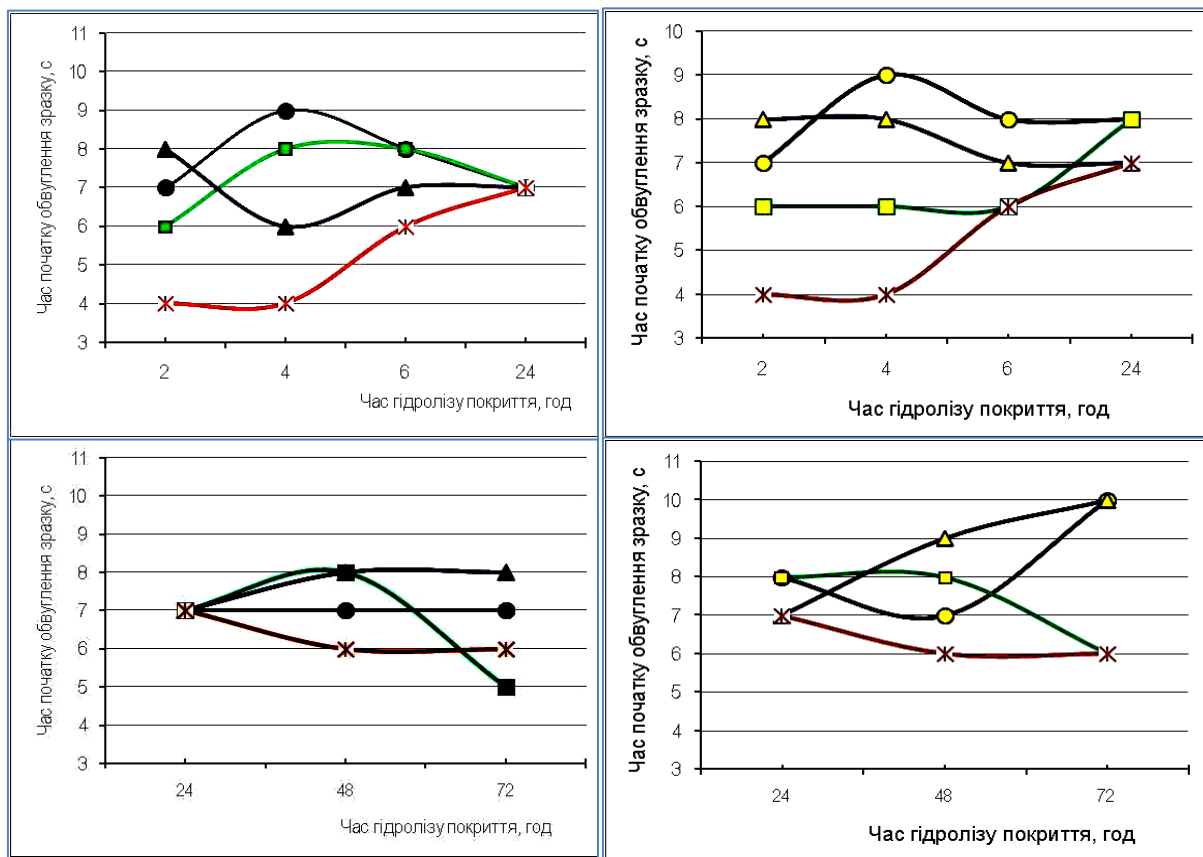
обвуглювання зменшується від 6 до 4с, час початку руйнування коливається в інтервалі 5–8 с.

Таблиця 3.8.

Результати вогневих випробувань зразків після гідролізу

Концентрація золю C_{SiO_2} , %	Час гідролізу, год	ДАГФ/карбамід, %	$\tau_{п.о.}, с$	$\tau_{п.р.}, с$	$\tau_{ог.}, с$	$\tau_{тл.}, с$	$S_{пошк}$
8	2	-	7	15	-	28	880
	4	-	9	32	-	20	801
	6	-	8	13	12	40	810
	24	-	н/д	н/д	н/д	н/д	760
	48	-	7	11	12	46	848
	72	-	7	10	9	34	929
	2	0,3/0,15	7	33	-	18	832
	4	0,3/0,15	9	16	-	37	810
	6	0,3/0,15	8	18	-	22	800
	24	0,3/0,15	8	12	3	30	848
	48	0,3/0,15	7	12	8	35	905
	72	0,3/0,15	10	35	-	11	791
11	2	-	6	11	-	65	712
	4	-	8	15	-	58	736
	6	-	8	28	-	20	760
	24	-	7	13	-	49	748
	48	-	8	13	14	34	929
	72	-	5	8	12	14	880
	2	0,3/0,15	6	11	-	22	760
	4	0,3/0,15	6	15	1	33	832
	6	0,3/0,15	6	13	-	34	772
	24	0,3/0,15	8	11	-	47	772
	48	0,3/0,15	8	13	-	29	941
	72	0,3/0,15	6	8	12	27	844
14	2	-	8	24	-	42	727
	4	-	6	13	-	39	666
	6	-	7	11	1	42	779
	24	-	7	11	8	32	856
	48	-	8	11	16	44	865
	72	-	8	14	0,5	24	700
	2	0,3/0,15	8	22	-	22	779
	4	0,3/0,15	8	23	-	29	974
	6	0,3/0,15	7	12	7	36	917

	24	0,3/0,15	7	12	4	59	865
	48	0,3/0,15	9	11	5	52	917
	72	0,3/0,15	10	13	13	42	992
не просочені зразки після гідролізу протягом	2	-	4	5	Зразки повністю згоріли		
	4	-	4	5			
	6	-	6	7			
	24	-	7	8			
	48	-	6	8			
	72	-	6	8			
не просочений, не гідролізований зразок	-	-	4	7	згорів		



●-8 ■-11 ▲-14 ✕-не просоч ●-8a ■-11a ▲-14a ✕-не просоч

а)

б)

Рис.3.10.Залежність часу початку обуглювання підчас дії вогню на зразки, просочені золев SiO₂ (а) та додатково просочені антипіренами (б), від часу гідролізу покриттів

Всі не просочені зразки після видалення джерела вогню демонстрували остаточне горіння в інтервалі 11–130 с, остаточне тління спостерігалось тільки в зразку після гідролізу протягом 2 години та в зразку, який гідролізу не піддавали.

Час початку обуглювання не просочених зразків (рис.3.11) збільшується з підвищенням терміну гідролізу, що вказує на гідратацію волокон целюлози.

Час початку обуглювання зразків, просочених золями 8 та 11 %-ї концентрації після гідролізу протягом 2–4 години змінюється від 6 до 9 с (рис. 3.10), ймовірно, за рахунок часткової гідратації поверхні захисного покриття: адсорбція молекул води на гідрофільних ділянках поверхні під час гідролізу протягом 2-4 години підвищує не тільки час початку обуглювання, але й час початку руйнування тканини (рис.3.11).

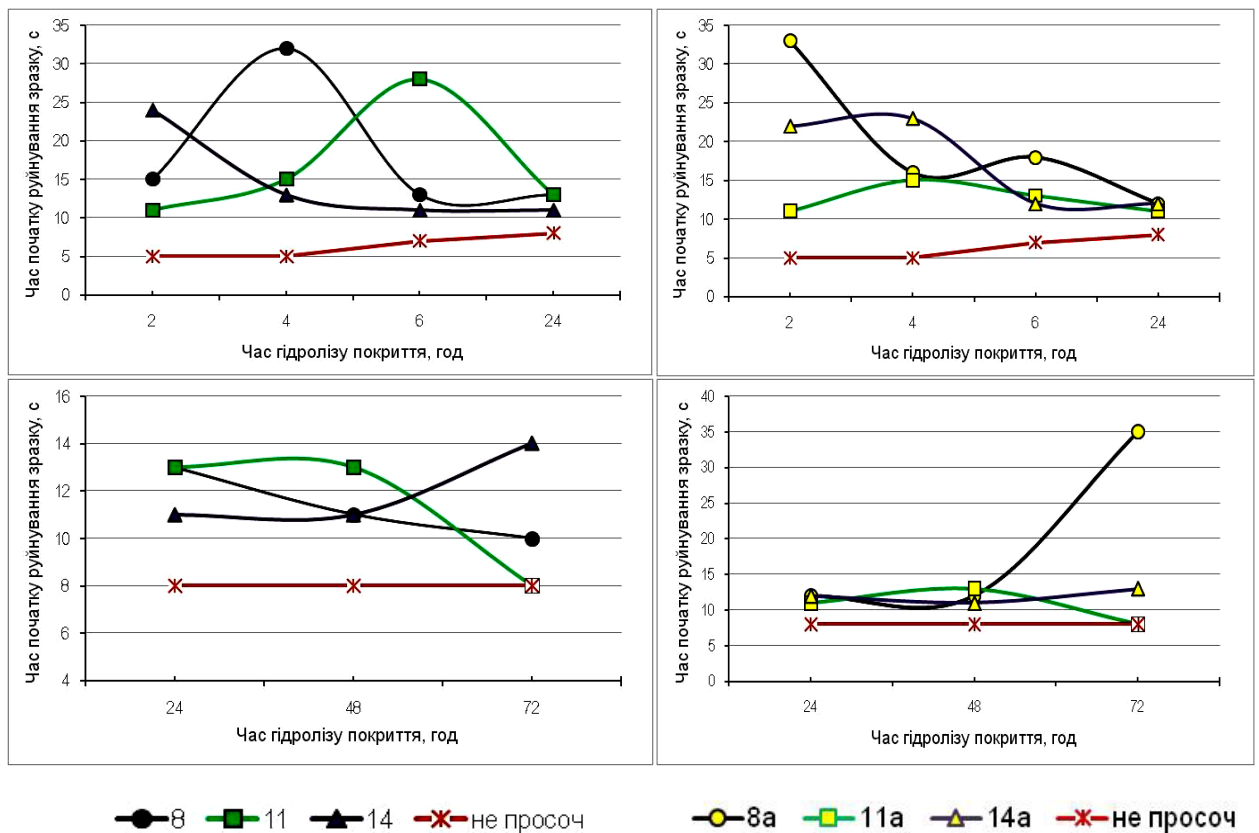


Рис.3.11.Вплив часу гідролізу покриттів на час початку руйнування зразків під час вогневих випробувань

Відомо, що просочення тканини розчинами антипіренів негативно впливає на фізико-механічні характеристики. Це пояснюється розпушуванням волокон целюлози підчас просочення. Якщо в момент просочення нитки тканини розпушуються на окремі волокна, захисне покриття мало б теж руйнуватися, тому очікувано було одержати значне зниження вогнезахисних показників.

Довготривалий гідроліз (протягом 2-3 діб) знижує час початку обуглювання тканини (рис.3.10) але, враховуючи подібність форми кривих для зразків без антипіренів та зразків, додатково просочених антипіренами, можна також зробити висновок про переважну роль концентрації та, відповідно, ступеню однорідності золю SiO_2 у підвищенні вогнезахисних властивостей.

Вогнезахисна дія антипіренів переважно проявляється під час визначення часу початку руйнування тканини, часу остаточного горіння та тління: після видалення джерела вогню зразки не горіли і не тліли.

Криві наведені на рисунках 3.10–3.11 узгоджуються між собою. В перші 5 годин гідролізу вогнезахисні властивості зразків значно вищі за властивості не просочених зразків, при чому більший вплив оказує використання золів SiO_2 низької концентрації (8–11 %). Шар адсорбованих молекул води, що утворився підчас гідролізу на поверхні покриття, не піддається десорбції в процесі сушіння зразків, тому час початку обуглювання та руйнування помітно збільшується. Довготривала дія води нівелює вплив концентрації кремнеземистого золю але за участі антипіренів висвітлює вплив ступеню однорідності гелевого покриття на вогнезахисні властивості.

Залежність часу остаточного горіння експериментальних зразків від часу витримування в воді наведена на рисунку 3.12

Слід зауважити, що перші шість годин гідролізу практично не впливають на вогнестійкість зразків: остаточне горіння не спостерігається

практично у всіх зразків окрім просоченого золем найменшої концентрації (8%), що утворює тонкий захисний шар на поверхні волокон тканини. Збільшення часу витримування в воді до 2-3 діб призведе до появи остаточного горіння у всіх зразків. Це пояснюється тим, що під час гідратації поверхні покриття проявляється ще й розклинювальна дія води. При цьому відбувається розвинення деформаційних напруг в покритті, що є причиною часткового руйнування покриття шляхом утворення тріщин та каверн на його поверхні.

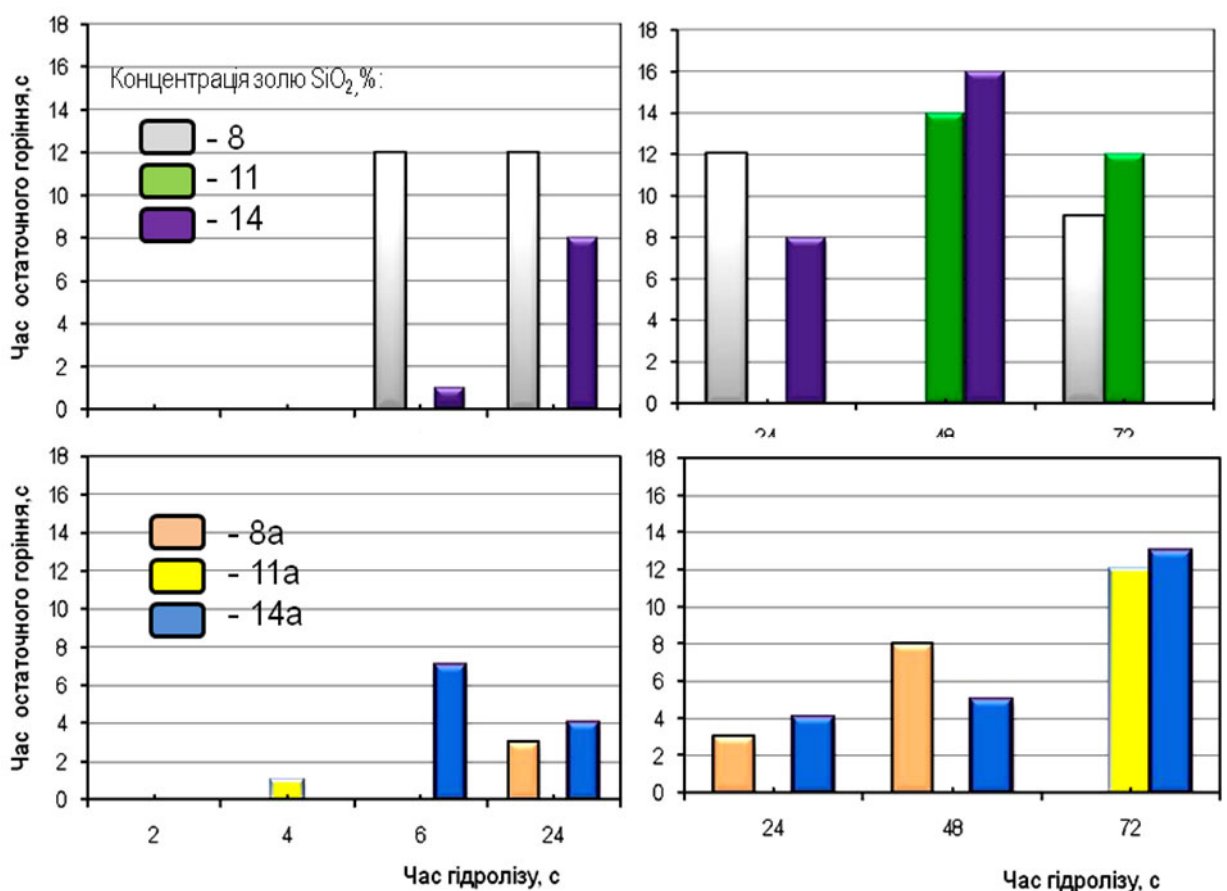


Рис.3.12. Вплив часу гідролізу на остаточне горіння зразків

Якщо ступінь однорідності гелевого покриття є низькою, руйнування проходить активніше, тому на діаграмі піки які відповідають концентрації 11 та 14% SiO₂, мають максимальні значення. Часткове руйнування захисного шару покриття призведе й до часткової втрати верхнього шару антипіренів, але навіть у такому випадку їхня дія все ж таки помітна: час

остаточного горіння зразків просочених антипіренами, значно нижче ніж у зразків просочених тільки золев SiO₂.

У разі збільшення гідролізу зразків до 3 діб час остаточного горіння декілька знижується що можна пояснити додатковою гідратацією поверхневого шару покриття. Зменшення інтенсивності остаточного горіння та активізація самозатухання пов'язане саме з утворенням нового гідратного шару на поверхні захисного покриття, що узгоджується з результатами визначення часу початку руйнування зразків під дією вогню.

Гідратація поверхневого шару покриття призведе до зменшення часу тління, часткове руйнування захисного шару покриття призведе до зростання часу тління. Додаткова гідратація гелевого покриття в місцях часткової руйнації також зменшує час тління та підвищує час початку обуглювання та руйнування зразків тканини.

Таким чином можна констатувати що тривала дія води на захисні покриття в незначній мірі зменшує вогнезахисні властивості, а довготривалий гідроліз навіть сприяє підвищенню вогнезахисту за рахунок створення на поверхні гідратного шару.

3.8. Висновки за розділом

Досліджено можливість одержання гібридних захисних покриттів системи етил силікатний золь-золь кремнекислоти по бавовняних тканинах. Доведено вогнезахисну дію гібридних покриттів, досліджено вплив домішок антипіренів на мікроструктуру покриттів та придушення спалахування під дією вогню.

З метою зниження вартості покриття проведено дослідження з розробки неорганічних покриттів на основі рідкого скла з домішками спирту та без нього, показано позитивний вплив золів малої концентрації на підвищення вогнезахисних властивостей просочених тканин різного

хімічного складу. Визначено позитивний вплив комбінованої дії карбаміду та діамонійгідрофосфату на підвищення вогнезахисних властивостей просочених зразків тканини. Показано, що наявність двох інтервалів концентрацій золів SiO_2 , в яких вогнезахисні властивості покриттів мають максимальні значення, потребують додаткових досліджень щодо оптимізації складу захисної композиції.

Виконано дослідження впливу повторного нанесення покриття на вогнезахист бавовняних і текстильних матеріалів. Встановлено, що збільшення шарів покриття підвищує вогнезахисні властивості у разі використання малих концентрацій золю SiO_2 (8–10 %) і значно знижує їх у разі використання більш концентрованих золів SiO_2 (11–16 %).

Досліджено водостійкість розроблених складів вогнезахисних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Встановлено, що під дією води відбувається часткова гідратація поверхні кремнеземистого покриття, яка не призведе до його руйнування. Наявність шару адсорбованих молекул води на поверхні покриття є причиною додаткового підвищення вогнезахисних властивостей зразків. Показано, що ступінь однорідності золю SiO_2 впливає на стійкість до гідролізу гелевих покриттів. Переважний вплив оказують золі SiO_2 низької концентрації (8 %), які характеризуються високою текучістю та мають тривалий термін життя.

