

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ**

**ТАРАХНО ОЛЕНА ВІТАЛІВНА** 

УДК 614.8

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ ЕЛАСТИЧНИХ  
ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ**

21.06.02 – Пожежна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному університеті цивільного захисту України  
Державної служби України з надзвичайних ситуацій, м. Харків.

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Скородумова Ольга Борисівна**  
Національний університет цивільного захисту України,  
м. Харків, професор кафедри спеціальної хімії та  
хімічної технології

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Беліков Анатолій Серафимович**  
Придніпровська державна академія будівництва й  
архітектури, м. Дніпро, завідувач кафедри безпеки  
життєдіяльності

доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Жартовський Сергій Володимирович**  
головний науковий співробітник науково-  
випробувального центру (Інститут державного  
управління та наукових досліджень з цивільного  
захисту)

доктор технічних наук, професор  
**Данченко Юлія Михайлівна**  
Харківський національний університет будівництва та  
архітектури, м. Харків, завідувач кафедри загальної  
хімії, професор

Захист відбудеться «11» травня 2021 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.707.01 Національного університету цивільного захисту України за адресою: 61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету цивільного захисту України за адресою: 61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94 та на сайті спеціалізованої вченої ради Д 64.707.01 за електронною адресою: <http://nuczu.edu.ua>

Автореферат розісланий “07” квітня 2021 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
Д 64.707.01



А.О. Михайлюк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Аналіз стану пожежної безпеки об'єктів в Україні за останні роки показав, що кількість пожеж не зменшується; крім того, спостерігається тенденція до збільшення кількості загиблих і постраждалих людей внаслідок отруєння токсичними продуктами горіння та термічного розкладання. Найбільша кількість пожеж відбувається у спорудах житлового сектору – 72–78 %, при цьому гине понад 90 % осіб від загальної кількості постраждалих. Загибель людей, насамперед, зумовлена пожежною небезпекою текстильних матеріалів через їх легку займистість (навіть від малопотужних джерел займання), велику швидкість поширення горіння і високу токсичність продуктів термічного розкладання і горіння. У зв'язку з цим у більшості країн світу прийнято закони, що забороняють застосування горючих матеріалів у виробництві спеціального захисного одягу для роботи в умовах підвищених температур і бризок розплаву металу, одягу для літніх людей, постільної білизни в будинках для людей похилого віку, дитячих іграшок, в якості оббивних і оздоблювальних матеріалів у транспортних засобах, особливо літаках і пасажирських залізничних вагонах. Тому питання зниження горючості текстильних матеріалів є вкрай важливим і його вирішенням займаються науковці усіх розвинених країн.

Великий внесок у створення і розвиток теорії вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження і призначення зробили праці закордонних і вітчизняних дослідників: а саме Асєєвої Р.М., Белікова А.С., Берліна А.А., Бєсшапошнікової В.І., Жартовського В.М., Жартовського С.В., Заїкова Г.Є., Зубкової Н.С., Кодолова В.І., Константинової Н.І., Левітеса Ф.А., Перепьолкіна К.Е., Праведнікова А.М., Яковлевої Р.А., Van Krevelen D.W., Jonson P.R. та ін.

Незважаючи на практичну важливість проблеми зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів і значні досягнення у цій сфері, багато питань, пов'язаних із вогнезахистом тканин, залишаються досі не вирішеними. Так, продовжують використовуватися вогнезахисні засоби, які у своєму складі мають високотоксичні речовини, що додатково підвищують екологічну небезпеку матеріалу. Деякі засоби забезпечують короткий термін вогнезахисту тканин та виробів із них. До того ж вогнезахисні композиції для тканин, крім високої вогнестійкості й абсолютної безпечності для здоров'я людей, не повинні викликати ніяких функціональних змін у характеристиках оброблюваних матеріалів: зменшення еластичності, змінення фактури та кольору матеріалу.

Описана ситуація зумовлює необхідність вирішення науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, що полягає у забезпеченні вогнезахисту текстильних матеріалів без втрати ними функціональних властивостей і цінової доступності для широкого застосування. Враховуючи важливість і складність процесів забезпечення безпеки людей під час пожежі, представляється актуальною проблема створення ефективних еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах шляхом розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідних робіт «Розробка

вогнезахисних складів підвищеної ефективності на основі гелеутворюючих систем (№ держреєстрації 0105U004228, 2009), «Дослідження фізико-хімічних характеристик тканин для нош рятувальних захисних (НРВ-1)» (№ держреєстрації НДР 0118 U001002).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах шляхом розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні задачі:

– провести аналітичні дослідження сучасного стану вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження, розглянути існуючі методи зниження горючості тканин та оцінити їх переваги й недоліки, дати наукове обґрунтування вибору загального складу кремнеземистих вогнезахисних покриттів;

- визначити прекурсори для отримання золь-гель композицій з метою подальшого отримання вогнезахисних покриттів, а також виявити особливості дозрівання кремнійорганічного золю в індукційному періоді;

- вивчити вплив механізму гідролізу різних кремнійорганічних сполук за наявності кислотного та лужного каталізаторів на процеси поліконденсації у золях, характер гелеутворення і ступінь еластичності гелевих покриттів для вогнезахисту текстильних матеріалів;

- дослідити взаємозв'язок процесів гелеутворення у вихідних золь-гель композиціях за наявності різних органічних розчинників і фізико-хімічних характеристик одержаних гелевих покриттів, що зумовлюють їх вогнезахисну дію;

– виявити вплив хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) у складі захисних кремнійорганічних золь-гель композицій на показники горючості оброблених тканин, визначити механізм взаємодії кремнеземистого гелевого покриття, антипірену та целюлозного волокна і на основі результатів цих досліджень обрати раціональне співвідношення компонентів з метою підвищення вогнезахисної дії покриття;

– вивчити вплив методу нанесення гелевого покриття та розчинів антипіренів на вогнезахисні властивості бінарних покриттів;

– розробити склади вогнезахисних комбінованих золь-гель композицій на основі компонентів технічного рівня чистоти;

– провести комплекс експериментальних досліджень ефективності вогнезахисної обробки тканин розробленими композиціями, оцінити їх вплив на рівень пожежної небезпеки текстильних матеріалів (вогнестійкість, наявність залишкового горіння, димоутворювальну здатність);

- на основі законів тепло- і масообміну побудувати математичну модель захисної дії гелевого покриття, що враховує основні процеси, які протікають у системі «волокно – захисне покриття – навколишнє середовище», і в рамках єдиного підходу описує викликані нагріванням від зовнішнього теплового потоку процеси теплопереносу, термічного розкладання, випаровування й винесення маси, а також розробити алгоритми та програмне забезпечення щодо комп'ютерного моделювання захисної дії такого покриття в умовах сталого або динамічного теплового впливу;

- розробити практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелевих покриттів, витрат, умов нанесення і сушіння, необхідних для вогнезахисного покриття текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню.

**Об'єкт дослідження** – процеси утворення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах на основі комплексних кремнійорганічних золів з метою захисту текстильних матеріалів від теплового впливу пожежі.

**Предмет дослідження** – вплив умов утворення та характеристик еластичних вогнезахисних покриттів на основі комплексних кремнійорганічних золів на вогнестійкість текстильних матеріалів.

**Методи дослідження.** Під час виконання дисертаційної роботи для досягнення поставленої мети були використані комплексний аналіз і узагальнення раніше виконаних робіт щодо вогнезахисту текстильних матеріалів; системний підхід до встановлення причинно-наслідкових зв'язків умов гелеутворення в експериментальних золях з рівнем ефективності вогнезахисту текстильних матеріалів; стандартні фізико-хімічні методи досліджень структуроутворення, термодеструкції, хімії поверхні та мікроструктури покриттів; лабораторні методи визначення порівняльних параметрів вогнестійкості й димоутворювальної здатності текстильних матеріалів під час термообробки та стандартизовані методи визначення показників пожежонебезпечності речовин і матеріалів.

Підготовка і проведення досліджень щодо визначення оптимального складу золь-гель композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів різного призначення здійснювалися на основі планування експерименту. Для оброблення отриманих результатів експериментальних досліджень і отримання регресійних математичних залежностей використовували методи математичної статистики і математичного аналізу.

Для прогнозування захисної дії шару гелевого покриття на поверхні целюлозовмісного волокна тканини від термічного впливу використовували метод математичного моделювання процесів тепло- та масообміну, що протікають під час нагрівання в системі «волокно – захисне покриття», а також комп'ютерне моделювання (розроблення алгоритму, написання комп'ютерної програми і чисельне розв'язання систем рівнянь моделей з використанням цієї програми).

Достовірність одержаних результатів підтверджено узгодженням результатів фізико-хімічного аналізу текстильних матеріалів, експериментальних гелів і комплексних покриттів, використанням статистичної обробки проміжних результатів дослідів та використанням стандартизованих методів аналізу експериментальних зразків.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У роботі одержано нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності забезпечують вирішення актуальної проблеми розвитку наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

*Вперше* отримано наступні наукові результати:

1. Розроблено теоретичні основи одержання еластичних покриттів шляхом корегування параметрів дозрівання кремнійорганічного золю в індукційному періоді, що зумовлює ефективність їх застосування для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів. Встановлено, що обов'язковою умовою одержання еластичності покриття є зниження кількості активних центрів та рівномірне розподілення гідрофобних етильних радикалів на поверхні гелевого покриття.

2. Розроблено наукові положення щодо закріплення гелевого кремнійорганічного покриття по целюлозних волокнах ниток текстильних матеріалів шляхом утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами

целюлозного волокна та полікремнієвої кислоти, що зумовлює водостійкість, пролонговану вогнезахисну дію покриттів, а також надійно захищає текстильний матеріал від загоряння, підвищує час початку зуглювання тканини на 20–30 %, а час термічного руйнування тканини (залежно від типу тканини та складу покриття) підвищує в 2–10 разів.

3. Запропоновано наукові положення щодо закріплення молекул антипірену на поверхні целюлозного волокна та гелевого покриття шляхом утворення ковалентного зв'язку між функціональними групами целюлози, гелевого покриття та антипірену, що забезпечує підвищення вогнезахисної дії комбінованих покриттів за рахунок зниження ефекту «висолювання» матеріалу, що захищається.

4. Встановлено, що внаслідок зниження кількості активних центрів на поверхні гелевого покриття, закріпленого на волокнах целюлози, використання антипіренів у кількості 0,01–0,1 мас. % зумовлює підвищення вогнезахисної дії комплексних покриттів у 12–20 разів залежно від виду текстильного матеріалу і складу антипіренових композицій.

5. Розроблено математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини, що забезпечує одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів (межі вогнестійкості, температури гарячого середовища), виходячи із рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу.