Досліджено вплив терміну гідролізу на вогнезахисні властивості просочених зразків тканини. Показано, що навіть довготривала дія води забезпечує підвищення вогнезахисних властивостей просочених зразків у порівнянні з не просоченими зразками тканини. Показано, що переважний вплив на вогнезахисні властивості оказує концентрація та ступінь однорідності золю SiO_2 . Поверхневий шар антипіренів запобігає остаточному горінню та тління зразків після видалення джерела вогню але не значно впливає на численні показники вогнезахисних властивостей.

Розділ 4. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЗАХИСНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Текстильні матеріали різного призначення відрізняються, перш за все, характером переплетіння ниток, а це, в свою чергу, створює проблему якісного просочення вогнезахисною композицією. З попередніх досліджень відомо, що золь SiO_2 краще наносити на тканину ванним методом з подальшим видаленням зайвого золю. Це пов'язане з необхідністю не тільки якісного змочування золевим SiO_2 поверхні всіх волокон, з яких складаються нитки тканини, але й зробити більш-менш однорідний за товщиною шар золю, в якому прискорюється процес поліконденсації під час сушіння в режимі термоудару. Не рівномірна товщина золю, який піддається прискореній поліконденсації, призводить до утворення місцевих напружень, які є центрами виникнення дефектів, що можуть розвиватися у вигляді тріщин під час вогневих випробувань та зменшувати вогнестійкість.

Розчини антипіренів можна наносити як ванним методом, так і розпилюванням. Перш за все, до уваги береться структура тканини: її товщина, хімічний склад (чи є вона сумішева), щільність переплетіння, однорідність переплетіння тощо [158]. Звісно, якщо для досліджень використовується тонка однорідна тканина, наприклад ситець або чисто бавовняна щільна тканина, достатньо використовувати метод розпилювання антипірену. При цьому на поверхню силікатного шару покриття рівномірно наноситься один антипірен, або декілька різних (по стадійно або у вигляді суміші) у мінімальній кількості, необхідній для змочування поверхні гелевого покриття.

У разі просочення тканин низької щільності (наприклад гобеленових або вовняних) розпилюванням не вдається нанести рівномірно шар

антипірену, тому для таких тканин теж використовується ванний метод для нанесення антипіренів.

Таким чином, оптимальний склад вогнезахисного покриття потрібно розраховувати або для конкретної тканини, або уніфікувати його для двох основних типів тканини: тонких та об'ємних [155].

Для визначення оптимального співвідношення антипіренів для тонких тканин на прикладі бавовняної тканини «Р» використовували метод почергового розпилювання водних розчинів діамоній гідрофосфату (ДАНР) та карбаміду (С) та визначали вміст 20%-го розчину ДАНР та 5%-го розчину карбаміду [159].

Для визначення оптимального співвідношення антипіренів для об'ємних (сумішевих) тканин використовували гобеленову тканину «Г», яка характеризується низьким ступенем однорідності переплетіння. Антипірени почергово наносили ванним методом з подальшим видаленням зайвого розчину на віджимних валках та сушінням в сушильній шафі в режимі термоудару. Для досліджень використовували приблизно однакову кількість розчинів але різної концентрації: для діамоній гідрофосфату 10–20%, для карбаміду 2–10%.

В якості цільової функції будуть прийматися такі величини як площа пошкодження тканини на певний момент часу прогорання, час впливу полум'я, за який з'являються критичні зміни у обробленій тканині: поява ознак обвуглення та руйнування. В якості факторів оптимізації виступають вміст розчинів антипіренів та концентрація золю SiO_2 (для тонких тканин), або концентрації золю та розчинів антипіренів (для об'ємних тканин).

З метою оптимізації дослідження був використаний центральний композиційний уніформ-ротабельний план другого порядку.

4.1. Визначення оптимального складу захисної композиції для тонких щільних тканин

Матриця планування такого експерименту у випадку трьох факторів має вигляд (табл. 4.1). При цьому загальна кількість дослідів $N = 20$, з них у центрі плану проводиться $m_0=6$ дослідів.

Нагадаємо, що безрозмірна змінна x зв'язана із розмірною змінною z співвідношеннями

$$x = \frac{z - z_m}{\Delta z}, \quad (4.1)$$

або

$$z = x \cdot \Delta z + z_m, \quad (4.2)$$

у яких центральним значенням (z_m) і характерним масштабом зміни (Δz) фактору z є

$$z_m = \frac{z_{down} + z_{up}}{2}, \quad \Delta z = \frac{z_{up} - z_{down}}{2}, \quad (4.3)$$

де z_{down} і z_{up} - основні нижній і верхній значення розмірного фактору z .

Таблиця 4.1

Матриця планування експерименту

Номер дослідів	Фактори в безрозмірній системі координат			Експериментальне значення відгуку
	x1	x2	x3	
i				y_i
1	-1	-1	-1	y_1
2	-1	-1	1	y_2
3	-1	1	-1	y_3
4	-1	1	1	y_4
5	1	-1	-1	y_5
6	1	-1	1	y_6
7	1	1	-1	y_7
8	1	1	1	y_8
9	-d	0	0	y_9

10	d	0	0	y_{10}
11	0	-d	0	y_{11}
12	0	d	0	y_{12}
13	0	0	-d	y_{13}
14	0	0	d	y_{14}
15	0	0	0	y_{15}
16	0	0	0	y_{16}
17	0	0	0	y_{17}
18	0	0	0	y_{18}
19	0	0	0	y_{19}
20	0	0	0	y_{20}

Крім основних нижнього і верхнього значень розмірного фактору z виділяють ще нижній і верхній зіркові значення фактору, безрозмірні координати яких становлять відповідно

$$x_{-d} = -d \text{ та } x_d = d ,$$

де d - величина зіркового плеча, яка у випадку трифакторної залежності дорівнює

$$d = \sqrt[4]{2^3} \approx 1.682 . \quad (4.4)$$

Нагадаємо загальний вигляд регресійного поліному другого порядку у випадку трьох факторної залежності

$$\begin{aligned} \tilde{y}(x_1, x_2, x_3) = & b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + \\ & + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \\ & + b_{11} \cdot (x_1)^2 + b_{22} \cdot (x_2)^2 + b_{33} \cdot (x_3)^2 . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Такий поліном задається 10-тьма коефіцієнтами, що визначають: вільний доданок (b_0), лінійні складові (b_1, b_2, b_3), міжфакторні взаємодії (b_{12}, b_{13}, b_{23}) та квадратичні складові (b_{11}, b_{22}, b_{33}).

Нерухомі точки функції (4.5), у яких реалізується екстремум цієї функції (у разі його наявності), є коренями системи рівнянь

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{y}}{\partial x_1} = 2 \cdot b_{11} \cdot x_1 + b_{12} \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_3 + b_1 = 0, \\ \frac{\partial \tilde{y}}{\partial x_2} = 2 \cdot b_{22} \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 + b_{23} \cdot x_3 + b_2 = 0, \\ \frac{\partial \tilde{y}}{\partial x_3} = 2 \cdot b_{33} \cdot x_3 + b_{13} \cdot x_1 + b_{23} \cdot x_2 + b_3 = 0. \end{cases} \quad (4.6)$$

Матриця Гессе регресійного поліному (4.5) має вигляд

$$H = \begin{pmatrix} 2 \cdot b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{12} & 2 \cdot b_{22} & b_{23} \\ b_{13} & b_{23} & 2 \cdot b_{33} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Аналіз знаків головних детермінантів матриці H , а це

$$\Delta_1 = 2 \cdot b_{11}, \quad \Delta_2 = \det \begin{pmatrix} 2 \cdot b_{11} & b_{12} \\ b_{12} & 2 \cdot b_{22} \end{pmatrix}, \quad \Delta_3 = \det \begin{pmatrix} 2 \cdot b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{12} & 2 \cdot b_{22} & b_{23} \\ b_{13} & b_{23} & 2 \cdot b_{33} \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

задає її знакову визначеність, а з нею мінімальність, максимальність або відсутність екстремуму функції (4.5) у нерухомих точках.

У випадку відсутності екстремуму функції (4.5), її мінімальні (максимальні) значення реалізується на границях області визначеності. Відмітимо важливі обставини, пов'язані з границями цієї області. За способом побудови регресійна функція є суттєво інтерполяційною, через що втрачає сенс користування цією функцією за межами області, в якій

знаходяться планові значення факторів. Найбільш віддаленими від центра цієї області є вісім точок, які мають безрозмірні координати (x_1, x_2, x_3) $(1, 1, 1)$, $(1, 1, -1)$, $(1, -1, 1)$, $(-1, 1, 1)$, $(-1, 1, -1)$, $(-1, -1, 1)$, $(-1, -1, -1)$. У зв'язку з цим безрозмірні координати граничних точок факторної області $(x_{1_b}, x_{2_b}, x_{3_b})$ природно пов'язати співвідношенням :

$$x_{1_b}^2 + x_{2_b}^2 + x_{3_b}^2 = rb^2,$$

де: $rb = \sqrt{3} \approx 1,732$

Таким чином, у нашому випадку фактична область визначення функції регресії у безрозмірних змінних представляє собою сферичну кулю з центром у центрі плану і радіусом rb , що дорівнює $\sqrt{3}$, тобто задається співвідношенням:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \leq 3 \quad (4.9)$$

При цьому рівність реалізується на границі. Відмітимо, що внаслідок того, що виконується співвідношення $d < rb$, зіркові точки знаходяться всередині області (4.9).

4.1.1 Дослідження залежності площі пошкодження обробленої тканини від концентрації вмісту антипіренів та концентрації золю SiO_2

Досліджували умови отримання матеріалу з мінімальною площею (S) пошкодження тканини на 8-му секунду вогняного впливу на неї в залежності від трьох факторів – вмісту діамоній гідрофосфату та карбаміду та концентрації золю SiO_2 .

Першим фактором є вміст ДАНП $c_1 = c_{\text{ДАНП}}$. Для нього в якості основних нижнього і верхнього рівнів взяті значення $c_{\text{ДАНП.down}} = 0,20\%$ і $c_{\text{ДАНП.up}} = 0,40\%$, через що центральним значенням даного фактору є $c_{1m} = c_{\text{ДАНП.m}} = 0,30\%$, а характерний масштаб зміни складає

$\Delta c_1 = \Delta c_{\text{DAPH}} = 0,10 \%$. Зіркові плече даної концентрації дорівнює $d \cdot \Delta c_{\text{DAPH}} \approx 0,17 \%$, що відповідає зірковим значенням концентрації $0,13 \%$ і $0,47 \%$.

Другим фактором є вміст карбаміду (C) $c_2 = c_C$. Для нього в якості основних нижнього і верхнього рівнів взяті значення $c_{C.\text{down}} = 0,10 \%$ і $c_{C.\text{up}} = 0,20 \%$, через що центральним значенням даного фактору є $c_{2m} = c_{C.m} = 0,15 \%$, а характерний масштаб зміни складає $\Delta c_2 = \Delta c_C = 0,05 \%$. Зіркові плече даного вмісту дорівнює $d \cdot \Delta c_C \approx 0,084 \%$, що відповідає зірковим значенням вмісту $0,066 \%$ і $0,234 \%$.

Третім фактором є концентрація золю SiO_2 $c_3 = c_{\text{SiO}_2}$. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взяті значення $c_{\text{SiO}_2.\text{down}} = 8,0 \%$ і $c_{\text{SiO}_2.\text{up}} = 14,0 \%$, через що центральним значенням даного фактору є $c_{3m} = c_{\text{SiO}_2.m} = 11,0 \%$, а характерний масштаб зміни складає $\Delta c_3 = \Delta c_{\text{SiO}_2} = 3,0 \%$. Зіркові плече даної концентрації дорівнює $d \cdot \Delta c_{\text{SiO}_2} \approx 5,0 \%$, що відповідає зірковим значенням концентрації $6,0 \%$ і $16,0 \%$.

З врахуванням даних обставин матриця результатів проведеного експерименту має вигляд, відображений таблицею 4.2.

Таблиця 4.2

Матриця результатів проведеного експерименту

Номер досліджу	Фактори			Експериментальне значення відгуку $S, \text{мм}^2$
	$c_{\text{DAPH}}, \%$	$c_C, \%$	$c_{\text{SiO}_2}, \%$	
1	0,20	0,10	8,0	323
2	0,20	0,10	14,0	65
3	0,20	0,20	8,0	635
4	0,20	0,20	14,0	671
5	0,40	0,10	8,0	471
6	0,40	0,10	14,0	578

7	0,40	0,20	8,0	79
8	0,40	0,20	14,0	462
9	0,13	0,15	11	606
10	0,47	0,15	11	520
11	0,30	0,066	11	484
12	0,30	0,234	11	397
13	0,30	0,15	6	697
14	0,30	0,15	16	332
15	0,30	0,15	11	188
16	0,30	0,15	11	214
17	0,30	0,15	11	266
18	0,30	0,15	11	84
19	0,30	0,15	11	318
20	0,30	0,15	11	58

Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних із таблиці 4.2, рівняння регресії має вигляд

$$S(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot (x_1)^2 + b_{33} \cdot (x_3)^2, \quad (4.10)$$

де $b_0 = 244,9 \text{ мм}^2$, $b_{12} = -178,3 \text{ мм}^2$, $b_{11} = 101,9 \text{ мм}^2$, $b_{33} = 84,8 \text{ мм}^2$.

В залежності (4.9) відсутні доданки з коефіцієнтами: 1) b_1, b_2, b_3 , що відображають лінійний вплив факторів; 2) b_{13}, b_{23} , які відображають взаємний вплив 3-го фактора (концентрації SiO_2) на перший і другий; 3) b_{22} , що задає квадратичну залежність від 2-го фактору.

За критерієм Стьюдента всі ці доданки є не значимими величинами при рівні значимості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (4.9) з використанням критерію Фішера при рівні значимості 5% показала, що рівняння (4.9) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями площі пошкодження становить $\sigma_s = 101,4 \text{ мм}^2$.

В залежності (4.9) відсутній глобальний екстремум.

Дійсно, матриця Гесса даної функції (згідно з (4.7)) має вигляд

$$H = \begin{pmatrix} 2 \cdot b_{11} & b_{12} & 0 \\ b_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \cdot b_{33} \end{pmatrix},$$

що для її головних детермінантів (4.8) дає:

$$\Delta_1 = 2 \cdot b_{11} > 0, \quad \Delta_2 = -(b_{12})^2 < 0, \quad \Delta_3 = -(b_{12})^2 \cdot 2 \cdot b_{33} < 0. \quad (4.11)$$

Такий стан щодо знаків співвідношень (4.11) згідно з критерієм Сильвестра означає знакову невизначеність матриці Гессе, а з нею і відсутність глобального екстремуму функції (4.10).

У зв'язку з останньою обставиною мінімальне значення функції (4.10) реалізується на границях області визначеності її факторів. Знайдемо цей мінімум.

З вигляду функції (4.10) витікає, що при будь яких фіксованих значеннях факторів x_1 і x_2 , мінімум функції (4.10) реалізується при $x_3=0$. Це означає, що мінімальне значення функції (4.10) співпадає з мінімальним значенням функції

$$S_3(x_1, x_2) \equiv S(x_1, x_2, 0) = b_0 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot (x_1)^2. \quad (4.12)$$

Просторовий графік залежності S_3 від змінних x_1 і x_2 має вигляд «сідла» з нерухомою точкою з координатами $x_1=0$ і $x_2=0$ (рис. 4.1).

Відшукаємо мінімум функції S_3 при виконанні умови (2.9), яка (умова) набуває вигляд:

$$x_1^2 + x_2^2 = rb^2 = 3. \quad (4.13)$$

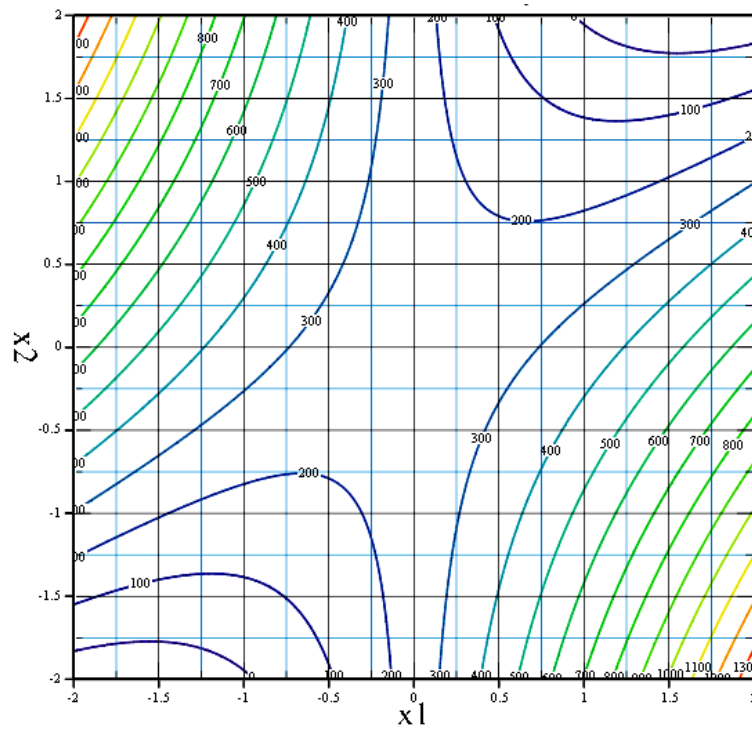
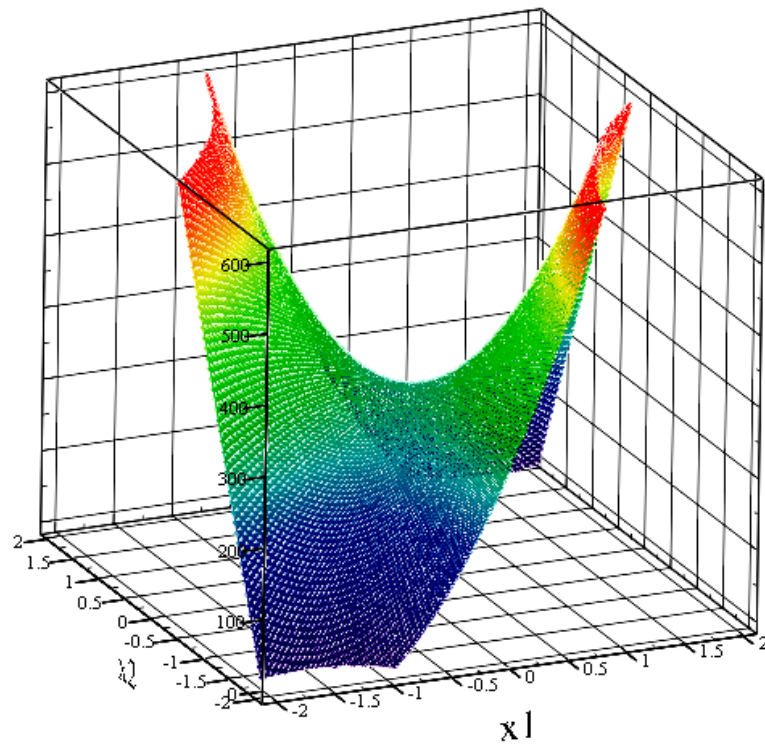