**В якості подальшого розвитку** отримано наступні наукові результати:

1. Встановлено, що застосування комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) збільшує ступінь вогнезахисту текстильних матеріалів, що зумовлено інгібуванням процесів, які протікають як у конденсованій фазі (за рахунок сполук фосфору), так і в газовій фазі (за рахунок амонію).

2. Встановлено, що нанесення комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння сприяє пригніченню процесу димоутворення під час дії відкритого полум'я або теплового впливу пожежі на захищені покриттям текстильні матеріали, що дозволяє застосовувати розроблені композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей.

**Удосконалено** лабораторні методи дослідження ефективності вогнезахисного оброблення зразків тканин золь-гель композиціями, що дало змогу довести відповідність отриманих експериментальних результатів параметрам пожежної небезпеки текстильних матеріалів, що визначені за стандартизованими методиками.

**Практичне значення отриманих результатів.** Одержані у дисертаційній роботі результати є науковою основою використання комплексних покриттів системи «золь  $\text{SiO}_2$  – антипірени» для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Розроблені математична модель вогнезахисної дії шару гелевого покриття і відповідне програмне забезпечення можуть застосовуватися в якості інструмента для прогнозування еволюції параметрів вогнезахисту текстильних матеріалів під дією зовнішніх джерел тепла. Це надає можливість підбору захисних покриттів із заданими властивостями для текстильних матеріалів різного функціонального призначення.

Результати дисертаційної роботи, а саме рецептура комплексного гібридного гелю на основі кремнійорганічних сполук технічної чистоти, алгоритм нанесення комплексного вогнезахисного покриття на текстильні матеріали

залежно від призначення виробу використані у діяльності ТОВ «Пожежно-технічне підприємство «Брандмайстер»» під час одержання комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей (акт упровадження від 27.05.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи, а саме модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини, що забезпечує одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи із рівня теплового впливу на поверхню матеріалу, що захищається, яка була використана для проведення порівняльного аналізу існуючих зразків пожежно-рятувального одягу, а також закономірності закріплення гелевого кремнійорганічного покриття по целюлозних волокнах ниток текстильних матеріалів, які застосовані під час вибору матеріалу, що передбачається використовувати в якості протипожежних завіс, впроваджені в науково-дослідному лабораторно-експериментальному центрі ТОВ «Бранд Трейд» (акт упровадження від 10.09.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи, а саме математична модель процесу нагрівання системи «целюлозовмісне волокно – гелеве покриття» і комп'ютерна програма, що реалізує зазначену модель, використані у ПУ «НПІ експертиз у галузі пожежної безпеки» під час прогнозування основних параметрів і характеристик захисного покриття, що забезпечать заданий рівень захисту текстильних матеріалів від теплового впливу пожежі (акт упровадження від 30.09.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи (а саме експериментальні дослідні зразки протипожежного полотна ПП-1 розміром 1,5x2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 360 с та ПП-2 розміром 1,5x2 м з максимальною температурою експлуатації до 600 °С протягом 600 с) впроваджені в ДПРЗ № 22 ГУ ДСНС України в Донецькій області (акт упровадження від 27.08.2020 р.) та ГУ ДСНС України в Запорізькій області в якості первинного засобу пожежогасіння, що дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням (акти упровадження від 08.09.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи (а саме склади комплексних вогнезахисних покриттів) використані та впроваджені на підприємстві ТОВ ПТО «Укрпожстандарт» для підвищення вогнестійкості захисних костюмів, які виготовляються на підприємстві (акт упровадження від 18.09.2020 р.).

Результати дисертаційної роботи (а саме дослідження впливу технологічних факторів одержання гелевих прекурсорів на вогнестійкість комплексних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах) використані у ГУ ДСНС України у Донецькій (акт упровадження від 23.10.2020 р.) та Запорізькій областях (акт упровадження від 15.10.2020 р.) під час проведення занять зі службової підготовки, що дозволяє підвищити рівень оперативної готовності особового складу чергових караулів до ведення дій за призначенням.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес Національного університету цивільного захисту України під час вивчення дисципліни «Теорія розвитку та припинення горіння» у розділі «Горіння твердих горючих матеріалів» (спеціальність 261 «Пожежна безпека», освітньо-професійна програма – пожежна безпека, перший (бакалаврський) рівень вищої освіти) та дисципліни «Технологія вогнестійких захисних покриттів» (спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія», освітньо-професійна програма – радіаційний та

хімічний захист, другий (магістерський) рівень вищої освіти). Це дозволило підвищити якість викладання аспектів взаємозв'язку означених дисциплін з майбутньою професією здобувачів (акт упровадження від 24.12.2019 р.).

Результати дисертаційної роботи втілено в розроблення 2 патентів України на корисну модель.

Розроблені комплексні композиції можуть бути використані фактично у всіх сферах народного господарства, наприклад, для зниження горючості театральних декорацій, постільної білизни, пошиття захисного одягу пожежних-рятувальників, зварювальників, газорізальників, металургів, а також для зниження горючості військового однострою. Розроблено рекомендації щодо використання комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів різного призначення, якими регламентовано витрату та способи нанесення.

**Особистий внесок здобувача.** Основні положення та результати дисертаційної роботи були отримані автором самостійно. Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, мети та завдань дослідження. Автором особисто проведено аналіз технічної та патентної літератури з теми роботи, виконано систематизацію матеріалу щодо сучасних напрямів зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів у країнах світу та Україні, сформульовано напрями досліджень щодо розроблення комплексних вогнезахисних золь-гель композицій, проведено експериментальні дослідження з визначення фізико-хімічних властивостей комплексних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах, розроблено математичну модель процесу вогнезахисту текстильного матеріалу гелевим покриттям, побудовано алгоритм та комп'ютерну програму для чисельного вирішення задачі вогнезахисної дії шару кремнеземистого гелевого покриття, розроблено наукову концепцію закріплення молекул комплексного вогнезахисного покриття на поверхні целюлозовмісних волокон текстильних матеріалів, сформульовано висновки за результатами роботи.

Всі положення, винесені на захист, та результати їх застосування наведено у роботах [1–47]. Особистий внесок здобувача у працях, які написані у співавторстві, полягає у наступному: у роботах [1, 2, 39] сформульовано ідею, задачі та виконано дослідження щодо можливості одержання еластичних кремнеземистих покриттів на основі гібридних гелів системи «МТЕОС-ТЕОС»; у роботі [3] запропоновано методики вивчення впливу рН коагуляції і концентрації NaOH на механізм гелеутворення в гібридних золях системи «МТЕОС-ТЕОС»; у роботах [4, 5] вивчено вплив органічного розчинника в лужних золях на формування захисного покриття, запропоновано методику визначення вогнезахисних властивостей просочених текстильних матеріалів; у роботах [6, 21, 37, 43] сформульовано ідею та методики досліджень органо-неорганічних гелів ТЕОС щодо можливості одержання еластичних покриттів, розглянуто взаємозв'язок технологічних параметрів отримання золю і фізико-хімічних властивостей отриманих на їх основі гелевих покриттів; у роботі [7] досліджено вплив складу силікофосфатних покриттів на вогнестійкість просоченої бавовняної тканини У роботах [8, 22, 46, 47] запропоновано шляхи підвищення еластичності тканин, просочених бінарним золем ТЕОС–антипірен. У роботах [9, 10, 25, 26] обґрунтовано вибір раціонального методу нанесення бінарних композицій системи «золь SiO<sub>2</sub> – антипірен» на основі ТЕОС та технічних етилсилікатів на



текстильні матеріали з точки зору підвищення їх вогнезахисних властивостей; у роботах [11, 12, 14, 33, 35] виконано аналіз публікацій щодо припинення гомогенного горіння з використанням інгібуючих вогнегасних засобів, шляхів підвищення їх ефективності; у роботі [13] виконано аналіз пожежної та екологічної безпеки хімічних об'єктів України; у роботах [15] проаналізовано пожежну небезпеку кремнійорганічних сполук, у роботах [16, 17] виконано аналіз досліджень щодо термографічних досліджень теплових ефектів процесів окиснення твердих матеріалів, проведено розрахунки та сформульовано висновки; у роботах [18, 19, 34] сформульовано задачі досліджень щодо зниження горючості твердих горючих матеріалів з використанням антипіренів; у роботах [20, 36, 44] розроблено підходи до визначення можливості виникнення горіння текстильних матеріалів під впливом малокалорійних джерел запалювання; у роботах [23, 24, 42] вивчено механізм гелеутворення в гібридних кремнеземистих гелях та запропоновано шляхи досягнення гідрофобізації поверхні покриття, узагальнено результати досліджень щодо впливу складу експериментальних гелів на водо- і кислотостійкість, а також ступінь гідрофобності захисних покриттів на їх основі; у роботах [28, 45] досліджено вплив ступеня однорідності золю  $\text{SiO}_2$  на тривалість індукційного періоду і якість вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах та показано перспективність застосування ІЧ-спектроскопії як експрес-методу дослідження фазового складу гелевого покриття; у патенті [29] проведено експериментальну перевірку роботи стенда для дослідження процесів горіння текстильних матеріалів; у патенті [30] та роботах [38, 40, 41], запропоновано технологічні підходи для одержання еластичних кремнеземистих покриттів з метою використання їх для просочення верхнього шару захисного костюма; у роботі [31] та роботах [27, 33] викладено основні положення вогнезахисту целюлозовмісних матеріалів із застосуванням інгібіторів полуменевого горіння та антипіренів; у роботі [32] автору належать глави стосовно класифікації, характеристики основних методів вогнезахисту текстильних матеріалів, а також прикладу розроблення вогнезахисних покриттів на основі гібридних гелів  $\text{SiO}_2$ .

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних та національних наукових конференціях: VI науково-практичній конференції «Пожарная безопасность – 2003» (м. Харків, 2003 р.), II міжнародній науково-практичній конференції «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы» (м. Мінськ, Білорусь, 2005 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА – 2007» (м. Черкаси, 2007 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (м. Харків, 2015, 2016 рр.); Всеукраїнській науково-практичній конференції рятувальників в рамках XIV Міжнародного виставкового форуму «Технології захисту / ПожТех–2015» (м. Київ, 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми пожежної безпеки» (м. Харків, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації» (м. Львів, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації» (м. Івано-Франківськ, 2017 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Дніпро, 2018 р.); 20-й всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасний стан цивільного захисту України та