Рис. 4.1 Залежність площі ушкодження $S(x_1, x_2, 0)$ від x_1 (віднормованого вмісту ДАНР) і x_2 (віднормованого вмісту С)

Використавши співвідношення (4.13) у вигляді $x_2 = \pm\sqrt{rb^2 - x_1^2}$, площу S_3 на границі факторної області можна представити як функцію однієї змінної - x_1 :

$$S_3(x_1, \pm\sqrt{rb^2 - x_1^2}) = b_0 \pm b_{12} \cdot x_1 \cdot \sqrt{rb^2 - x_1^2} + b_{11} \cdot (x_1)^2. \quad (4.14)$$

Нерухомі точки функції (4.14) є коренями рівняння $\frac{\partial S_3}{\partial x_1} = 0$, яке зводиться до бікватратного рівняння, яке, як відомо, має чотири рішення. Нас будуть цікавити, ті з них, в яких $\frac{\partial^2 S_3}{\partial x_1^2} > 0$ (що в точках нерухомості забезпечує мінімальність S_3). Це два кореня $x_{1,b,up}$ і $x_{1,b,down}$, що відповідають двом точкам факторного простору, які мають координати

$$\begin{aligned} x_1 = x_{1,b,up} &= \frac{rb}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \frac{b_{11}}{\sqrt{b_{11}^2 + b_{12}^2}}} \approx 0,87, \\ x_2 = x_{2,b,up} &= \frac{rb}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 + \frac{b_{11}}{\sqrt{b_{11}^2 + b_{12}^2}}} \approx 1,50, \\ x_3 &= 0, \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} x_1 = x_{1,b,down} &= -\frac{rb}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \frac{b_{11}}{\sqrt{b_{11}^2 + b_{12}^2}}} \approx -0,87 \\ x_2 = x_{2,b,down} &= -\frac{rb}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 + \frac{b_{11}}{\sqrt{b_{11}^2 + b_{12}^2}}} \approx -1,50 \\ x_3 &= 0. \end{aligned} \quad (4.16)$$

В цих точках площа пошкодження приймає мінімальне значення, яке дорівнює

$$\min(S) = S_3(x_{1,b,up}, x_{2,b,up}) = S_3(x_{1,b,down}, x_{2,b,down}) \approx 89,8, \text{ мм}^2. \quad (4.17)$$

Можна, спираючись на співвідношення (4.2), вирахувати значення концентрацій, при яких згідно з регресійним рівнянням реалізується мінімальна площа ушкодження $\min(S) \approx 90$, мм². Вони становлять

або:

$$\begin{aligned} c_{DAPH,up} &= c_{DAPH,m} + x1_{b,up} \cdot \Delta c_{DAPH} \approx (0,30 + 0,87 \cdot 0,1) \% \approx 0,39 \%, \\ c_{C,up} &= c_{C,m} + x2_{b,up} \cdot \Delta c_C \approx (0,15 + 1,50 \cdot 0,05) \% \approx 0,225 \%, \\ c_{SiO2,up} &= c_{SiO2,m} = 11,0 \%, \end{aligned} \tag{4.18}$$

або:

$$\begin{aligned} c_{DAPH,down} &= c_{DAPH,m} - x1_{b,down} \cdot \Delta c_{DAPH} \approx (0,30 - 0,87 \cdot 0,1) \% \approx 0,21 \%, \\ c_{C,down} &= c_{C,m} - x2_{b,down} \cdot \Delta c_C \approx (0,15 - 1,50 \cdot 0,05) \% \approx 0,075 \%, \\ c_{SiO2,up} &= c_{SiO2,m} = 11,0 \%, \end{aligned} \tag{4.19}$$

Залежність площі ушкодження тканини від вмісту ДАНР і С (при оптимальному значенні концентрації SiO₂ $c_{SiO2,m} = 11,0$ %) представлена на рисунках 4.2.

Нескладно побачити, що розраховані значення концентрацій (4.18), або (4.19), що відповідають мінімальній площі ушкодження, добре співвідносяться із зображеними на рисунках 4.3, 4.4.

Скориставшись співвідношенням (4.2), можна представити всі залежності у природних змінних. Так, регресійна залежність (4.10) набуде вигляд:

$$\begin{aligned} Sn(c1, c2, c3) &= B0 + B1 \cdot c1 + B2 \cdot c2 + B3 \cdot c3 + \\ &B12 \cdot c1 \cdot c2 + B11 \cdot (c1)^2 + B33 \cdot (c3)^2, \end{aligned} \tag{4.20}$$

де:

$$B11 = \frac{b11}{(\Delta c1)^2} \approx 1,019 \cdot 10^4, \text{ мм}^2/(\%)^2, \quad B33 = \frac{b33}{(\Delta c3)^2} \approx 9,417, \text{ мм}^2/(\%)^2,$$

$$B_{12} = \frac{b_{12}}{\Delta c_1 \cdot \Delta c_2} \approx -3,565 \cdot 10^4, \text{ мм}^2/(\%)^2,$$

$$B_0 = b_0 + B_{12} \cdot c_{1m} \cdot c_{2m} + B_{11} \cdot (c_{1m})^2 + B_{33} \cdot (c_{3m})^2 \approx 697,25, \text{ мм}^2,$$

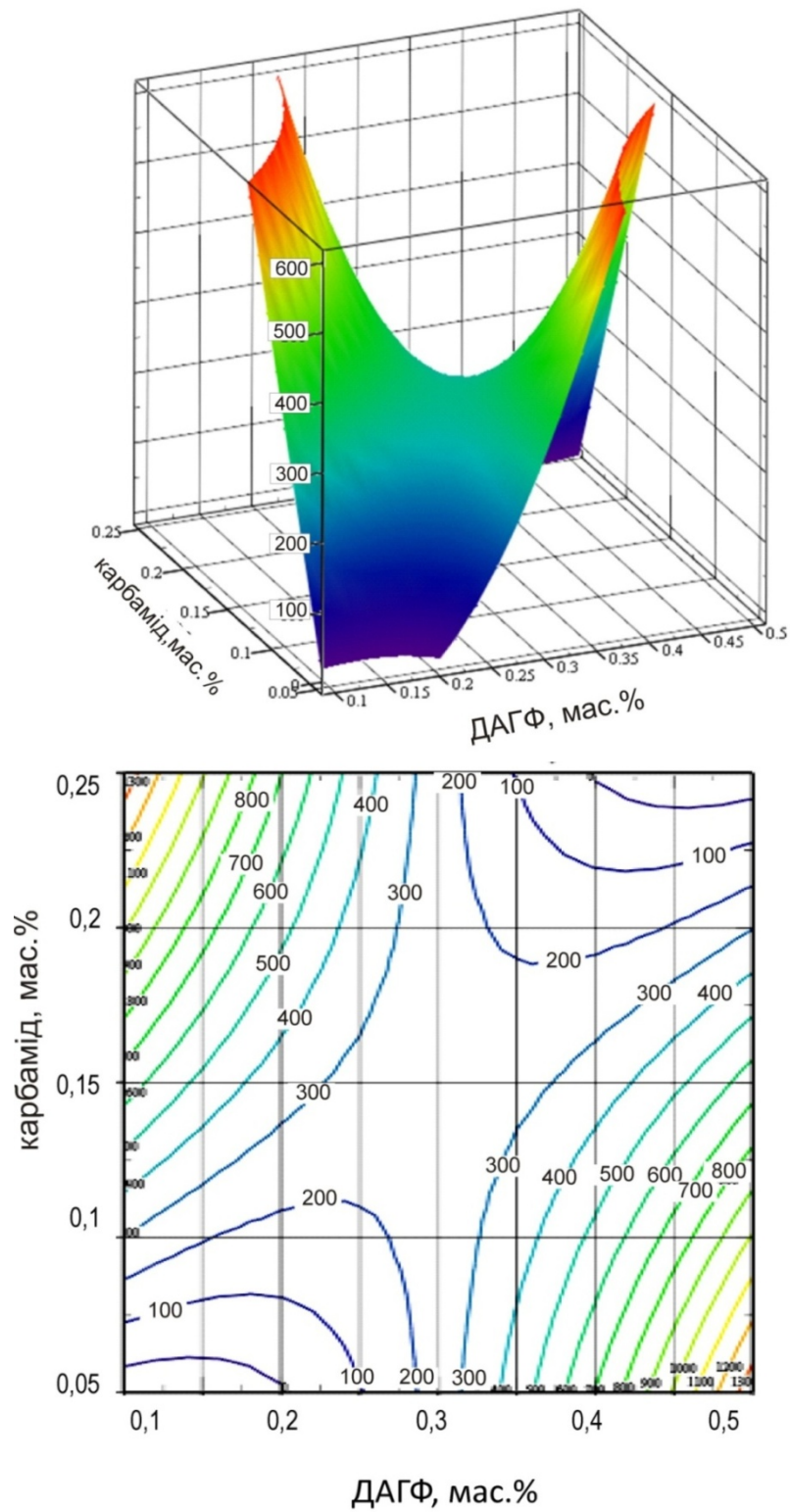


Рис. 4.2 – Залежність площі ушкодження $S(x_1, x_2, 0)$ (мм²) від вмісту антипіренів

$$B1 = -B12 \cdot c2m - 2 \cdot B11 \cdot c1m \approx -766,506 \text{ мм}^2/(\%),$$

$$B2 = -B12 \cdot c1m \approx 1,069 \cdot 10^4, \text{ мм}^2/(\%), \quad B3 = -B33 \cdot c3m \approx -207,173, \text{ мм}^2/(\%).$$

Згідно з виразом (4.20) регресійне значення площі ушкодження необробленої тканини, тобто взяте при концентраціях $c1 = c2 = c3 = 0$, співпадає з коефіцієнтом $B0 \approx 697 \text{ мм}^2$. Відмітимо, що отримане експериментальне значення площі необробленої тканини становить 751 мм^2 , що з врахуванням величини середнє квадратичного відхилення ($\sigma_s = 138,4 \text{ мм}^2$) та тої обставини, що точка $c1 = c2 = c3 = 0$ знаходяться в екстраполяційній області залежності (4.20), є дуже добрим результатом.

4.1.2 Дослідження залежності часу появи ознак обвуглення обробленої тканини від вмісту антипіренів та концентрації золю SiO_2

Досліджуються умови отримання матеріалу з максимальним часом (τ_1) появи ознак обвуглення внаслідок вогняного впливу на тканину в залежності від таких трьох факторів: вміст діамоній гідрофосфату DAPH , карбаміду C та концентрація SiO_2 .

Планування експерименту проходило за таким самим планом, як і у попередньому пункті 4.1.1. З урахуванням даних обставин матриця результатів проведеного експерименту має вигляд, відображений таблицею 4.3.

Таблиця 4.3

Матриця результатів проведеного експерименту

Номер досліджу	Фактори			Експериментальне значення відгуку $\tau_1, \text{с}$
	$c_{\text{DAPH}}, \%$	$c_{\text{C}}, \%$	$c_{\text{SiO}_2}, \%$	
1	0,20	0,10	8,0	12
2	0,20	0,10	14,0	9
3	0,20	0,20	8,0	11
4	0,20	0,20	14,0	7
5	0,40	0,10	8,0	8

6	0,40	0,10	14,0	12
7	0,40	0,20	8,0	11
8	0,40	0,20	14,0	10
9	0,13	0,15	11	13
10	0,47	0,15	11	11
11	0,30	0,066	11	12
12	0,30	0,234	11	14
13	0,30	0,15	6	5
14	0,30	0,15	16	7
15	0,30	0,15	11	10
16	0,30	0,15	11	10
17	0,30	0,15	11	11
18	0,30	0,15	11	9
19	0,30	0,15	11	11
20	0,30	0,15	11	9

Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних із таблиці 4.3, рівняння регресії має вигляд:

$$\tau_1(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{11} \cdot (x_1)^2 + b_{22} \cdot (x_2)^2 + b_{33} \cdot (x_3)^2, \quad (4.21)$$

де: $b_0 = 10,01\text{с}$, $b_{13} = 1,25\text{с}$, $b_{11} = 0,632\text{с}$, $b_{22} = 0,986\text{с}$, $b_{33} = -1,489\text{с}$

В залежності (4.21) відсутні доданки з коефіцієнтами: b_1, b_2, b_3 , що відображають лінійний вплив факторів; та b_{12}, b_{23} , які відображають взаємний вплив 2-го фактора (вміст С) з першим і третім. За критерієм Стьюдента всі ці доданки є не значимими величинами при рівні значимості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (4.21) з використанням критерію Фішера при рівні значимості 5% показала, що рівняння (4.21) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями часу появи ознак ушкодження становить $\sigma_{\tau_1} = 1,07\text{с}$.

У залежності (4.21) відсутній глобальний екстремум. Дійсно, матриця Гесса даної функції (згідно з (4.7)) має вигляд:

$$H = \begin{pmatrix} 2 \cdot b_{11} & 0 & b_{13} \\ 0 & 2 \cdot b_{22} & 0 \\ b_{13} & 0 & 2 \cdot b_{33} \end{pmatrix},$$

що для її головних детермінантів (4.8) дає:

$$\Delta_1 = 2 \cdot b_{11} > 0, \quad \Delta_2 = 4 \cdot b_{11} \cdot b_{22} > 0, \quad \Delta_3 = 2 \cdot b_{22} \cdot [4 \cdot b_{11} \cdot b_{33} - (b_{13})^2] < 0. \quad (4.22)$$

Такий стан щодо знаків співвідношень (4.22), згідно з критерієм Сильвестра, означає знакову невизначеність матриці Гессе, а з нею і відсутність глобального екстремуму функції (4.21). Типовий вигляд залежності (4.21) від факторів x_1 і x_3 при фіксованих значеннях $x_2 = \pm d$ представлено на рисунку 4.3. Вона має вигляд «сідла».

У зв'язку з останньою обставиною максимальне значення функції (2.21), яке ми зараз знайдемо, реалізується на границях області визначеності, тобто при виконанні умови (2.9), яку зручно записати у вигляді

$$x_1^2 + x_3^2 = r b_2^2, \quad (4.23)$$

де введено позначку:

$$r b_2 = \sqrt{r b^2 - x_2^2}. \quad (4.24)$$

Спочатку знайдемо максимум функції (4.21) в області (4.23) за умови, що $x_2 = \text{const} \leq r b$. Для цього, використавши співвідношення (4.23) у вигляді $x_3 = \pm \sqrt{r b_2^2 - x_1^2}$, час τ_1 на границі факторної області представимо як функцію однієї змінної - x_1 :

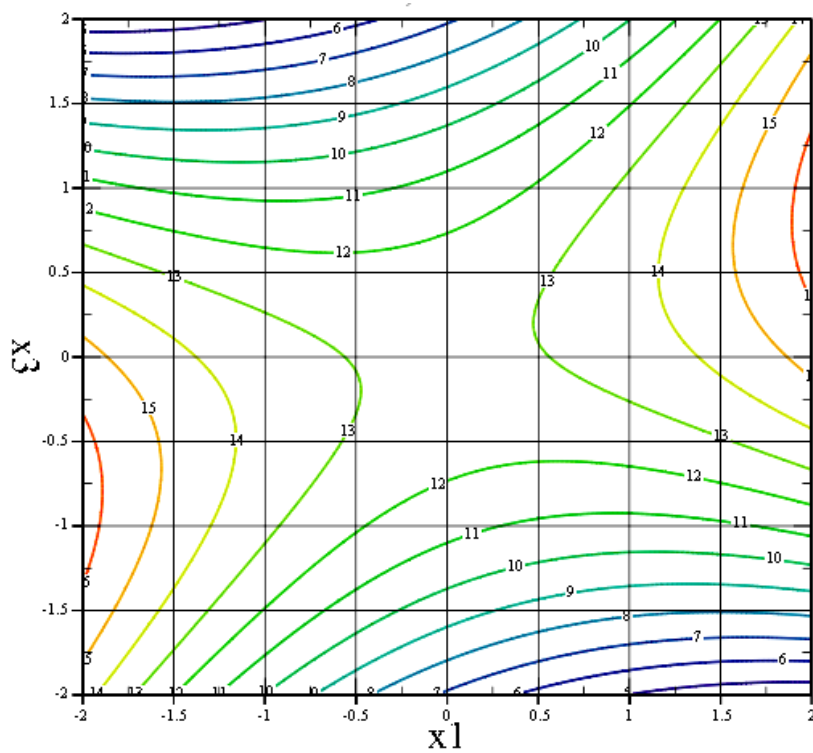
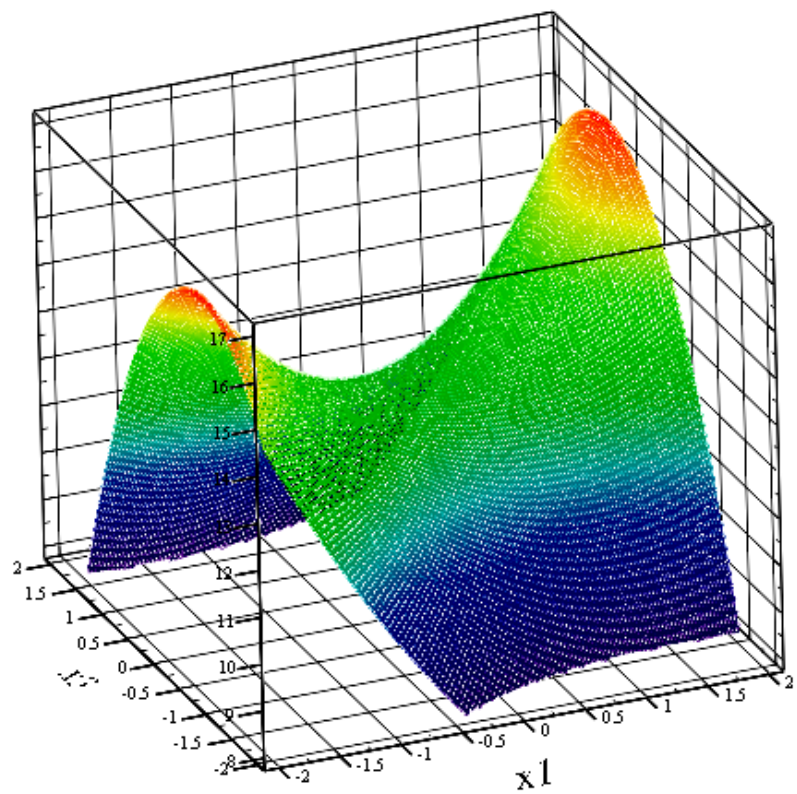


Рис. 4.3 – Графік залежності часу появи ушкодження $\tau_1(x_1, \pm d, x_3)$ (мм^2) від x_1 (віднормованого вмісту ДАНР) і x_3 (віднормованої концентрації золю SiO_2)

$$\tau_1 = b_0 + b_{22} \cdot (x_2)^2 \pm b_{13} \cdot x_1 \cdot \sqrt{rb_2^2 - x_1^2} + b_{11} \cdot (x_1)^2 + b_{33} \cdot (rb_2^2 - x_1^2), \quad (4.25)$$

Нерухомі точки функції (4.25) є коренями рівняння $\frac{\partial \tau_1}{\partial x_1} = 0$, яке зводиться до бікватратного рівняння, яке, як відомо, має чотири рішення. Нас будуть цікавити, ті з них, в яких $\frac{\partial^2 \tau_1}{\partial x_1^2} < 0$ (що забезпечує максимальність τ_1).