перспективи розвитку» (м. Київ, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій», (м. Харків, 2020 р.); XXVIII міжнародній науково-практичній конференції MicroCAD-2020 (м. Харків, 2020 р.); X всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист» (м. Черкаси, 2020 р.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи висвітлено в 1 монографії, 27 наукових статтях, з яких 2 – у закордонних виданнях, 25 – у фахових виданнях України, які входять до переліку ДАК України (1 входить до наукометричної бази Scopus, 2 – в Google Scholar, 1 – Ulrich's Periodicals Directory та Index Copernicus, 6 – в Ulrich's Periodicals Directory та Academic Research Index - ResearchBib), у 2 навчальних посібниках, а також 15 тезах доповідей на науково-технічних конференціях і 2 патентах України на корисну модель.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається з анотації, змісту, переліку умовних скорочень, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 336 найменувань і двох додатків. Загальний обсяг дисертації містить 383 сторінок друкованого тексту, 37 таблиць, 105 рисунків.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачу, об'єкт і предмет та основні завдання досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено дані щодо впровадження та апробації результатів досліджень, а також публікації результатів роботи.

У **першому розділі «Аналіз стану питання захисту текстильних матеріалів від дії вогню»** проведено аналітичні дослідження сучасного стану вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження, оцінено переваги та недоліки існуючих на цей час методів зниження горючості тканин, виконано систематизацію матеріалу щодо сучасних напрямів зменшення пожежної небезпеки текстильних матеріалів у країнах світу та Україні.

Останнім часом велика кількість досліджень присвячена створенню і застосуванню антипіренових композицій і захисних покриттів із використанням золь-гель методу. Основні процеси, які супроводжують золь-гель перехід, проходять при контакті вихідних компонентів (прекурсорів покриття) з поверхнею волокна або тканини. Основними недоліками таких технологій є тривалість процесу і складна будова синтетичних компонентів суміші, які зазнають гелювання. Аналіз публікацій показав, що практично немає відомостей про застосування в якості просочувальних композицій попередньо одержаних гідролізатів кремнійорганічних сполук, а також щодо впливу технологічних параметрів проведення золь-гель процесу на ефективність закріплення захисного покриття на волокнах тканини. З огляду на відомості про вплив галогенованих антипіренів на екологічну обстановку у світі і здоров'я людей, видається перспективним розробити новий підхід до вогнезахисту тканин, який дозволив би у разі використання традиційного золь-гель процесу і найпростіших нешкідливих антипіренів підвищити вогнестійкість текстильних матеріалів за одночасного збереження їх функціональних властивостей, природної еластичності й зовнішнього вигляду.

У другому розділі «Одержання золів  $\text{SiO}_2$  та еластичних гелевих покриттів на їх основі та методики їх досліджень» розглянуто процеси утворення еластичних покриттів на основі кремнійорганічних золів.

Вироби з текстильних матеріалів у процесі експлуатації багаторазово зазнають усадку, розбухання, вигини і розтягування за різноманітних фізико-механічних навантажень. Під час нанесення покриття на тканину та його сушіння утворюються центри деформаційних напружень, які за умови активного механічного впливу збільшуються, що призведе до утворення тріщин в покритті, його відшарування та нівелює захисну дію таких покриттів. Тому отримання саме еластичних гелевих покриттів було пріоритетним завданням.

Одержання кремнійорганічних гелів – це складний процес, що включає в себе одночасне протікання реакцій гідролізу алкоксисиланів по функціональних етоксильних групах  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  і поліконденсації нестійких силанолів  $\equiv\text{SiOH}$ , що утворюються, з отриманням силоксанів  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . До того ж кремнійорганічні речовини не змішуються з водою, що ускладнює процес гідролізу. За цих умов необхідно використовувати каталізатор гідролізу (зазвичай, сильні мінеральні кислоти або луги). З іншого боку, наявність кислоти ініціює початок поліконденсації перших новоутворених мономерів кремнієвої кислоти. Якщо швидкість поліконденсації силанолу значно перевищує швидкість гідролізу етоксисилану, то гелі, що утворюються, мають жорсткий просторовий каркас із глобул  $\text{SiO}_2$  із різним ступенем поліконденсації та, як наслідок, з різним вмістом води і спирту у внутрішньоглобульному просторі у вигляді клатратів. Термообробка таких гелів призводить до втрати до 80 % маси та високого відсотка відшарування покриття під дією вогню, що робить неможливим їх використання як захисних покриттів.

Створення умов для протікання гідролізу з максимально можливою швидкістю при одночасному уповільненні реакції поліконденсації (наприклад, використання органічного розчинника) сприяє підвищенню однорідності гелю. Визначальними параметрами проведення процесів гідролізу і поліконденсації є рН середовища і співвідношення між вмістом у системі води та кремнійорганічної речовини, які комплексно впливають не тільки на механізм і ступінь поліконденсації, а й морфологічні характеристики гелевих частинок. Вторинними факторами проведення золь-гель переходу є концентрація і ступінь активності каталізатора гідролізу, а також температура проведення гідролізу, яка є вирішальною щодо часу гелеутворення в алкозолях  $\text{SiO}_2$ . Саме вплив цих параметрів досліджували під час отримання експериментальних золів як прекурсорів вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Для досліджень готували різні золь-гель композиції, моделюючи кислотний та лужний механізми гідролізу кремнійорганічних сполук, як хімічно чистих (метилтриетоксисилан, тетраетоксисилан), так і технічного рівня чистоти (етилсилікат-32 та етилсилікат-40) за наявності органічного розчинника (рис.1):

- 1) гібридні золі, отримані спільним кислотно-основним гідролізом суміші тетраетоксисилану (ТЕОС) і метилтриетоксисилану (МТЕОС);
- 2) золі ТЕОС, отримані за наявності лужного каталізатора гідролізу;
- 3) золі ТЕОС, отримані кислотно-основним гідролізом;
- 4) золі, отримані кислотно-основним гідролізом технічних етилсилікатів ЕТС-32 і ЕТС-40.

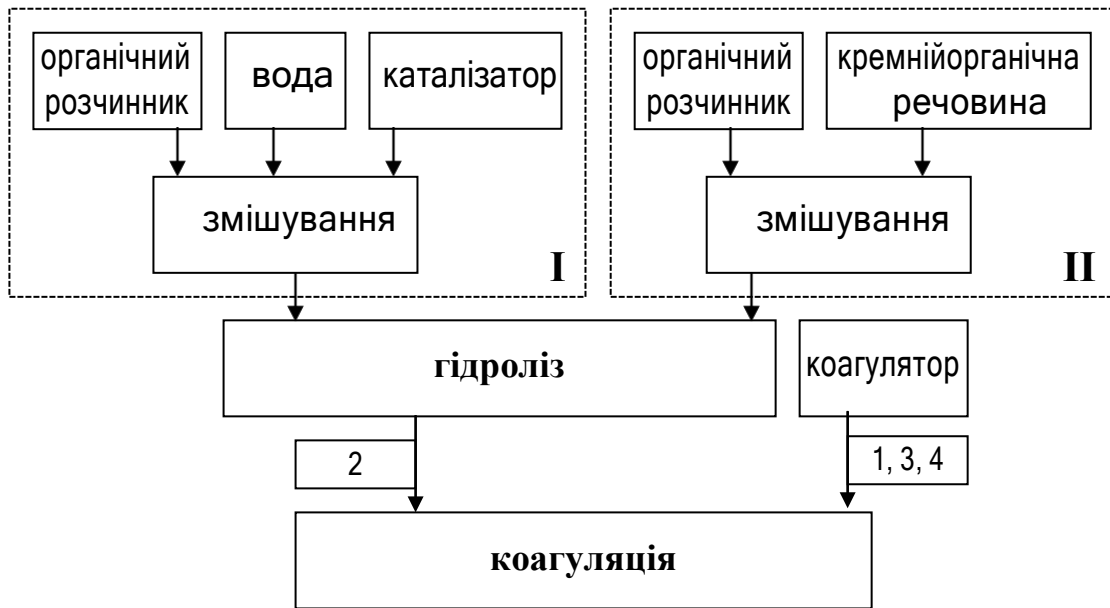


Рис. 1– Схема одержання експериментальних золів SiO<sub>2</sub>

Процеси гелеутворення в експериментальних гібридних композиціях досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії (інфрачервоний Фур'є спектрометр Tensor 27). На ІЧ-спектрах гелів системи МТЕОС-ТЕОС визначені характеристичні смуги коливання зв'язків  $\equiv\text{Si-OH}$  ( $920\text{ см}^{-1}$ ),  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  ( $450, 780, 1050\text{ см}^{-1}$ ), які відповідають структурі полікремнієвої кислоти. Присутність смуг коливання в інтервалі  $1350\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  свідчить про наявність поліетоксисилоксанів у структурі гелю завдяки остаточним етоксильним групам  $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ . Конденсація силанольних груп  $\equiv\text{SiOH}$  з утворенням силоксанових містків призводить до збільшення інтенсивності смуги  $1050\text{ см}^{-1}$ , а подовження ланцюга  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  супроводжується незначним зниженням її інтенсивності з одночасним розширенням. Встановлено, що за наявності кислотного каталізатора значно активізується процес поліконденсації, спільний гідроліз суміші МТЕОС і ТЕОС призводить до утворення гібридного, вкрай неоднорідного за об'ємом, гелю. За співвідношення МТЕОС-ТЕОС = 2/1 у вихідній суміші відносна інтенсивність всіх розглянутих характеристичних смуг поглинання помітно вище, ніж за інших співвідношень. Враховуючи, що процеси гідролізу кремнійорганічної речовини та поліконденсації кремнієвої кислоти, що утворюється, є процесами послідовними і паралельними одночасно, для отримання більш докладної інформації про процеси, що протікають при золь-гель переході в досліджуваних золях, розраховували відношення інтенсивностей характеристичних смуг поглинання коливання зв'язків  $\equiv\text{Si-O}$ ,  $\equiv\text{Si-OH}$ ,  $\equiv\text{CH}$  (в  $\text{CH}_3$ -групах),  $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$  (рис. 2) як непрямі характеристики:

- ступеня завершеності гідролізу ( $I_{\text{SiOH}}/I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$ );
- вмісту поліетоксисилоксанів у сітчастій структурі гелю ( $I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}/I_{\text{Si-O}}$ );
- розподілу гідрофобізуючих груп на поверхні глобул гелю, покритих силанольними групами ( $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{Si-OH}}$ );
- розподілу гідрофобізуючих груп у структурі кремнекисневого каркаса гелю ( $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{SiO}}$ ).