Ці два кореня $x_{1_{b2.up}}$ і $x_{1_{b2.down}}$ відповідають двом точкам факторного простору, які мають координати

$$\begin{aligned} x_1 &= x_{1_{b2.up}} = \frac{rb_2}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 + \frac{b_{11} - b_{33}}{\sqrt{(b_{11} - b_{33})^2 + b_{13}^2}}}, \\ x_2 &= const, \\ x_3 &= x_{3_{b2.up}} = \frac{rb_2}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \frac{b_{11} - b_{33}}{\sqrt{(b_{11} - b_{33})^2 + b_{13}^2}}}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} x_1 &= x_{1_{b2.down}} = -\frac{rb_2}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 + \frac{b_{11} - b_{33}}{\sqrt{(b_{11} - b_{33})^2 + b_{13}^2}}}, \\ x_2 &= const, \\ x_3 &= x_{3_{b2.down}} = -\frac{rb_2}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \frac{b_{11} - b_{33}}{\sqrt{(b_{11} - b_{33})^2 + b_{13}^2}}}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

В цих точках час появи ушкоджень приймає максимальне (при фіксованому значенні фактору x_2) значення, яке дорівнює

$$\begin{aligned} \max_2(\tau_1) &= \tau_1(x_{1_{b2.up}}, x_2, x_{3_{b2.up}}) = \tau_1(x_{1_{b2.down}}, x_2, x_{3_{b2.down}}) = \\ &= b_0 + b_{22} \cdot x_2^2 + br \cdot (rb^2 - x_2^2), \end{aligned} \quad (4.28)$$

де введена величина:

$$br = \frac{1}{2} \cdot \left[b_{11} \cdot \left(1 + \frac{b_{11} - b_{33}}{\sqrt{(b_{11} - b_{33})^2 + b_{13}^2}} \right) + \frac{b_{13}^2}{\sqrt{(b_{11} - b_{33})^2 + b_{13}^2}} + b_{33} \cdot \left(1 - \frac{b_{11} - b_{33}}{\sqrt{(b_{11} - b_{33})^2 + b_{13}^2}} \right) \right]$$

У зв'язку з тим, що $br \approx 0,632 < b_{22} \approx 0,986$, максимальне значення виразу (4.28) реалізується при максимальному (за абсолютною величиною) значенні фактору x_2 , тобто при $x_2 = \pm rb = \pm \sqrt{3}$. При цьому згідно з інтерполяційною умовою (4.23) $x_1 = x_3 = 0$. Таким чином шукане максимальне значення часу появи ознак ушкодження згідно з виразом (4.28) дорівнює

$$\max(\tau_1) = b_0 + b_{22} \cdot rb^2 = b_0 + 3 \cdot b_{22} \approx 13,0, \text{ с.} \quad (4.29)$$

Воно досягається на границі інтерполяційної області у двох точках факторного простору

$$\begin{cases} x_1 = 0, \\ x_2 = \sqrt{3}, \\ x_3 = 0, \end{cases} \quad \text{і} \quad \begin{cases} x_1 = 0, \\ x_2 = -\sqrt{3}, \\ x_3 = 0. \end{cases} \quad (4.30)$$

Можна, спираючись на співвідношення (4.2), вирахувати значення концентрацій, при яких згідно з регресійним рівнянням реалізується максимальний час появи ушкодження $\max(\tau_1) \approx 13,0, \text{ с.}$ Таких концентрацій (у відповідності до результату (4.30)) буде 2 групи:

$$\begin{aligned} c_{DAPH} &= c_{DAPH.m} \approx 0,3 \% \\ c_C &= \sqrt{3} \cdot \Delta c_C + c_{C.m} \approx (1,73 \cdot 0,05 + 0,15) \% \approx 0,24 \%, \\ 1) \quad c_{SiO_2} &= c_{SiO_2.m} \approx 11,0 \%, \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} c_{DAPH} &= c_{DAPH.m} \approx 0,3 \%, \\ c_C &= -\sqrt{3} \cdot \Delta c_C + c_{C.m} \approx (-1,73 \cdot 0,05 + 0,15) \% \approx 0,06 \%, \\ 2) \quad c_{SiO_2} &= c_{SiO_2.m} \approx 11,0 \%. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Залежність часу появи ушкодження напряму від концентрацій DAPH і SiO₂ (при значенні концентрацій C - $c_C = 0,07 \%$ або $c_C = 0,23 \%$) представлена на графіках рисунку 4.4.

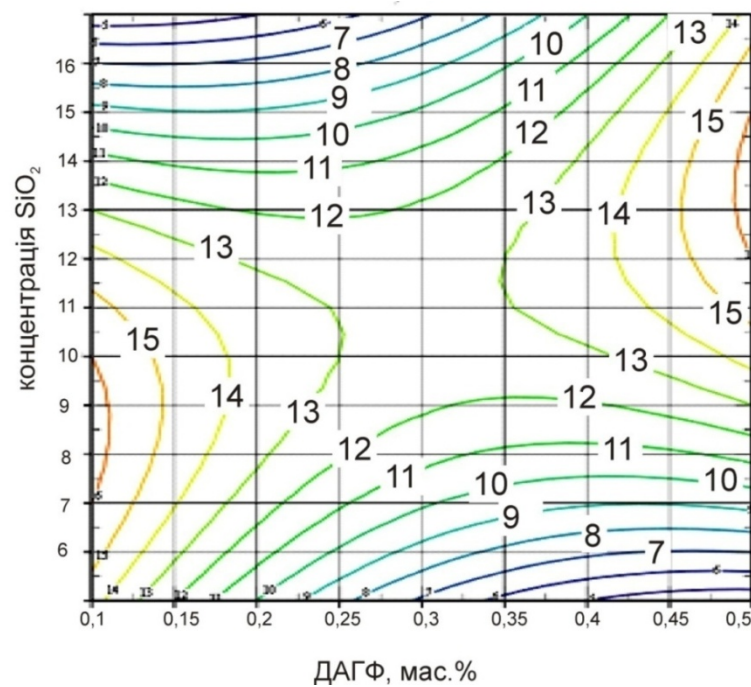
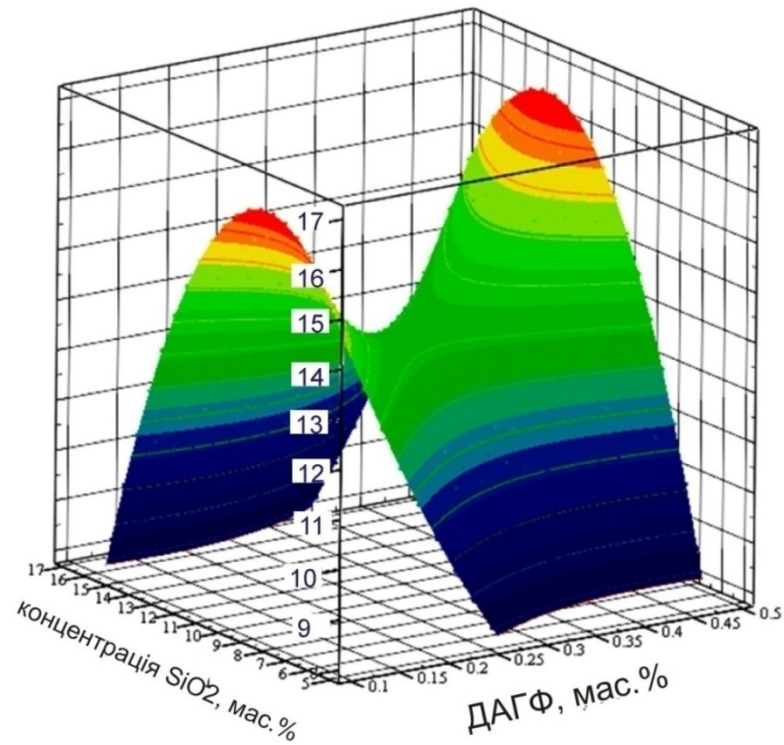


Рис. 4.4 – Графік залежності часу появи ушкодження τ^1 (с) (при концентрації C або $c_c = 0,07\%$ або $c_c = 0,23\%$) від вмісту DAPH і концентрації SiO_2

Регресійна залежність (4.21) у формі полінома по концентраціям має вигляд:

$$\tau_{1n}(c_1, c_2, c_3) = B_0 + B_1 \cdot c_1 + B_2 \cdot c_2 + B_3 \cdot c_3 + B_{13} \cdot c_1 \cdot c_3 + B_{11} \cdot (c_1)^2 + B_{22} \cdot (c_2)^2 + B_{33} \cdot (c_3)^2, \quad (4.33)$$

де:

$$B_{11} = \frac{b_{11}}{(\Delta c_1)^2} \approx 63,25, \quad B_{22} = \frac{b_{22}}{(\Delta c_2)^2} \approx 394,42, \\ B_{33} = \frac{b_{33}}{(\Delta c_3)^2} \approx -0,165, \quad B_{13} = \frac{b_{13}}{\Delta c_1 \cdot \Delta c_3} \approx 4,167, \\ B_0 = b_0 + B_{13} \cdot c_{1m} \cdot c_{3m} + B_{11} \cdot (c_{1m})^2 + B_{22} \cdot (c_{2m})^2 + B_{33} \cdot (c_{3m})^2 \approx 18,31, \text{ с}, \\ B_1 = -B_{13} \cdot c_{3m} - 2 \cdot B_{11} \cdot c_{1m} \approx -83,78 \text{ с}/(\%), \\ B_2 = -2 \cdot B_{22} \cdot c_{2m} \approx -118,33 \text{ с}/(\%), \\ B_3 = -B_{13} \cdot c_{1m} - 2 \cdot B_{33} \cdot c_{3m} \approx 2,39 \text{ с}/(\%).$$

Згідно з виразом (4.31) регресійне значення часу появи ушкодження необробленої тканини, тобто взяте при концентраціях $c_1 = c_2 = c_3 = 0$, співпадає з коефіцієнтом $B_0 \approx 18,3$, с. Відмітимо, що отримане експериментальне значення часу появи ушкодження необробленої тканини становить 6 с, що з врахуванням величини середнє квадратичного відхилення ($\sigma_{\tau_1} = 1,07$ с) вказує на те, що в даній області (поблизу значення $c_1 = c_2 = c_3 = 0$) дана регресійна формула не діє.

Вказана обставина не є критичною, бо точка $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ знаходяться в суттєво екстраполяційній області залежності (4.31), що легше побачити, аналізуючи цю залежність у формі (4.21).

4.1.3 Час початку руйнування обробленої тканини в залежності від концентрації DAPH, C та SiO₂

У даному підрозділі досліджуються умови отримання матеріалу з максимальним часом (τ_2) прогорання матеріалу внаслідок вогняного впливу на нього в залежності від таких трьох факторів як концентрації DAPH, C та SiO₂.

Планування експерименту проходило за таким самим планом, як і у попередніх пунктах 4.1 або 4.2.

З урахуванням даних обставин матриця результатів проведеного експерименту має вигляд, відображений таблицею 4.4.

Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних із таблиці 4.4, рівняння регресії має вигляд

$$\tau_2(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_3 \cdot x_3, \quad (4.34)$$

де: $b_0 = 60,95c$, $b_3 = -17,65c$

Таблиця 4.4

Матриця результатів проведеного експерименту

Номер досліджу	Фактори			Експериментальне значення відгуку
	$c_{\text{ДАРН}}, \%$	$c_C, \%$	$c_{\text{SiO}_2}, \%$	$\tau_2, \text{с}$
1	0,20	0,10	8,0	67
2	0,20	0,10	14,0	50
3	0,20	0,20	8,0	59
4	0,20	0,20	14,0	41
5	0,40	0,10	8,0	160
6	0,40	0,10	14,0	62
7	0,40	0,20	8,0	106
8	0,40	0,20	14,0	45
9	0,13	0,15	11	70
10	0,47	0,15	11	57
11	0,30	0,066	11	40
12	0,30	0,234	11	72
13	0,30	0,15	6	50
14	0,30	0,15	16	22
15	0,30	0,15	11	53
16	0,30	0,15	11	53
17	0,30	0,15	11	71
18	0,30	0,15	11	35
19	0,30	0,15	11	80
20	0,30	0,15	11	26

У залежності (4.34) крім сталої складової суттєвим є тільки лінійний вплив 3-го фактору. За критерієм Стьюдента всі інші доданки (у разі припущення квадратичної залежності) є не значимими величинами при рівні значимості 5%.

Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (4.34) з використанням критерію Фішера при рівні значимості 5% показала, що рівняння (4.34) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями часу прогоряння становить $\sigma_{\tau_2} = 26,3$ с.

Інакше говорячи, згідно з регресійним рівнянням час прогоряння залежить тільки від концентрації SiO_2 , при цьому залежність має лінійний характер. Такий опис є адекватним за умови, що усі три концентрації (DAPH , C та SiO_2) залишаються в межах інтерполяційної області значень, яка задається співвідношенням (4.9).

З врахуванням від'ємності коефіцієнта b_3 максимальна величина функції (4.34) досягається при мінімальному значенні третього фактору. Останнє, у відповідності до обмеження (4.9), дорівнює $x_3 = -rb = -\sqrt{3}$. Одночасно, згідно з (4.9), $x_1 = x_2 = 0$. Таким чином максимальне значення часу повного руйнування

$$\max(\tau_2) = \tau_2(0,0,-rb) = b_0 - b_3 \cdot rb = 60,95 + 17,65 \cdot 1,73 \approx 91,5 \text{ с} \quad (4.35)$$

досягається на границі інтерполяційної області (4.9), у точці

$$\begin{cases} x_1 = 0, \\ x_2 = 0, \\ x_3 = -\sqrt{3}. \end{cases} \quad (4.36)$$

У розмірних змінних регресійна залежність (4.34) має вигляд

$$\tau_{2n}(c_1, c_2, c_3) = B_0 + B_3 \cdot c_3, \quad (4.37)$$

$$\text{де } B_3 = \frac{b_3}{\Delta c_3} = \frac{-17,65}{3,0} \approx -5,884 \text{ с}/(\%),$$

$$B_0 = b_0 - B_3 \cdot c_{3m} \approx 60,95 + 5,884 \cdot 11 \approx 125,7 \text{ с.}$$

Графік цієї залежності представлено на рис. 4.5.

Інтерполяційна область зміни концентрацій описана виразом (4.9), яка у розмірних змінних приймає вигляд еліпсоїда:

$$\left(\frac{c_1 - c_{1m}}{\Delta c_1} \right)^2 + \left(\frac{c_2 - c_{2m}}{\Delta c_2} \right)^2 + \left(\frac{c_3 - c_{3m}}{\Delta c_3} \right)^2 \leq 3 \quad (4.38)$$

Згідно з ним концентрація SiO_2 лежить у межах $c_{3\min} \leq c_3 \leq c_{3\max}$, де

$$c_{3\min} = c_{3m} - \sqrt{3} \cdot \Delta c_3 = 11,0 - 1,73 \cdot 3,0 \approx 5,8 \%,$$

$$c_{3\max} = c_{3m} + \sqrt{3} \cdot \Delta c_3 = 11,0 + 1,73 \cdot 3,0 \approx 16,2 \%$$

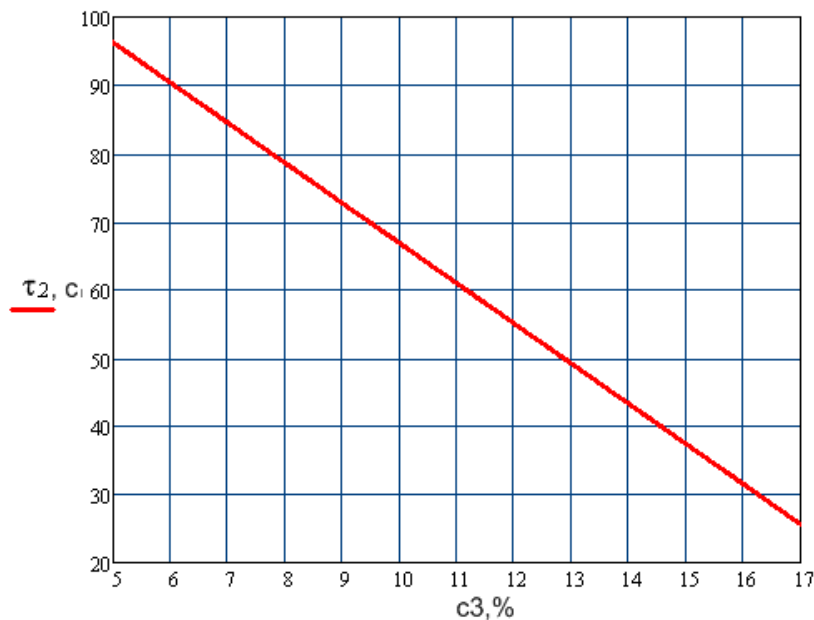


Рис. 4.5 – Графік залежності часу появи ознак руйнування тканини τ_2 (с) від концентрації SiO_2 (%)

При фіксації концентрації SiO_2 c_3 з інтервалу $c_{3\min} \leq c_3 \leq c_{3\max}$, область можливих значень концентрацій c_1 і c_2 обмежена еліпсом

$$\left(\frac{c1-c1m}{\Delta c1}\right)^2 + \left(\frac{c2-c2m}{\Delta c2}\right)^2 \leq rb_3^2 \quad (4.39)$$

де:

$$rb_3 = \sqrt{3 - \left(\frac{c3-c3m}{\Delta c3}\right)^2}$$

Природно, що розрахований за допомогою формули (4.37) максимальний час $\tau_{2n}(0,0, c3 \text{ min}) = B0 + B3 \cdot c3 \text{ min} = 125,7 - 5.884 \cdot 5.8 \approx 91,5 \text{ с}$ збігається із значенням часу, розрахованим за формулою (4.35).

4.2. Визначення оптимального складу захисної композиції для об'ємних гобеленових тканин

Для визначення оптимального складу вогнезахисної композиції для гобеленових сумішевих тканин також використовували центральний композиційний уніформ-ротабельний план другого порядку. Як фактори використовували концентрації водних розчинів антипіренів (діамоній гідрофосфату та карбаміду), а також концентрацію золю SiO_2 . В якості цільової функції прийнято площу пошкодження тканини після дії вогню протягом 6с, час появи ознак обуглення та час появи ознак руйнування просоченої тканини.