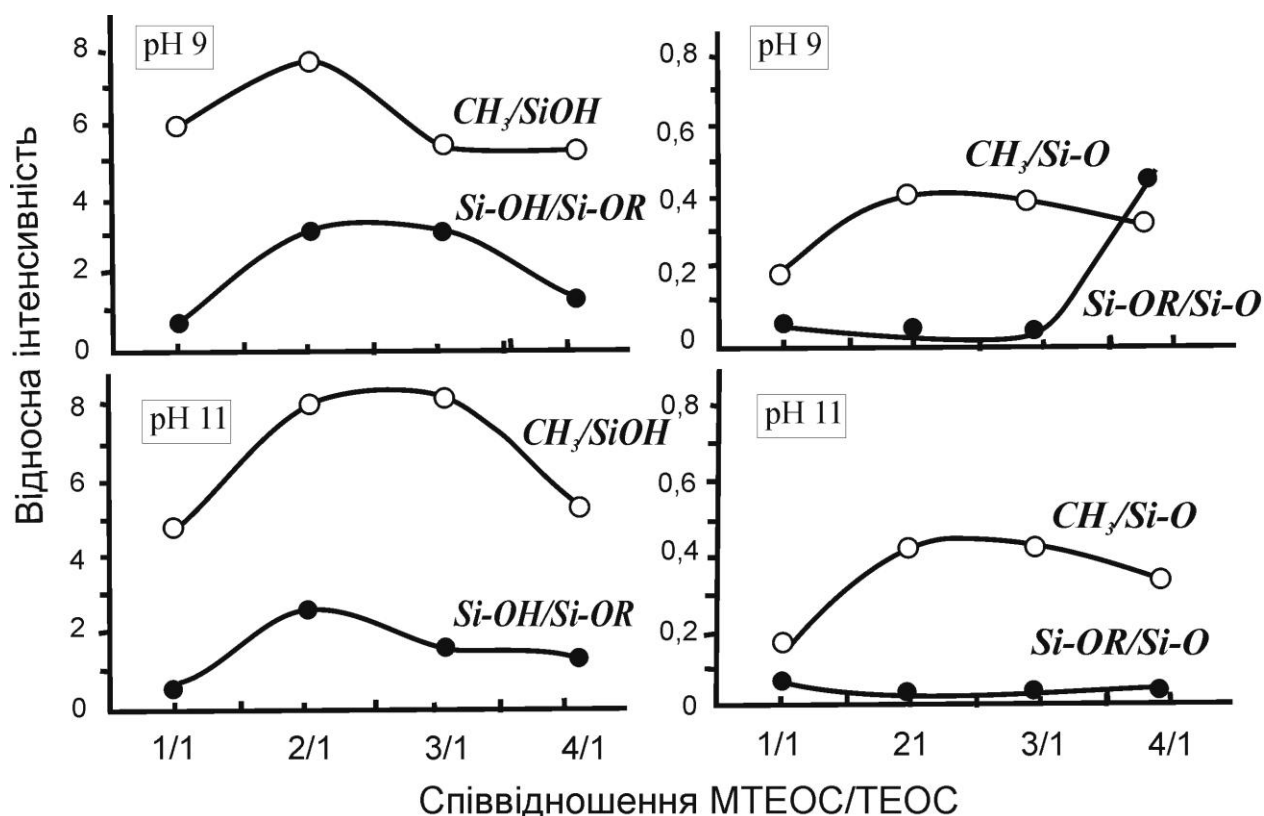


Рис. 2 – Зміна співвідношення відносних інтенсивностей характеристичних смуг поглинання різних функціональних груп у гібридних гелях залежно від співвідношення МТЕОС/ТЕОС

За умови збільшення вмісту МТЕОС у вихідній суміші реакція поліконденсації повністю гідролізованого МТЕОС випереджає реакцію гідролізу ТЕОС та ініціює спільну поліконденсацію напівпродуктів гідролізу ТЕОС і олігомерів низької молекулярної маси, отриманих з МТЕОС. У результаті такого процесу частина етоксильних груп вбудовується в силоксановий каркас, що на ІЧС супроводжується підвищенням інтенсивності смуги, відповідної коливанням зв'язку Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в поліетоксисилоксанах (рис. 2). Групи -CH<sub>3</sub> досить рівномірно розподілені на поверхні глобул гелю, тому крива I<sub>CH<sub>3</sub></sub>/I<sub>SiO</sub> в інтервалі МТЕОС-ТЕОС = 2/1–4/1 змінюється у незначній мірі (рис. 2). Однак співвідношення груп -CH<sub>3</sub> і Si-OH помітно змінюється за збільшення співвідношення МТЕОС-ТЕОС до 3/1–4/1 (рис. 2), що, ймовірно, пов'язано з активною конденсацією поверхневих силанольних груп і приводить до утворення агрегатів. Таким чином, встановлено оптимальний склад гелевих еластичних покриттів (МТЕОС/ТЕОС = 2/1, коагуляція при рН = 9 через 0,5 год. після приготування золю).

Процеси перетворення гелів на основі композиції МТЕОС-ТЕОС = 2/1 під час термообробки вивчали за допомогою диференційно-термічного методу аналізу на дериватографі ОД-103 (рис. 3). Слабко виражений ендотермічний ефект за температури 110 °С супроводжує дегідроксилювання гелю з незначною втратою маси (0,68 %). Це свідчить про протікання полімеризації гібридного золю в лужному середовищі без утворення клатратів. Зростання ланцюга Si-O-Si і його розгалуження відбуваються таким чином, що спирт і вода, які утворилися у процесі гідролізу, можуть вільно видалятися з реакційної суміші ще на стадії сушіння гелю.