4.2.1 Дослідження залежності площі пошкодження обробленої гобеленової тканини від концентрації антипіренів та золю SiO_2

Досліджували умови отримання матеріалу з мінімальною площею (S) пошкодження тканини на 6-ту секунду вогняного впливу на неї в залежності від трьох факторів - концентрацій ДАНР, С та SiO_2 .

Першим фактором є концентрація діамоній гідрофосфату ДАНР $c1 = c_{\text{ДАНР}}$. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взяті значення $c_{\text{ДАНР.down}} = 12,0\%$ і $c_{\text{ДАНР.up}} = 18,0\%$, через що центральним значенням даного фактору є $c1m = c_{\text{ДАНР.m}} = 15,0\%$, а характерний масштаб

зміни складає $\Delta c_1 = \Delta c_{DAHP} = 3,0\%$. Зіркові плече даної концентрації дорівнює $d \cdot \Delta c_{DAHP} \approx 5,0\%$, що відповідає зірковим значенням концентрації 10,0% і 20,0%.

Другим фактором є концентрація карбаміду С $c_2 = c_C$. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взяті значення $c_{C.down} = 2,0\%$ і $c_{C.up} = 8,0\%$, через що центральним значенням даного фактору є $c_{2m} = c_{C.m} = 5,0\%$, а характерний масштаб зміни складає $\Delta c_2 = \Delta c_C = 3,0\%$. Зіркові плече даної концентрації дорівнює $d \cdot \Delta c_C \approx 5,0\%$, що відповідає зірковим значенням концентрації 0,0% і 10,0%.

Третім фактором є концентрація золю SiO_2 $c_3 = c_{\text{SiO}_2}$. Для неї в якості основних нижнього і верхнього рівнів взяті значення $c_{\text{SiO}_2.down} = 8,0\%$ і $c_{\text{SiO}_2.up} = 14,0\%$, через що центральним значенням даного фактору є $c_{3m} = c_{\text{SiO}_2.m} = 11,0\%$, а характерний масштаб зміни складає $\Delta c_3 = \Delta c_{\text{SiO}_2} = 3,0\%$. Зіркові плече даної концентрації дорівнює $d \cdot \Delta c_{\text{SiO}_2} \approx 5,0\%$, що відповідає зірковим значенням концентрації 6,0% і 16%.

З врахуванням даних обставин матриця результатів проведеного експерименту має вигляд, відображений таблицею 4.5

Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних із таблиці 4.5, рівняння регресії має вигляд

$$S(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{22} \cdot (x_2)^2, \quad (4.40)$$

$$\text{де } b_0 = 615,8 \text{ мм}^2, \quad b_2 = -81,4 \text{ мм}^2, \quad b_3 = -89,5 \text{ мм}^2,$$

$$b_{12} = -135,5 \text{ мм}^2, \quad b_{22} = -97,9 \text{ мм}^2.$$

В залежності (4.40) відсутні доданки з коефіцієнтами: 1) b_1 , що відображає лінійний вплив першого фактору; 2) b_{13}, b_{23} , які відображають взаємний вплив 3-го фактора (концентрації золю SiO_2) з першим і другим;

Таблиця 4.5

Матриця результатів проведеного експерименту

Номер досліджу	Фактори			Експериментальне значення відгуку $S, \text{мм}^2$
	$c_{\text{DAPH}}, \%$	$c_{\text{C}}, \%$	$c_{\text{SiO}_2}, \%$	
1	12,0	2,0	8,0	394
2	12,0	2,0	14,0	351
3	12,0	8,0	8,0	802
4	12,0	8,0	14,0	172
5	18,0	2,0	8,0	710
6	18,0	2,0	14,0	569
7	18,0	8,0	8,0	312
8	18,0	8,0	14,0	112
9	10	5	11	335
10	20	5	11	835
11	15	0	11	611
12	15	10	11	322
13	15	5	6	686
14	15	5	16	562
15	15	5	11	703
16	15	5	11	811
17	15	5	11	796
18	15	5	11	764
19	15	5	11	562
20	15	5	11	570

3) b_{11}, b_{33} , що задають квадратичну залежність від другого та третього факторів, відповідно. За критерієм Стьюдента всі ці доданки є не значимими величинами при рівні значимості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (4.40) з використанням критерію Фішера при рівні значимості 5% показала, що рівняння (4.40) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями площі пошкодження становить $\sigma_s = 155 \text{мм}^2$.

В залежності (4.40) відсутній глобальний екстремум, що є наслідком знакової невизначеності матриці Гессе H функції (4.40):

$$H = \begin{pmatrix} 0 & b_{12} & 0 \\ b_{12} & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

У зв'язку з останньою обставиною мінімальне значення функції (4.40) реалізується на границях області визначеності її факторів. Ця область, як обговорено раніше, задається співвідношенням (4.9).

Для визначення характеру розташування точок мінімуму дослідимо поведінку функції (4.40) при фіксованій величині третього фактору x_3 , де $-rb \leq x_3 \leq rb$, $rb = \sqrt{3}$. Просторовий графік S від змінних x_1 і x_2 має вигляд «сідла» з нерухомою точкою, координати якої x_{1st} і x_{2st} є рішенням системи рівнянь

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x_1} &= b_{12} \cdot x_2 = 0, \\ \frac{\partial S}{\partial x_2} &= b_2 + b_{12} \cdot x_1 + 2 \cdot b_{22} \cdot x_2 = 0, \end{aligned}$$

тобто:
$$x_{1st} = -\frac{b_2}{b_{12}} \approx -0,60 \quad \text{і} \quad x_{2st} = 0.$$

Типові графіки такої функції, взяті при $x_3 = 0,35$, представлено на рисунку 4.6. Графіки демонструють наявність двох областей існування мінімуму функції (4.40) – одна при $x_1 < x_{1st}$ і $x_2 < 0$, друга при $x_1 > x_{1st}$ і $x_2 > 0$.

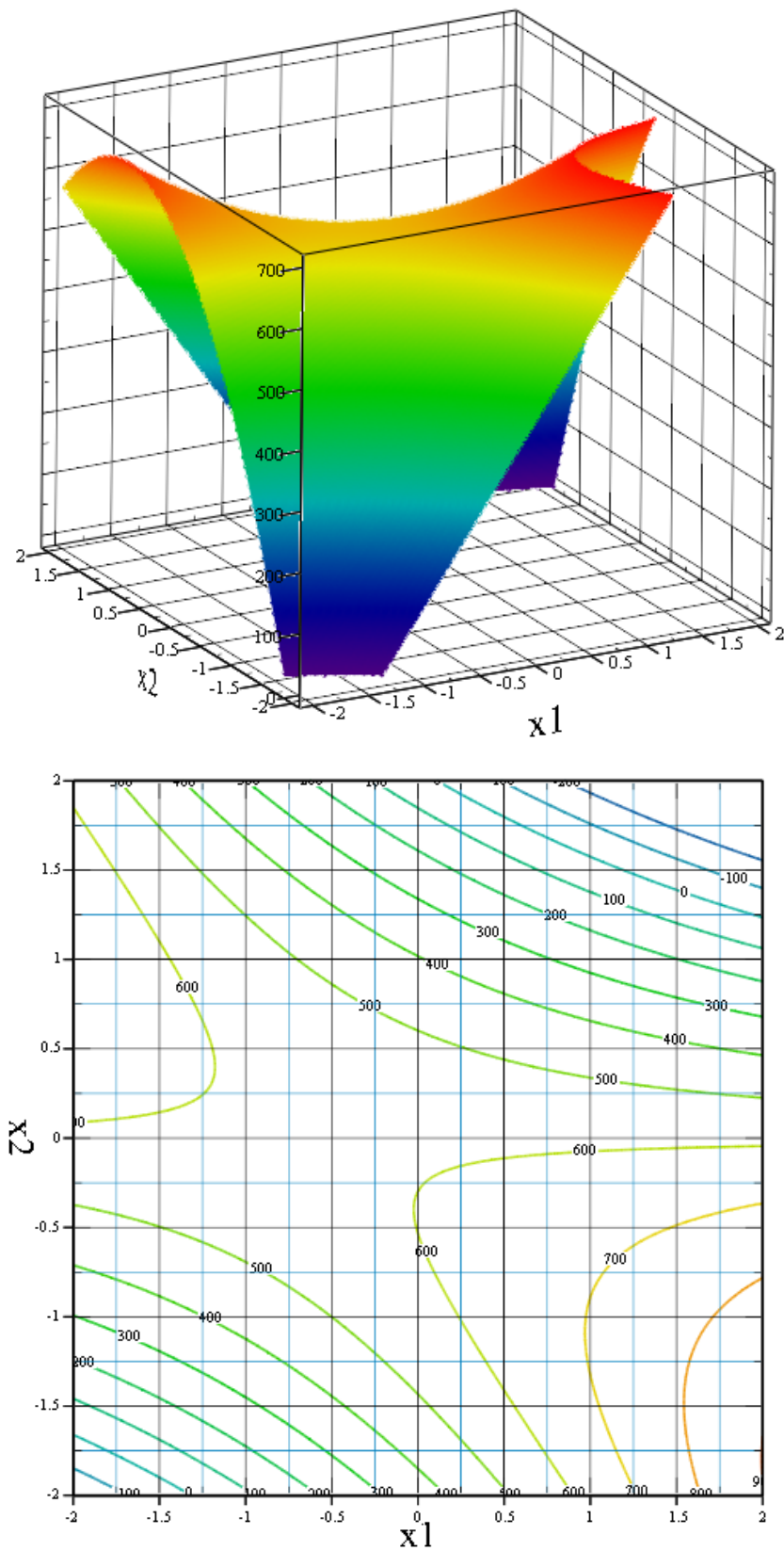


Рис. 4.6 – Графік залежності площі ушкодження $S(x_1, x_2, 0,35)$ (mm^2) від x_1 (віднормованої концентрації ДАНР) і x_2 (віднормованої концентрації карбаміду С)

Аналітичний пошук точок мінімуму функції (4.40) при обмеженнях (4.9) призводить до необхідності шукати корені повного поліному 4-го ступеня відносно невідомого значення фактору x_1 , що є складною задачею.

Внаслідок цього рішення відшукувалися чисельно за допомогою функції *Mimimize* середовища Mathcad, в результаті чого було встановлено два мінімуми. Перша точка локального мінімуму має безрозмірні координати:

$$\begin{cases} x_{1,b,1} = -0,878, \\ x_{2,b,1} = -1,437, \\ x_{3,b,1} = 0,403, \end{cases} \quad (4.41)$$

що згідно з (4.2) відповідає концентраціям:

$$\begin{cases} c_1(x_{1,b,1}) = 12,4 \% \\ c_2(x_{2,b,1}) = 0,69 \% \\ c_3(x_{3,b,1}) = 12,2 \%. \end{cases} \quad (4.42)$$

Відповідна мінімальна площа становить:

$$\min(S)_1 = S(x_{1,b,1}, x_{2,b,1}, x_{3,b,1}) \approx 323, \text{ мм}^2. \quad (4.43)$$

Друга точка локального мінімуму має безрозмірні координати

$$\begin{cases} x_{1,b,2} = 0,689, \\ x_{2,b,2} = 1,562, \\ x_{3,b,2} = 0,291. \end{cases} \quad (4.44)$$

Це згідно з (4.2) відповідає концентраціям:

$$\begin{cases} c_1(x_{1,b,2}) = 17,1 \% \\ c_2(x_{2,b,2}) = 9,7 \% \\ c_3(x_{3,b,2}) = 11,9 \%. \end{cases} \quad (4.45)$$

Відповідна мінімальна площа становить

$$\min(S)_2 = S(x_{1,b,2}, x_{2,b,2}, x_{3,b,2}) \approx 78, \text{ мм}^2. \quad (4.46)$$

Зрозуміло, що абсолютний мінімум відповідає точці (4.44) ((4.45)) і має величину (4.46).

Залежність площі ушкодження напряду від концентрацій ДАНР і С (при значенні концентрації SiO_2 $c_{\text{SiO}_2} = c_3(0,35) = 12,05\%$) представлена на рисунку 4.7.

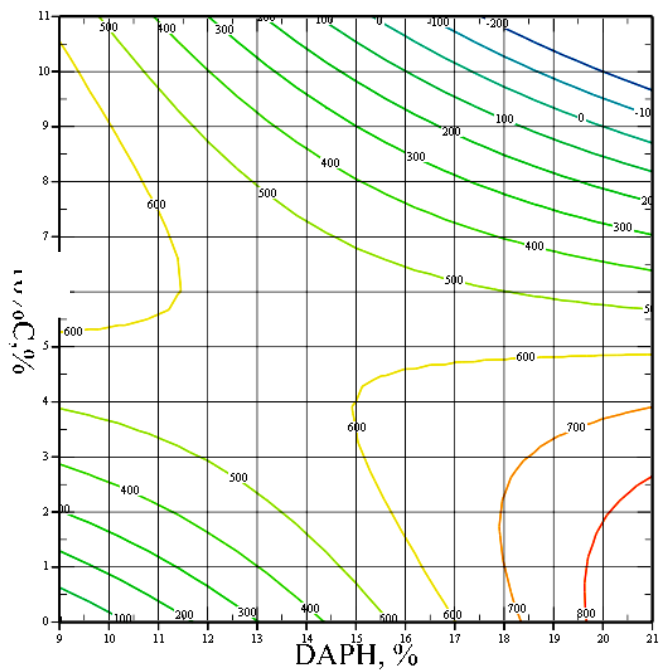
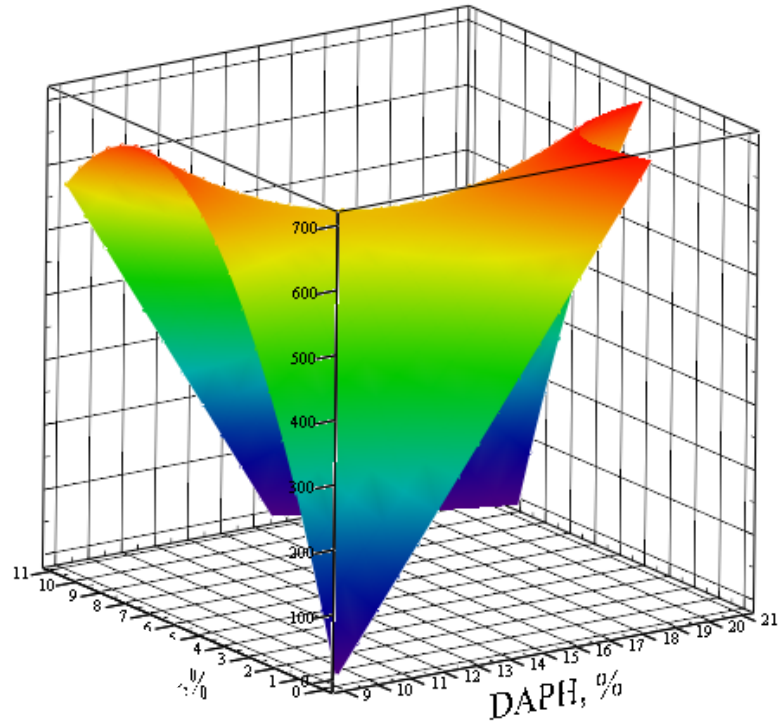


Рис. 4.7 – Графік залежності площі ушкодження $S_d(\text{мм}^2)$ (при $C_{\text{SiO}_2} = 12,05\%$) від концентрації ДАНР і концентрації карбаміду С

Скориставшись співвідношенням (4.2), можна представити всі залежності у природних змінних. Так регресійна залежність (4.40) набуде вигляд:

$$Sn(c1, c2, c3) = B0 + B1 \cdot c1 + B2 \cdot c2 + B3 \cdot c3 + B12 \cdot c1 \cdot c2 + B22 \cdot (c2)^2, \text{ мм}^2, \quad (4.47)$$

де:

$$B22 = \frac{b22}{(\Delta c2)^2} \approx -10,9, \text{ мм}^2/(\%)^2, \quad B12 = \frac{b12}{\Delta c1 \cdot \Delta c2} \approx -15,1, \text{ мм}^2/(\%)^2,$$

$$B1 = -B12 \cdot c2m \approx 75,3 \text{ мм}^2/(\%),$$

$$\tilde{B}2 = \frac{b2}{\Delta c2} \approx -27,1 \text{ мм}^2/(\%),$$

$$B2 = \tilde{B}2 - B12 \cdot c1m - 2 \cdot B22 \cdot c2m \approx 307,4, \text{ мм}^2/(\%),$$

$$B3 = \frac{b3}{\Delta c3} \approx -29,8 \text{ мм}^2/(\%),$$

$$B0 = b0 - \tilde{B}2 \cdot c2m - B3 \cdot c3m + B12 \cdot c1m \cdot c2m + B22 \cdot (c2m)^2 \approx -321,3, \text{ мм}^2.$$

4.2.2 Дослідження залежності часу появи ознак обвуглення обробленої тканини в залежності від концентрації антипіренів та золю SiO₂

У даному підрозділі досліджуються умови отримання матеріалу з максимальним часом (τ_1) появи ознак ушкодження внаслідок вогняного впливу на матерію в залежності від таких трьох факторів як концентрації ДАНР, С та SiO₂. Планування експерименту проходило за таким самим планом, як і у попередньому пункті 4.40. З врахуванням даних обставин матриця результатів проведеного експерименту має вигляд, відображений таблицею 4.6.

Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних із таблиці 4.6, рівняння регресії має вигляд

$$\tau_1(x1, x2, x3) = b0, \quad (4.48)$$

де $b_0 = 3,0$ с, тобто даний час в межах інтерполяційної області (4.9) не залежить від концентрацій.

Таблиця 4.6

Матриця результатів проведеного експерименту

Номер досліджу	Фактори			Експериментальне значення відгуку
	$c_{\text{ДАРН}}, \%$	$c_{\text{C}}, \%$	$c_{\text{SiO}_2}, \%$	$\tau_1, \text{с}$
1	12,0	2,0	8,0	1
2	12,0	2,0	14,0	2
3	12,0	8,0	8,0	4
4	12,0	8,0	14,0	5
5	18,0	2,0	8,0	4
6	18,0	2,0	14,0	2
7	18,0	8,0	8,0	5
8	18,0	8,0	14,0	2
9	10	5	11	3
10	20	5	11	2
11	15	0	11	3
12	15	10	11	3
13	15	5	6	1
14	15	5	16	7
15	15	5	11	1
16	15	5	11	2
17	15	5	11	3
18	15	5	11	4
19	15	5	11	4
20	15	5	11	2

В залежності (4.48) відсутні доданки пов'язані з концентраціями. За критерієм Стюдента всі вони є не значимими величинами при рівні значимості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (4.48) з використанням критерію Фішера при рівні значимості 5% показала, що рівняння (4.48) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між експериментальними і регресійними значеннями часу появи ознак ушкодження становить $\sigma_{\tau_1} = 1,6$ с.

Залежність від концентрацій у регресійному співвідношенні (4.48) існує тільки в міру виконання інтерполяційної вимоги (4.9), яка, будучи записана у термінах концентрацій, має вигляд (4.38):

$$\left(\frac{c1 - c1m}{\Delta c1}\right)^2 + \left(\frac{c2 - c2m}{\Delta c2}\right)^2 + \left(\frac{c3 - c3m}{\Delta c3}\right)^2 \leq 3$$

4.2.3 Дослідження залежності часу початку руйнування обробленої гобеленової тканини від концентрації антипіренів та золю SiO₂

У даному підрозділі досліджуються умови отримання матеріалу з максимальним часом (τ_2) прогорання матеріалу внаслідок вогняного впливу на нього в залежності від таких трьох факторів як концентрації DAPH, C та SiO₂. Планування експерименту проходило за таким самим планом, як і у попередніх підрозділах. З урахуванням даних обставин матриця результатів проведеного експерименту має вигляд, відображений таблицею 4.7. Отримане у результаті розрахунків, що проведені на основі даних із таблиці 4.7, рівняння регресії має вигляд

$$\tau_2(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_3 \cdot x_3 + b_{33} \cdot (x_3)^2, \quad (4.49)$$

де $b_0 = 4,61$ с, $b_3 = 3,75$ с, $b_{33} = 3,94$ с.

У формулі (4.49) є тільки квадратична залежність від 3-го фактору. За критерієм Стьюдента всі інші доданки є не значимими величинами при рівні значимості 5%. Перевірка адекватності оціночного рівняння регресії (4.49) з використанням критерію Фішера при рівні значимості 5% показала, що рівняння (4.49) є адекватним. Середнє квадратичне відхилення між

експериментальними і регресійними значеннями часу прогорання становить $\sigma_{\tau_2} = 5,9$ с.

Таблиця 4.7

Матриця результатів проведеного експерименту

Номер досліджу	Фактори			Експериментальне значення відгуку
	$c_{DAPH}, \%$	$c_C, \%$	$c_{SiO_2}, \%$	$\tau_2, \text{с}$
1	12,0	2,0	8,0	2
2	12,0	2,0	14,0	3
3	12,0	8,0	8,0	7
4	12,0	8,0	14,0	10
5	18,0	2,0	8,0	7
6	18,0	2,0	14,0	4
7	18,0	8,0	8,0	12
8	18,0	8,0	14,0	5
9	10	5	11	10
10	20	5	11	2
11	15	0	11	5
12	15	10	11	5
13	15	5	6	2
14	15	5	16	36
15	15	5	11	3
16	15	5	11	3
17	15	5	11	8
18	15	5	11	6
19	15	5	11	13
20	15	5	11	3

Інакше говорячи, згідно з регресійним рівнянням (4.49) час прогорання залежить тільки від концентрації SiO_2 , при цьому залежність має квадратичний характер. Такий опис є адекватним за умови, що усі три концентрації ($DAPH$, C та SiO_2) залишаються в межах інтерполяційної факторної області, яка у безрозмірному вигляді задається співвідношенням

(4.9), а, будучи виражена у концентраціях, має вигляд (4.38). У розмірних змінних регресійна залежність (4.49) має вигляд:

$$\tau_{2n}(c_1, c_2, c_3) = B_0 + B_3 \cdot c_3 + B_{33} \cdot (c_3)^2, \quad (4.50)$$

де:

$$B_{33} = \frac{b_{33}}{(\Delta c_3)^2} \approx 0,438, \text{ мм}^2/(\%)^2, \quad \tilde{B}_3 = \frac{b_3}{\Delta c_3} \approx 1,249 \text{ мм}^2/(\%),$$

$$B_3 = \tilde{B}_3 - 2 \cdot B_{33} \cdot c_{3m} \approx -8,377, \text{ мм}^2/(\%),$$

$$B_0 = b_0 - \tilde{B}_3 \cdot c_{3m} + B_{33} \cdot (c_{3m})^2 \approx 43,811, \text{ мм}^2.$$

Графік цієї залежності представлено на рис. 4.8

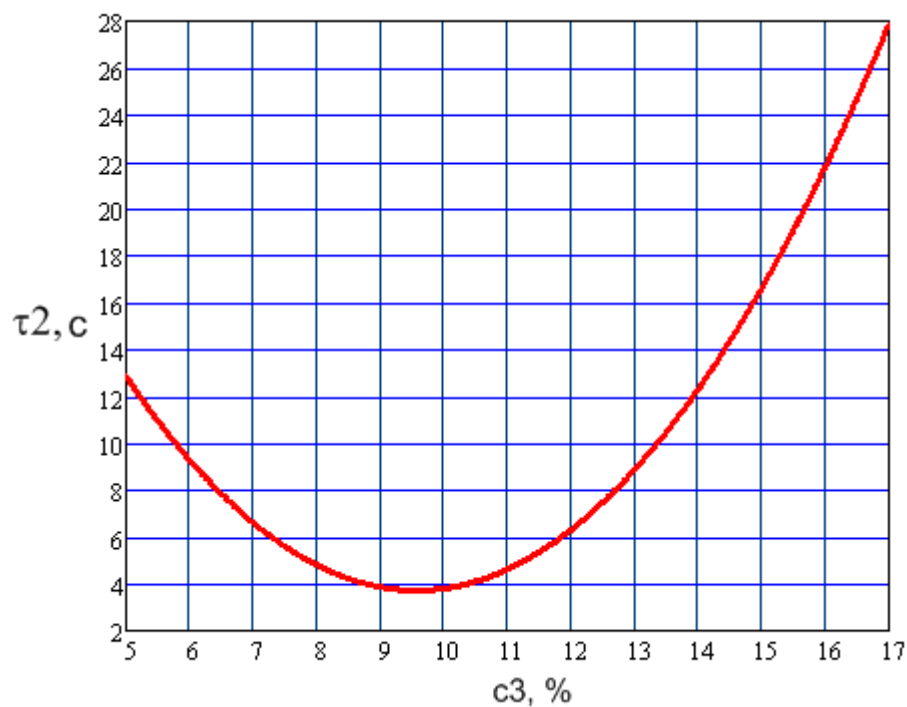


Рис. 4.8 – Графік залежності часу прогорання τ_2 (с) від концентрації SiO_2 (%)

Відповідно до нього, а також до записів залежності у формах (4.49) або (4.50) час прогорання досягає мінімальної величини

$\min(\tau_2) = \tau_2(x_3 \min) \approx 3,7$ с при $x_3 = x_3 \min = -\frac{b_3}{2 \cdot b_{33}} \approx -0,48$, що згідно з співвідношенням (4.2) відповідає концентрації SiO_2 $c_3(x_3 \min) \approx 9,6$ %.

Максимальні значення часу прогорання досягаються на границях інтерполяційної області, тобто у двох точках. Перша точка локального максимуму має безрозмірні координати

$$\begin{cases} x_{1,b,1} = 0, \\ x_{2,b,1} = 0, \\ x_{3,b,1} = -rb = -\sqrt{3}, \end{cases} \quad (4.51)$$

що згідно з (4.2) відповідає концентраціям

$$\begin{cases} c_1(x_{1,b,1}) = 15,0 \% \\ c_2(x_{2,b,1}) = 5,0 \% \\ c_3(x_{3,b,1}) = 5,8 \%. \end{cases} \quad (4.52)$$

Відповідний максимальний час становить

$$\max(\tau_2)_1 = \tau_2(x_{1,b,1}, x_{2,b,1}, x_{3,b,1}) \approx 9,9, \text{ с.} \quad (4.53)$$

Друга точка локального максимуму має безрозмірні координати

$$\begin{cases} x_{1,b,2} = 0, \\ x_{2,b,2} = 0, \\ x_{3,b,2} = rb = \sqrt{3}. \end{cases} \quad (4.54)$$

Це згідно з (4.2) відповідає концентраціям

$$\begin{cases} c1(x1_{b,2}) = 15,0 \% \\ c2(x2_{b,2}) = 5,0 \% \\ c3(x3_{b,2}) = 16,2 \% \end{cases} \quad (4.55)$$

Відповідний максимальний час становить

$$\max(\tau 2)_2 = \tau 2(x1_{b,2}, x2_{b,2}, x3_{b,2}) \approx 22,9, \text{ с.} \quad (4.56)$$

Зрозуміло, що абсолютний максимум відповідає точці (4.54) ((4.55)) і має величину (4.56).

Нагадуємо, що обмеження на концентрації виникають внаслідок вимоги знаходження в межах інтерполяційної області значення факторів, тобто з вимоги (4.9), або (що теж саме) (4.38).

Таким чином, в результаті проведених досліджень можна зробити узагальнені висновки:

1. Чим тонша тканина, тим менш концентрований золь SiO_2 потрібно використовувати. Сумішеві тканини, які складаються з волокон різного складу, потребують більш концентрованих золів SiO_2 .

2. Встановлено, що основну дію антипірена оказує діамоній гідрофосфат (ДАНР). Вміст або концентрація карбаміду залежить від того, яка концентрація ДАНР використана: якщо використовуються розбавлені розчини ДАНР (9-10%), потрібно додавати мікрокількості карбаміду (0-0,5%). У разі використання концентрованого розчину ДАНР (18-20%) концентрацію розчину карбаміду теж потрібно підвищити до 8-10%.

3. Наявність двох зон, в яких площа пошкодження тканини після вогневих випробувань найменша, дозволяє підвищити надійність технології нанесення захисних покриттів: корегувати в залежності від типу тканини не тільки концентрацію золю SiO_2 , але й змінювати співвідношення антипіренів, не залишаючи зону оптимуму.

4.3 Технологічний контроль отримання просочувальної композиції ОРС11Д

Процес виготовлення вогнезахисної композиції не супроводжується виділенням тепла, що значно спрощує цей процес. Але потрібно брати до уваги, що введення оцтової кислоти в розчин рідкого скла повинно виконуватися якомога швидко, а перемішування має бути активним. Тому принципово визначити необхідне обладнання для створення технологічної лінії процесу нанесення захисних покриттів по тканинах або текстильних матеріалах.

Технологічна схема контролю якості отримання просочувальної композиції ОРС11Д

Процес отримання золю кремнекислоти (золю SiO_2) поділяється на кілька операцій:

1) Підготовка вихідних компонентів (охолодження, зважування або об'ємне дозування).

Треба брати до уваги, що стабільність розчинів рідкого скла в часі залежить не тільки від концентрації, але й від параметрів зовнішнього середовища. Чим більша температура навколишнього середовища, тим менше стійкість розчину. Зазвичай розчини рідкого скла зберігають прозорість протягом 2 тижнів після розчинення. Розчини малої концентрації (4–8 %) можуть зберігатися за нормальних умов 2–3 місяця.

2) Змішування компонентів.

Для одержання стійкого золю кремнекислоти (золю SiO_2) потрібно проводити активне перемішування вихідних компонентів, завдяки чому відбувається інтенсифікація обмінної реакції а також зберігається висока дисперсність кремнієвої кислоти що утворюється, а утворення крупних гелевих частинок кремнекислоти затримується.

3) Освітлення розчину. Стадія освітлення розчину необхідна для видалення з золю пухирців повітря, які заважають рівномірному нанесенню покриття на волокна тканини.

У табл. 4.8 наведено технологічну схему підготовки вихідних компонентів для одержання просочувальних композицій для текстильних матеріалів. Всі розчини, отримані на першій стадії, можуть зберігатися в закритих ємностях тривалий час без видимих змін властивостей, що дозволяє значно прискорити процес просочення тканин і навіть його автоматизувати.

Таблиця 4.8

Технологічні операції з підготовки вихідних компонентів до одержання просочувальних композицій для текстильних матеріалів

Операції, обладнання	Вихідні компоненти, матеріали	Контроль процесу виробництва
Стадія 1. Підготовка вихідних компонентів		
Операція 1.1. Приготування 11 %-го розчину рідкого скла (мірник, пропелерна мішалка, збірник)	Вода очищена з лінії води очищеної у кількості 282 мл, рідке скло (38 %, густина 1431кг/м ³ зі складу в кількості 152 мл.	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), густина рідкого скла (11 %-ї концентрації) – 1072 кг/м ³ , час перемішування – 1–2 хв.
Операція 1.2. Приготування розчину оцтової кислоти (мірник, пропелерна	Вода очищена з лінії води очищеної у кількості 890 г, оцтова кислота зі складу в кількості	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), густина

мішалка, збірник)	110 г	розчину оцтової кислоти відповідно концентрації 11 % – 1013,9 кг/м ³ , час перемішування – 1 хв.
Операція 1.3. Приготування 20%-го розчину діамоній гідрофосфату (реактор з пропелерною мішалкою, мірник)	Діамоній гідрофосфат (NH ₄) ₂ HPO ₄ зі складу в кількості 200г, вода очищена з лінії води очищеної у кількості 800 г, підігріта до 40-50 °С	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), густина ДАГФ – 1014кг/м ³ , час перемішування – 15 хв.
Операція 1.4. Приготування 5%-го розчину карбаміду (реактор з пропелерною мішалкою, мірник)	Вода очищена з лінії води очищеної в кількості 950 г, карбамід (NH ₂) ₂ CO зі складу в кількості 50 г	Наявність аналітичних листів на всі компоненти з відміткою про їх відповідність і кількість (об'єм або вага), густина карбаміду – 1.020 кг/м ³ час перемішування – 5 хв.

Друга стадія – отримання золю кремнекислоти. Для контролю цієї стадії технологічного процесу вводять додаткові параметри, що дозволяють вчасно вловити відхилення від технологічного регламенту (табл. 4.9).

Принципово важливим моментом є швидкість перемішування компонентів під час змішування.

Сушіння просочених тканин залежить від їх товщини або поверхневої щільності, тому в таблиці наведено достатньо широкий інтервал для часу сушіння. Принциповим є відтворення термоудару на

стадії сушіння, тому сушильна шафа повинна бути попередньо нагріта до 100 °С.

Таблиця 4.2

Технологічні операції з одержання золю кремнекислоти та просочення тканини

Операції, обладнання	Вихідні компоненти, матеріали	Контроль процесу виробництва
Стадія 2. Одержання золю кремнекислоти		
Операція 2.1. Змішування компонентів (пропелерна мішалка або реактор з мішалкою, збірник)	Робоча суміш розчину рідкого скла з операції 1.1, та розчину оцтової кислоти з операції 1.2	Кількість (об'єм або вага) використовуваних компонентів, час перемішування – 1–2 хв., рН = 5–6 (універсальний індикаторний папір), швидкість перемішування – 175 об/хв.,
Операція 2.2. Відстоювання приготованого золю кремнекислоти	Робоча суміш з операції 2.1	Відстоювання – 5 хв.
Стадія 3. Просочення текстильних матеріалів		
Операція 3.1. Просочення тканини (ємність, віджимні валки)	Золь з операції 2.2	Просочення – 3 хв. Після пропускання просоченої тканини через віджимні валки золь не повинен стікати з тканини.
Операція 3.2. Сушіння просоченої тканини (сушильний барабан або шафа)	Просочені тканини з операції 3.1.	Температура сушіння – 80–100 °С, час сушіння – залежно від типу тканини (0,5–2 год.) до постійної маси ($\pm 2\%$).
Операція 3.3. Нанесення розчину діамонійгідрофосфату (ємність, віджимні валки для ванного методу або розпилювач)	Висушені тканини з операції 3.2	Просочення – 1–2 хв. Після пропускання просоченої тканини через віджимні валки рідина не повинна стікати з тканини.
Операція 3.4. Нанесення розчину карбаміду (ємність, віджимні валки для ванного методу або розпилювач)	Висушені тканини з операції 3.3	Просочення – 1–2 хв. Після пропускання просоченої тканини через віджимні валки рідина не повинна стікати з тканини.

4.4 Висновки за розділом

В результаті проведених досліджень можна зробити такі висновки:

Виконано оптимізацію складів просочувальної композиції системи золь SiO_2 – діамоній гідрофосфат – карбамід з використанням центрального композиційного уніформ-ротабельного плану другого порядку.

Встановлено, що концентрацію золю SiO_2 потрібно обирати в залежності від щільності та товщини тканини: чим тонша тканина, тим менш концентрований золь SiO_2 (6–11 % SiO_2) потрібно використовувати. Сумішеві тканини, які складаються з волокон різного складу, потребують більш концентрованих золь SiO_2 (14–16 % SiO_2). У разі використання розбавлених розчинів ДАНР (9–10 %), потрібно додавати мікрокількості карбаміду (0–0,5 %). У випадку використання концентрованого розчину ДАНР (18–20 %) концентрацію розчину карбаміду теж потрібно підвищити до 8–10 %. Така закономірність зберігається і для тонких, і для об'ємних тканин.

Наявність двох зон, в яких площа пошкодження тканини після вогневих випробувань найменша, дозволяє підвищити надійність технології нанесення захисних покриттів: корегувати в залежності від типу тканини не тільки концентрацію золю SiO_2 , але й змінювати співвідношення антипіренів, не залишаючи зону оптимуму.

Запропоновано технологічну схему приготування вогнезахисної композиції та методику просочення нею текстильних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Розв'язано науково-прикладну задачу стосовно створення безпечних кремнеземистих вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах за спрощеною та безпечною технологією.

1. Проаналізовано сучасний стан проблеми підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів. Виявлено, що найбільш перспективними є золь-гель метод одержання та подальша пошарова збірка вогнезахисних шарів на поверхні текстильного матеріалу. Проаналізовано інформацію щодо використання антипіренів для підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів та встановлені найбільш перспективні склади антипіренів в тому числі і з точки зору екологічності.

2. Розроблено технологічні особливості одержання стійких золів SiO_2 на основі рідкого скла. Обґрунтовано вибір в якості прекурсорів просочувальних композицій для текстильних матеріалів кремнекислоту, що утворюється в результаті обмінної реакції рідкого скла з кислотами.

Розроблено основні принципи одержання стійких золів полікремнієвої кислоти на основі золів рідкого скла в інтервалі концентрацій 4–16 % у перерахунку на SiO_2 . Досліджено вплив типу та концентрації мінеральних та органічних кислот на одержання стійких золів кремнієвої кислоти та встановлено перспективність використання саме оцтової кислоти. Встановлено, що під час змішування вихідних компонентів в розчині формується ацетатний буферний розчин, який контролює рН золю на рівні 5,5–6 та запобігає швидкій коагуляції кремнієвої кислоти що утворюється під час реакції рідкого скла з оцтовою кислотою.

Досліджено реологічні характеристики експериментальних золів, показано, що використання золів 10–12 %-ї концентрації забезпечує надійну стійкість просочувальних композицій протягом до 1 години.

Показано позитивний вплив золів малої концентрації на підвищення вогнезахисних властивостей просочених тканин різного хімічного складу.

3. Розроблено склади вогнестійких еластичних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Досліджено вплив технологічних особливостей одержання золів SiO_2 на вогнезахисні характеристики покриттів в системі золь SiO_2 – антипірени. Встановлено позитивний вплив комбінованої дії карбаміду та діамоній гідрофосфату на підвищення вогнезахисних властивостей просочених зразків тканини. Просочені зразки тканини під час вогневих випробувань не загоряються, а поступово обуглюються. Після видалення джерела вогню остаточного горіння та тління не спостерігаються.

Виконано дослідження впливу повторного нанесення покриття на вогнезахист бавовняних і текстильних матеріалів. Встановлено, що збільшення шарів покриття підвищує вогнезахисні властивості у разі використання малих концентрацій золю SiO_2 (8–10 %) і значно знижує їх у разі використання більш концентрованих золів SiO_2 (11–16 %).

Досліджено водостійкість розроблених складів вогнезахисних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Встановлено, що під дією води відбувається часткова гідратація поверхні кремнеземистого покриття, яка не призведе до його руйнування. Наявність шару адсорбованих молекул води на поверхні покриття є причиною додаткового підвищення вогнезахисних властивостей зразків. Показано, що ступінь однорідності золю SiO_2 впливає на стійкість до гідролізу гелевих покриттів. Переважний вплив оказують золі SiO_2 низької концентрації (11 %), які характеризуються високою текучістю та мають тривалий термін життя.

Досліджено вплив терміну гідролізу на вогнезахисні властивості просочених зразків тканини. Показано, що навіть довготривала дія води забезпечує підвищення вогнезахисних властивостей просочених зразків у порівнянні з не просоченими зразками тканини. Показано, що переважний

вплив на вогнезахисні властивості оказує концентрація та ступінь однорідності золю SiO_2 . Поверхневий шар антипіренів запобігає остаточному горінню та тління зразків після видалення джерела вогню але не значно впливає на численні показники вогнезахисних властивостей.

4. Виконано оптимізацію складів вогнезахисної композиції системи золь SiO_2 – діамоній гідрофосфат – карбамід з використанням центрального композиційного уніформ-ротабельного плану другого порядку.

Встановлено, що концентрація золю SiO_2 залежить від щільності та товщини тканини: чим тонша тканина, тим менш концентрований золь SiO_2 потрібно використовувати. Сумішеві тканини, які складаються з волокон різного складу, потребують більш концентрованих золів SiO_2 .

Встановлено, що найменшу площу пошкодження тканини можна досягти, використовуючи співвідношення антипіренів в двох концентраційних областях: якщо використовуються розбавлені розчини ДАНР (9–10%), потрібно додавати мікрокількості карбаміду (0–0,5 %). У разі використання концентрованого розчину ДАНР (18–20 %) концентрацію розчину карбаміду теж потрібно підвищити до 8–10 %. Така закономірність зберігається і для тонких, і для об'ємних тканин.

Наявність двох зон, в яких площа пошкодження тканини після вогневих випробувань найменша, дозволяє підвищити надійність технології нанесення захисних покриттів: корегувати в залежності від типу тканини не тільки концентрацію золю SiO_2 , але й змінювати співвідношення антипіренів, не залишаючи зону оптимуму.

Розроблено рекомендації щодо практичного використання вогнезахисної композиції – запропоновано технологічну схему приготування вогнезахисної композиції та методику просочення нею текстильних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Horrocks A.R. Technical fibres for heat and flame protection. Handbook of Technical Textiles. 2016. P. 237–270.
2. Horrocks A.R. High performance textiles for heat and fire protection. High Performance Textiles and their Applications. 2014. С. 144–175.
3. C. K. Kundu, Z. Lib, L. Song, Y. Hu. An overview of fire retardant treatments for synthetic textiles: From traditional approaches to recent applications. European Polymer Journal. 2020. 137. 109911.
4. Wakelyn P.J. Environmentally friendly flame resistant textiles. Advances in Fire Retardant Materials. 2008. P. 188–212.
5. 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. 2012. Vol. 87(1). P. 627–635.
6. Alongi J., Frache A., Malucelli G., Camino G. Multi-component flame resistant coating techniques for textiles. Handbook of Fire Resistant Textiles. 2013. P. 68–93.
7. Nehra S., Hanumansetty S., O'Rear E.A., Dahiya J.B. Enhancement in flame retardancy of cotton fabric by using surfactant-aided polymerization. Polymer Degradation and Stability. 2014. Vol. 109. P. 137–146.
8. Kozłowski R.M., Muzyczek M. Improving the flame retardancy of natural fibres. Handbook of Natural Fibres. 2012. P. 30–62.
9. Скородумова О.Б., Тарахно О.В. Технологія вогнестійких захисних покриттів: Навчальний посібник. – Х.: НУЗЦУ, 2020. – 135 с.
10. Зав'ялова О.Л., Костенко В.К. Журбінський Д.А. Обґрунтування вибору матеріалів для виготовлення спеціального захисного одягу рятувальників від підвищеного теплового впливу // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2016. – Вып. 2. – С. 125–134.
11. Salaün F. Microencapsulation technology for smart textile coatings. Active Coatings for Smart Textiles. 2016. P. 179–220.

12. Ulaeto S. B., Pancrecious J. K., Rajan T.P.D.,Pai B. C. Smart Coatings. Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles. 2019. P. 341–372.
13. Патент РФ на изобретение №2294414/ Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В., Шаталов Э.В., Никитаев С.П., Шеляпин И.П. / Огнестойкий текстильный материал. – 2007.
14. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
15. Horrocks A.R. Flame retardant finishes // Rev Prog Colour. – 1986. – No 16. – P. 62–101.
16. Horrocks A.R. Flame retardant finishes and finishing // Textile Finishing. – Bradford: Society of Dyers and Colourists. – 2003. – P. 214–250.
17. Yang C.Q. Flame resistant cotton. Handbook of Fire Resistant Textiles. 2013. P. 177–220.
18. Mao Y., Wang D., Fu S. Layer-by-layer self-assembled nanocoatings of Mxene and P, N-co-doped cellulose nanocrystals onto cotton fabrics for significantly reducing fire hazards and shielding electromagnetic interference. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2022. Vol. 153. P. 106751.
19. Alongi J., Carosio F., Malucelli G. Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview. Polymer Degradation and Stability. 2014. Vol. 106. P. 138–149.
20. Anne-Lise Davesne, Maude Jimenez, Fabienne Samyn, Serge Bourbigot Thin coatings for fire protection: An overview of the existing strategies, with an emphasis on layer-by-layer surface treatments and promising new solutions Progress in Organic Coatings 154 (2021) 106217.
21. Rovira J., Domingo J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. Environmental Research. 2019. Vol. 168. P. 62–69.

22. Kundu C. K., Song L., Hu Y. Sol-gel coatings from DOPO-alkoxysilanes: Efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles. *European Polymer Journal*. 2020. Vol. 125. P. 109483.

23. Pornwannachai W., Ebdon J. R., Kandola B. K. Fire-resistant natural fibre-reinforced composites from flame retarded textiles. *Polymer Degradation and Stability*. 2018. Vol. 154. P. 115–123.

24. Одяг пожежника захисний. Загальні технічні вимоги та методи випробовувань: ДСТУ 4366:2005 [Чинний від 2005–01–07]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 35 с. (Національний стандарт України).

25. Development of high performance thermal protective clothing // *Thermal Protective Clothing for Firefighters Woodhead Publishing Series in Textiles*. – 2017. – P. 27–55.

26. Crown E.M., Batcheller J.C. Technical textiles for personal thermal protection // *Handbook of Technical Textiles (Second Edition)*. – Technical Textile Applications. – 2016. – Vol. 2. – P. 271–285.

27. Holmes D.A., Horrocks A.R. Technical textiles for survival // *Handbook of Technical Textiles (Second Edition)*. – Technical Textile Applications. – 2016. – Vol. 2. – P. 287–323.

28. 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*. 2016. T. 119. C. 114–123.

29. Zelinski B.J., Uhlmann D.R. Gel technology in ceramics // *Journal Physics and Chemistry Solids*. – 1984. – Vol. 45, No. 10. – P. 1069–1090.

30. Liu Y.L., Chou C.I. The effect of silicon sources on the mechanism of phosphorus–silicon synergism of flame retardation of epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 90, No. 3. – P. 515–522.

31. Liu Y.L., Wu C.S., Chiu Y.S., Ho W.H. Preparation, thermal properties, and flame retardance of epoxy–silica hybrid resins // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry.* – 2003. – Vol. 41, No. 15. – P. 2354–2367.

32. Yu D., Liu W., Liu Y. Synthesis, thermal properties and flame retardance of phosphorus–containing epoxy–silica hybrid resins // *Polymer Composites.* – 2010. – Vol. 31, No. 2. – P. 334–339.

33. Chiang C.L., Ma C.C.M., Wu D.L., Kuan H.C. Preparation, characterization and properties of novolac–type phenolic/SiO₂ hybrid organic–inorganic nanocomposite materials by sol–gel method // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 2003. – Vol. 41, No. 7. – P. 905–913.

34. Chiang C.L., Ma C.C.M. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability.* – 2004. – Vol. 83, No. 2. – P. 207–214.

35. Chiang, C.L., Chiu S.L. Synthesis, characterization and properties of halogen–free flame retardant PMMA nanocomposites containing nitrogen/silicon prepared from the sol–gel method // *Journal of Polymer Research.* – 2009. – Vol. 16, No. 6. – P. 637–646.

36. Messori M., Toselli M., Pilati F., Fabbri E., Busoli S., Pasquali L., Nannarone S. Flame retarding poly (methylmethacrylate) with nanostructured organic–inorganic hybrids coatings // *Polymer.* – 2003. – Vol. 44, No. 16. – P. 4463–4470.

37. Ji Q., Wang X., Zhang Y., Kong Q., Xia Y. Characterization of poly (ethylene terephthalate) / SiO₂ nanocomposites prepared by sol–gel method // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* – 2009. – Vol. 40, No. 6–7. – P. 878–882.

38. Abidi N., Hequet E., Tarimala S., Dai L.L. Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol–gel process // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2007. – Vol. 104, No. 1. – P. 111–117.

39. Mahltig B., Fiedler D., Buttcher H. Antimicrobial sol–gel coatings // *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. – 2004. – Vol. 32, No. 1–3. – P. 219–222.

40. Xing Y.J., Ding X. UV photo–stabilization of tetrabutyltitanate for aramid fibres via sol–gel surface modification // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 103, No. 5. – P. 3113–3119.

41. Cireli A.C., Onar N., Ebeoglugil M.F., Kayatekin I., Kutlu N., Culha O., Celik E. Development of flame retardancy properties of new halogen–free phorous doped SiO₂ thin films on fabrics // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 105, No. 6. – P. 3747–3756.

42. Mahltig B., Buttcher H., Rauch H., Dieckman U., Nitsche R., Fritz T. Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 485, No 1–2. – P. 108–114.

43. Li F.Y., Xing Y.J., Ding X., Zu Y. Immobilization of papain on cotton fabric by sol–gel method // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2007. – Vol. 40, No. 7. – P. 1692–1697.

44. Panda A., Varshney P., Mohapatra S.S., Kumar A. Development of liquid repellent coating on cotton fabric by simple binary silanization with hexcellent self-cleaning and oil-water separation properties. *Carbohydrate Polymers*. 2018. Vol. 181. P. 1052–1060.

45. 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*, 1038 (2021) 468–479.

46. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus–containing compounds and silica derived from sol–gel processes // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 85, No. 3. – P. 599–608.

47. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Sol–gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: effect of the structure of the

alkoxysilane precursor // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 87, No. 1. – P. 627–635.

48. Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Cotton fabrics treated with hybrid organic–inorganic coatings obtained through dual–cure processes // Cellulose. – 2011. – No. 18. – P. 1335 – 1348.

49. J.Huang, X. Wang, W.Guo, H.Niu, L. Song, Y.Hu. Eco-friendly thermally insulating cellulose aerogels with exceptional flame retardancy, mechanical property and thermal stability. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2022. Vol. 131. P. 104159.

50. 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. – Vol. 96, No 4. – P. 483–490.

51. Kundu C.K., Song L., Hu Y. Sol-gel coatings from DOPO-alkoxysilanes: Efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles. European Polymer Journal. 2020. Vol. 125. P. 109483.

52. Joshi M., Adak B. Advances in Nanotechnology Based Functional, Smart and Intelligent Textiles: A Review. Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology. 2019. Vol.5. P. 253–291.

53. Šehić A., Tomšič B., Jerman I., Vasiljević J., Medved J., Simončič B. Synergistic inhibitory action of P- and Si-containing precursors in sol–gel coatings on the thermal degradation of polyamide 6. Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 128. P. 245–252

54. O. Skorodumova, O. Tarakhno, O. Chebotaryova, Y. Hapon, F.M. Emen, Formation of fire retardant properties in elastic silica coatings for textile materials, Materials Science Forum. 1006 (2020) 25–31.

55. Alongi J., Malucelli G. Cotton fabrics treated with novel oxidic phases acting as effective smoke suppressants. Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 90, no. 1. P. 251–260.

56. Sahyoun J., Bounor-Legaré V., Ferry L., Sonnier R., DaCruz-Boisson F., Melis F., Bonhommé A., Cassagnau P. Synthesis of a new organophosphorous alkoxy silane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66/PA6 copolymer. *European Polymer Journal*. 2015. Vol. 66. P. 352–366.

57. 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*. 2012. Vol. 97, no. 8. P. 1334–1344.

58. Kundu C. K., Song L., Hu Y. Multi elements-based hybrid flame retardants for the superior fire performance of polyamide 66 textiles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. Vol. 118. P. 284–293.

59. Amina L. Mohamed, Manal A. El-Sheikh, Ahmed I. Waly. Enhancement of flame retardancy and water repellency properties of cotton fabrics using silanol based nano composites. *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 727– 737

60. Chiang C., Chang R. Synthesis, characterization and properties of novel self-extinguishing organic–inorganic nanocomposites containing nitrogen, silicon and phosphorus via sol–gel method. *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68. P. 2849–2857.

61. Rita B. Figueira, Carlos J. R. Silva and Elsa V. Pereira. Influence of Experimental Parameters Using the Dip-Coating Method on the Barrier Performance of Hybrid Sol-Gel Coatings in Strong Alkaline Environments. *Coatings* 2015, 5, 124–141;

62. X. Flambard, S. Bourbigot, R. Kozłowski, M. Muzyczek, B. Mieleniak, M. Ferreira, B. Vermeulen, F. Poutch. Progress in safety, flame retardant textiles and flexible fire barriers for seats in transportation. *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 88, no. 1. P. 98–105.

63. T. Woignier, J. Primera, A. Alaoui, P. Etienne, F. Despeyris and S. Calas-Etienne. Mechanical Properties and Brittle Behavior of Silica Aerogels. *Gels* 2015, 1, 256–275.

64. Karataş S., Hoşgör Z., Kayaman-Apohan N., Güngör A. Preparation and characterization of phosphine oxide containing organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol–gel process. *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 65, no. 1. P. 49–55.

65. 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*. 2012. Vol. 87, no. 1. P. 627–635.

66. Raabe J., de Souza Fonseca A., Bufalino L. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 114. P. 424–431.

67. 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*. 2012. Vol. 87, no. 3. P. 2093–2099.

68. Alongi J., Colleoni C., Rosace G., Malucelli G. Sol–gel derived architectures for enhancing cotton flame retardancy: Effect of pure and phosphorus-doped silica phases. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 99. P. 92–98.

69. O.B. Skorodumova, G.D. Semchenko, Y.N. Goncharenko, V.S. Tolstoi, Crystallization of SiO₂ from ethylsilicate-based gels, *Glass and Ceramics*. 2001. 58(1-2). 31–33.

70. Jiang Z., Li H., He Y., Liu Y., Dong C., Zhu P. Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus-containing siloxane. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 479. P. 765–775.

71. Song R., Chang L., Li B. Flame retardancy and thermal properties of carboxyl-containing polysiloxane derivatives in polycarbonate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. Vol. 131. P?

72. Olawoyin R. Nanotechnology: The future of fire safety. *Safety Science*. 2018. Vol. 110. P. 214–221.

73. R. Horrocks Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles-the role of char formation and intumescence *Polymer Degradation and Stability* 54 (1996) 143-154

74. S.J. McNeil, H. Gupta Emerging applications of aerogels in textiles. *Polymer Testing* 106 (2022) 107426

75. Halasz K., Grozdits G., Csóka L. Functional nanostructured coatings via layer-by-layer self-assembly. *Anti-Abrasive Nanocoatings*. 2015. P. 249–281.

76. S. Mallakpour, Zeinab Radfar, Chaudhery Mustansar Hussain. Current advances on polymer-layered double hydroxides/metal oxides nanocomposites and bionanocomposites: Fabrications and applications in the textile industry and nanofibers *Applied Clay Science* 206 (2021) 106054

77. Fanglong Zhu, Liang Chen, Qianqian Feng Waste gelatin based layer by layer assembly for sustainable solution to cotton fabrics flame retardancy. *Progress in Organic Coatings* 163 (2022) 106688

78. Multifunctional conductive cellulose fabric with flexibility, superamphiphobicity and flame-retardancy for all-weather wearable smart electronic textiles and high-temperature warning device / J. Wang et al. *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 390. P. 124508.

79. Parvinzadeh Gashti M., Pakdel E., Alimohammadi F. Nanotechnology-based coating techniques for smart textiles. *Active Coatings for Smart Textiles*. 2016. P. 243–268.

80. Halasz K., Grozdits G., Csóka L. Functional nanostructured coatings via layer-by-layer self-assembly. *Anti-Abrasive Nanocoatings*. 2015. P. 249–281.

81. 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*. 2017. Vol. 173. P. 392–402.

82. Jiang Z., Wang C., Fang S., Ji P., Wang H., Ji C. Durable flame-retardant and antidroplet finishing of polyester fabrics with flexible polysiloxane and phytic

acid through layer-by-layer assembly and sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018, 135, 46414.

83. Fire retardant and thermal degradation properties of cotton fabrics based on APTES and sodium phytate through layer-by-layer assembly / Z.-F. Li et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 123. P. 216–223.

84. Ping Li, Chang Liu, Bin Wang, Ye Tao, Ying-Jun Xu, Yun Liu, Ping Zhu Eco-friendly coating based on an intumescent flame-retardant system for viscose fabrics with multi-function properties: Flame retardancy, smoke suppression, and antibacterial properties. *Progress in Organic Coatings* 159 (2021) 106400

85. Yi-Ting Huang, Wen-Jie Jin, Jin-Ping Guan, Xian-Wei Cheng, Guoqiang Chen. Functionalization of silk fabric using phytate urea salt for durable flame retardant performance . *Materials Today Communications* 28 (2021) 102673

86. Chanchal Kumar Kundu, Lei Song, Yuan Hu. Sucrose derivative as a cross-linking agent in enhancing coating stability and flame retardancy of polyamide 66 textiles *Progress in Organic Coatings* 159 (2021) 106438

87. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism / P. Li et al. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 181. P. 109302.

88. Ping Li , Chang Liu , Ying-Jun Xu , Zhi-Ming Jiang , Yun Liu, Ping Zhu. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism.

89. Mohammad Ziaur Rahman, Chanchal Kumar Kundu, Xin Wang, Lei Song, Yuan Hu. Bio-inspired and dual interaction-based layer-by-layer assembled coatings for superior flame retardancy and hydrophilicity of polyamide 6.6 textiles *European Polymer Journal* 147 (2021) 110320

90. Flame retardant treatments for polyamide 66 textiles: Analysis the role of phosphorus compounds / C. K. Kundu et al. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 182. P. 109376.

91. Apaydin K., Laachachi A., Ball V., Jimenez M., Bourbigot S., Toniazzo V., Ruch D. Intumescent coating of (polyallylamine-polyphosphates) deposited on polyamide fabrics via layer-by-layer technique. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 106. P. 158–164.

92. Influence of nano-silica on flame resistance behavior of intumescent flame retardant cellulosic textiles: Remarkable synergistic effect? / Z. Fanglong et al. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 294. P. 90–94.

93. Ping Li, Chang Liu, Bin Wang, Ye Tao, Ying-Jun Xu, Yun Liu, Ping Zhu Eco-friendly coating based on an intumescent flame-retardant system for viscose fabrics with multi-function properties: Flame retardancy, smoke suppression, and antibacterial properties. *Progress in Organic Coatings* 159 (2021) 106400

94. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action. *Thermochimica Acta*. 2006. Vol. 449, no. 1-2. P. 16–26.

95. Xiao-Hui Shi, Qing-Yun Liu, Xue-Lin Li, An-Ke Du, Jia-Wei Niu, Ying-Ming Li, Zhi Li, Min Wang, De-Yi Wang. Construction phosphorus/nitrogen-containing flame-retardant and hydrophobic coating toward cotton fabric via layer-by-layer assembly *Polymer Degradation and Stability* 197 (2022) 109839.

96. Mohammad Ziaur Rahman, Chanchal Kumar Kundu, Xin Wang, Lei Song, Yuan Hu. Bio-inspired and dual interaction-based layer-by-layer assembled coatings for superior flame retardancy and hydrophilicity of polyamide 6.6 textiles *European Polymer Journal* 147 (2021) 110320

97. Zeeshan Ur Rehman, Seok-Hwan Huh, Zakir Ullah, Ye-Tang Pan, David G. Churchill, Bon Heun Koo. LBL generated fire retardant nanocomposites on

cotton fabric using cationized starch-clay-nanoparticles matrix Carbohydrate Polymers 274 (2021) 118626

98. Hall M.E., Horrocks A.R., Zhang J. The flammability of polyacrylonitrile and its copolymers // Polym Deg Stab. – 1994. – No. 44. – P. 379–386.

99. Sheng Gao, Ying Liu, Shengyu Feng, Zaijun Lu Synthesis of borosiloxane/polybenzoxazine hybrids as highly efficient and environmentally friendly flame retardant materials //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2017. – Vol. 55, № 14. – P.2390–2396.

100. Ning Y., Guo S. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 77, №14. – P. 3119–3127.

101. Dolez P.I. Application of nanomaterials in textile coatings and finishes. Nanomaterials-Based Coatings. 2019. C. 139–169.

102. B. Paul, A. Mahmud. Silica incorporated cellulose fibres as green concept for textiles with reduced flammability. Polymer Degradation and Stability. 2022. Vol. 195. P. 109808.

103. Hao Wang, Zongmin Zhu, Jun Yuan, Hua Wang, Zhaojia Wang, Feihua Yang, Jiayu Zhan, Luoxin Wang. A new recycling strategy for preparing flame retardants from polyphenylene sulfide waste textiles Composites Communications 27 (2021) 100852

104. O., Chicet D., Istrate B., Avram P., Munteanu C. Behavior of multilayer materials when exposed to open flame // Materials today: Proceedings. – 2019. – Vol. 19, Part 3. – P. 1073–1080.

105. Emsley A.M., Stevens G.C. The risks and benefits of flame retardants in consumer products // Advances in Fire Retardant Materials. – Cambridge: Woodhead Publishing. – 2008. – P. 364–397.

106. 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*. 2016. Vol. 119. P. 114–123.

107. Drevelle C., Lefebvre J., Duquesne S., LeBras M., Poutch F., Vouters M., Magniez C. Thermal and fire behavior of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric. *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 88, no. 1. P. 130–137.

108. T. Zhao Defang Teng, Yuanqiang Xu, Xiaomin Zhang, Ying Li, Yongchun Zeng. Multi-functional air filters with excellent flame retardancy and fire-warning capability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 617. P. 236–245.

109. Kim N.K., Bhattacharyya D. Development of fire resistant wool polymer composites: Mechanical performance and fire simulation with design perspectives. *Materials & Design*. 2016. T. 106. C. 391–403.

110. Attia N. F., Mousa M. Synthesis of smart coating for furniture textile and their flammability and hydrophobic properties. *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 110. P. 204–209.

111. Eugenio Gibertini, Federico Carosio, Kubra Aykanat, Alessandra Accogli, Gabriele Panzeri, Luca Magagnin. Silica-encapsulated red phosphorus for flame retardant treatment on textile . *Surfaces and Interfaces* 25 (2021) 101252

112. E.Pakdel, M.Naebe, S.Kashi, Z.Cai, W.Xie, A. Chun Y. Yuen, M.Montazer, L. Sun, X. Wang. Functional cotton fabric using hollow glass microspheres: Focus on thermal insulation, flame retardancy, UV-protection and acoustic performance. *Progress in Organic Coatings*. 2020. 141. P. 105553.

113. Didane N., Giraud S., Devaux E. Fire performances comparison of back coating and melt spinning approaches for PET covering textiles. *Polymer Degradation and Stability*. 2012. Vol. 97, no. 7. P. 1083–1089.

114. Phosphorus-based flame retardant poly (butylene terephthalate): Synthesis, flame retardancy and thermal behavior / A. Keshavarzian et al. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 180. P. 109310.

115. Shijie Wang, Lei Du, Ping Zhu, Zhiming Jiang. Influence of hydroxyl-terminated phosphoramidates on the flame retardancy of microfiber synthetic leather *Polymer Degradation and Stability* 199 (2022) 109897

116. Evaluation of an eco-friendly flame retardant treatment applied to cellulosic textiles used for the conservation of historical tapestries / D. Quintero Balbas et al. *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Vol. 199. P. 109907.

117. Kundu C. K., Song L., Hu Y. Nanoparticles based coatings for multifunctional Polyamide 66 textiles with improved flame retardancy and hydrophilicity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. 112. 15–19

118. Attia N. F., Morsy M. S. Facile synthesis of novel nanocomposite as antibacterial and flame retardant material for textile fabrics. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 180. P. 364–372.

119. Influence of nano-silica on flame resistance behavior of intumescent flame retardant cellulosic textiles: Remarkable synergistic effect? / Z. Fanglong et al. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 294. P. 90–94.

120. Mohamed A.L., El-Sheikh M. A., Waly A.I. Enhancement of flame retardancy and water repellency properties of cotton fabrics using silanol based nano composites. *Carbohydrate Polymers*. 2014. T. 102. C. 727–737.

121. Facile preparation of effective flame retardant silk fabric by the metal salt adsorption approach / Y.-X. Wu et al. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 182. P. 109378.

122. Cheng X.-W., Guan J.-P., Yang X.-H., Tang R.-C. Improvement of flame retardancy of silk fabric by bio-based phytic acid, nano-TiO₂, and polycarboxylic acid. *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 112. P. 18–26.

123. A superhydrophobic bionic coating on silk fabric with flame retardancy and UV shielding ability / B. Yan et al. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 483. P. 929–939.

124. Condensed tannin from *Dioscorea cirrhosa* tuber as an eco-friendly and durable flame retardant for silk textile / T.-T. Yang et al. *Industrial Crops and Products*. 2018. Vol. 115. P. 16–25.

125. Flavonoids-metal salts combination: A facile and efficient route for enhancing the flame retardancy of silk / Y. Zhou et al. *Industrial Crops and Products*. 2019. Vol. 130. P. 580–591.

126. Synthesis of a reactive boron-based flame retardant to enhance the flame retardancy of silk / X.-W. Cheng et al. *Reactive and Functional Polymers*. 2020. Vol. 156. P. 104731.

127. Hongyun Peng, Yanyun Mao, Dong Wang, Shaohai Fu. B-N-P-linked covalent organic frameworks for efficient flame retarding and toxic smoke suppression of polyacrylonitrile composite fiber *Chemical Engineering Journal* 430 (2022) 133120.

128. D'Hollander W., Roosens L., Covaci A., Cornelis C., Reynders H., Campenhout K. V., Voogt P. d., Bervoets L. Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium. *Chemosphere*. 2010. Vol. 81, no. 4. P. 478–487.

129. Murariu M., Laoutid F., Dubois P., Fontaine G., Bourbigot S., Devaux E., Campagne C., Ferreira M., Solarski S. Pathways to Biodegradable Flame Retardant Polymer (Nano)Composites. *Polymer Green Flame Retardants*. 2014. P. 709–773.

130. Gou J., Zhuge J. *Nanotechnology Safety in the Marine Industry*. *Nanotechnology Safety*. 2013. P. 161–174.

131. Doroudiani S., Doroudiani B., Doroudiani Z. Materials that release toxic fumes during fire/ *Toxicity of Building Materials // Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*. – 2012. – P. 241–282.

132. Covaci A. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review. *Environment International*. 2003. Vol. 29, no. 6. P. 735–756.

133. Marklund A., Andersson B., Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*. 2003. T. 53, № 9. C. 1137–1146.

134. Egebäck A.-L., Sellström U., McLachlan M. S. Decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in Swedish background air. *Chemosphere*. 2012. T. 86, № 3. C. 264–269.

135. Malak A.I., Cariou R., Vénisseau A., Dervilly–Pinel G., Jaber F., Babut M., Le Bizec B. Occurrence of Dechlorane Plus and related compounds in catfish (*Silurus spp.*) from rivers in France // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 207. – P. 413–420.

136. Ilyas M., Sudaryanto I A., Setiawan E., Riyadi A.S., Isobe T., Tanabe S. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in sludge, sediment and fish from municipal dumpsite at Surabaya, Indonesia // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 93, Issue 8. – P. 1500–1510.

137. Tao W., Zhou Z., Shen L., Zhao B. Determination of dechlorane flame retardants in soil and fish at Guiyu, an electronic waste recycling site in south China // *Environmental Pollution*. – 2015. – Vol. 206 – P. 361–368.

138. A-L. Egebäck, U. Sellström, M.S., McLachlan. Decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in Swedish background air // *Chemosphere*. – 2012. – Vol. 86, Issue 3 – P. 264–269.

139. Remberger M., Sternbeck J., Palm A., Kaj L., Strömberg K., Brorström-Lundén E. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden. *Chemosphere*. 2004. Vol. 54, no. 1. P. 9–21.

140. Karlsson M., Julander A., van Bavel B., Hardell L. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust // *Environment International*. – 2007. – Vol. 33, Issue 1. – P. 62–69.

141. Law R.J. Brominated flame retardants in foods / *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods* // Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. – 2013. – P. 261–278.

142. Chen S.-J., Ma Y.-J., Wang J., Tian M., Luo X.-J., Chen D., Mai B.-X. Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 176, no. 1-3. P. 979–984.

143. I.N Pérez-Maldonado, M. del Rocio Ramírez-Jiménez, L.P. Martínez-Arévalo, O.D. López-Guzmán, M. Athanasiadou, A. Bergman, M. Yarto-Ramírez, A. Gavilán-García, L. Yáñez, F. Díaz-Barriga. Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children // *Chemosphere*, 2009. – 75(9).– P. 1215–1220.

144. K.I. Choi, S.-H. Lee, M. Osako Leaching of brominated flame retardants from TV housing plastics in the presence of dissolved humic matter // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 74, Issue 3. – P. 460–466.

145. Kim J.-W., Isobe T., Muto M., Tue N. M., Katsura K., Malarvannan G., Sudaryanto A., Chang K.-H., Prudente M., Viet P. H., Takahashi S., Tanabe S. Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries // *Chemosphere*. – 2014. – Vol. 116. – P. 91–97.

146. Matsukami H., Hashimoto S., Suzuki G. Investigation of novel brominated triazine-based flame retardant (TDBP-TAZTO) and its transformation products emitted from fire-retarded textile manufacturing facility and its downstream sewage treatment plant. *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 791. P. 148233.

147. I. Machado C. Shaer, K. Hurdle, V. Calado, H. Ishida. Towards the Development of Green Flame Retardancy by Polybenzoxazines. *Progress in Polymer Science*. 2021. Vol. 121. P. 101435.

148. Nour F. Attia, Harby E. Ahmed, Amal A. El Ebissy, Sally E.A. El Ashery. Green and novel approach for enhancing flame retardancy, UV protection and mechanical properties of fabrics utilized in historical textile fabrics conservation *Progress in Organic Coatings* 166 (2022) 106822.

149. Skorodumova O., Chebotareva O., Sharshanov A., Chernukha A.. Selection of precursors of safe silica-based fireproof coatings for textile materials. Проблеми надзвичайних ситуацій. Харків, 2023. № 1(37). С.192-202.

150. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Чеботарьова О. М., Атаманенко М. О., Переверзева О. М., Волощук А. Д. Одержання еластичних вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах на основі розчинів рідкого скла. Проблеми пожежної безпеки. Збірник наукових праць. Харків, 2020. Вып. 48 С. 172-179.

151. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotareva O., Bajanova K.. Silicon protective coatings for textile materials based on liquid glass. Проблеми надзвичайних ситуацій. Харків, 2022. №1(35). С.109-119.

152. Skorodumova O., Tarakhno O., & Chebotaryova O. (2022). Improving the Fire-Retardant Properties of Cotton-Containing Textile Materials Through the Use of Organo-Inorganic SiO₂ Sols. In Key Engineering Materials (Vol. 927, pp. 63–68). Trans Tech Publications, Ltd.

153. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Чеботарьова О. М., Тополь М. Є. Технологічні особливості одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO₂ – антипірени. Проблеми пожежної безпеки. Збірник наукових праць. Харків, 2019. Вып. 46 С. 179–186.

154. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Чеботарьова О. М., Скрипник М. С. Використання кремнійорганічної сировини технічного рівня чистоти для одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO₂ – антипірени. Проблеми пожежної безпеки. Збірник наукових праць. Харків, 2020. Вып. 47. С. 112–119.

155. Skorodumova O., Sharshanov A., Chebotaryova O., Kurepin V., & Sotiriadis, K. (2023). Fire-Resistant Coatings, Obtained by Layer-by-Layer Assembly, in the System of Silicic Acid Gel – Diammonium Hydrogen Phosphate – Urea. In Key Engineering Materials (Vol. 954, pp. 157–165). Trans Tech Publications, Ltd.

156. Скородумова О. Б., Тарахно О. В., Чеботарьова О. М., Радченко Г. М. Дослідження впливу складу вогнезахисної композиції на вогнезахисні властивості кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення готовності оперативно-рятувальних підрозділів до виконання дій за призначенням. Матеріали круглого столу. Харків:НУЦЗУ, 2023. С.40–41.

157. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotareva O., Harbuz S., Radchenko H. Study of water resistance of silica protective coatings based on liquid glass. Проблеми надзвичайних ситуацій. Харків, 2022. № 2(36). С.185-194.

158. Skorodumova O., Tarakhno O., Chebotaryova O., Hapon Y., & Emen, F. M. (2020). Formation of Fire Retardant Properties in Elastic Silica Coatings for Textile Materials. Materials Science Forum, 1006, 25–31.

159. Скородумова О. Б., Шаршанов А. Я., Чеботарьова О. М. Дослідження оптимального складу вогнезахисної композиції кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. Матеріали круглого столу (вебінару) «Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій, реагування та ліквідація їх наслідків». Харків:НУЦЗУ, 2023. С.236–237.

ДОДАТКИ

Затверджую
Проректор з навчальної та
методичної роботи НУЦЗ України
доктор технічних наук, с.н.с.



АКТ

Про впровадження результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю «Пожежна безпека» ад'юнкта кафедри спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗ України Чеботарьової Олени Миколаївни

Комісія у складі: голова комісії - начальник кафедри спеціальної хімії та хімічної технології к.т.н. Слепужніков Є.Д.,

Члени комісії: зам начальника кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, к.т.н., доцент Чиркіна М.А., професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології, д.т.н., професор Кіреєв О.О., професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології д.т.н., професор Скородумова О.Б.

Склала цей акт про те, що результати дисертаційної роботи «Вогнестійкі покриття по текстильних матеріалах на основі гібридних гелів SiO_2 » Чеботарьової О.М., а саме:

- склад та технологічний регламент одержання розроблених вогнезахисних кремнеземистих покриттів на основі рідкого скла;
- лабораторна установка для проведення вогневих випробувань вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах

впроваджені в навчальний процес Національного університету цивільного захисту України під час вивчення вибіркової компоненти «Технологія вогнестійких захисних покриттів» відповідно до освітньо-професійної програми «Радіаційний та хімічний захист» підготовки за другим (магістерським) рівнем вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», галузь знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія».

Це дозволило підвищити ефективність навчального процесу та якість викладання аспектів взаємозв'язку дисципліни з майбутньою професією здобувачів вищої освіти.

Даний акт не є підставою для одержання премій та інших винагород із фондів Національного університету цивільного захисту України.

Голова комісії:



Євген СЛЕПУЖНІКОВ

Члени комісії:



Марина ЧИРКІНА



Ольга СКОРОДУМОВА

Затверджую
Начальник Головного управління
Державної служби України з
надзвичайних ситуацій у
Закарпатській області
Роман ГУДАК

« » 2023 р.

АКТ
впровадження результатів дисертаційної роботи
Чеботарьової Олени Миколаївни

Комісія у складі: голови – Начальник Головного управління Державної служби України з надзвичайних ситуацій у Закарпатській області Романа ГУДАКА та членів: начальника факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Романа ПОНОМАРЕНКА, начальника кафедри спеціальної хімії та хімічної технології факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Євгена СЛЕПУЖНІКОВА, професора кафедри спеціальної хімії та хімічної технології факультету оперативно-рятувальних сил Національного університету цивільного захисту України Ольги СКОРОДУМОВОЇ, склала даний акт про впровадження дослідного експериментального зразка протипожежного полотна (ПП-2) розміром 1,5х2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 420с у комплектацію пожежно-рятувального автомобіля в якості первинного засобу пожежогасіння.

Впровадження результатів дисертаційної роботи Чеботарьової О.М. у вигляді експериментального дослідного зразка протипожежного полотна (ПП-2) дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням.

Члени комісії:
д-р техн. наук, доцент
канд. техн. наук
д-р техн. наук, професор

Роман ПОНОМАРЕНКО
Євген СЛЕПУЖНІКОВ
Ольга СКОРОДУМОВА