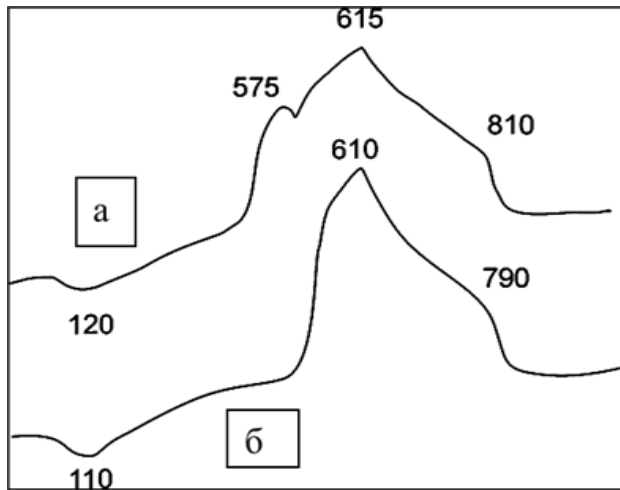


Рис. 3 – Диференційно-термічний аналіз гібридних гелів МТЕОС-ТЕОС, одержаних при рН коагуляції: а) рН = 8, б) рН = 9

За підвищення температури термообробки до 600–610 °С спостерігається яскраво виражений екзотермічний ефект термоокислювальної деструкції гелю, який супроводжується додатковою втратою 3,42 % маси гелю. З огляду на те, що цей процес протікає в досить широкому температурному інтервалі (480–780°С), помітних пошкоджень покриття не спостерігається. Саме в інтервалі зазначених температур починається перебудова кремнекисневого каркаса гелю.

Швидкість лужного гідролізу значно нижче, ніж у кислого гідролізу. У зв'язку з цим для одержання однорідних гелевих покриттів на основі ТЕОС в умовах лужного гідролізу необхідно вивчити вплив концентрації лужного каталізатора NaOH на процеси термодеструкції отриманих гелів.

Для визначення оптимального складу лужного гелю залежно від концентрації каталізатора та температури нагрівання експериментальні дані, отримані під час термографічного дослідження, обробляли за допомогою програми SMath Studio. Отримане у результаті розрахунків і подальшої статистичної обробки рівняння регресії має вигляд:

$$\Delta m = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{NaOH}} + B_2 \cdot T + B_{12} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot T + B_{11} \cdot c_{\text{NaOH}}^2, \quad (1)$$

де  $B_0 = -0,041 \%$ ,  $B_1 = -17,777$ ,  $B_2 = 0,087 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $B_{12} = -0,077 \text{ K}^{-1}$ ,  $B_{11} = 22,79 \text{ \%}^{-1}$ , а значення температури беруть за шкалою Цельсія.

Графічне зображення залежності відносної втрати маси гелю від концентрації каталізатора і температури нагрівання представлено на рис. 4.

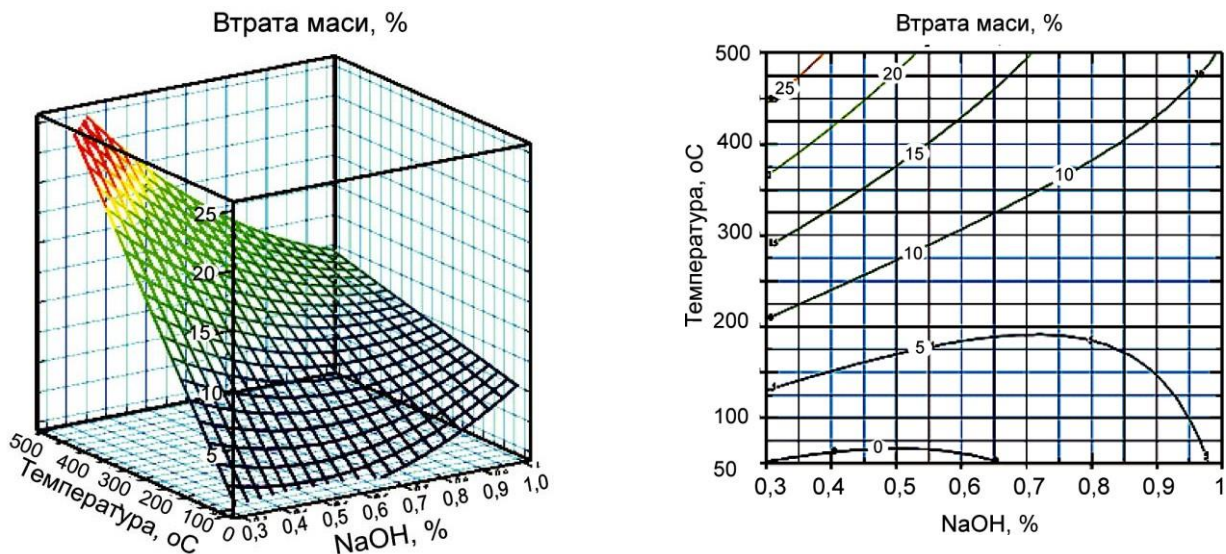


Рис. 4 – Графік залежності відносної втрати маси  $\Delta m$  лужного гелю ТЕОС від концентрації каталізатора NaOH і температури нагрівання

Значення концентрації  $c_{\text{NaOHmin}}$ , яке за заданої температури відповідає мінімальним втратам маси, можна знайти з умови  $\partial \Delta m / (\partial c_{\text{NaOH}}) = 0$ . Останнє співвідношення, з урахуванням залежності (1), набуває вигляду:

$$B1 + B12 \cdot T + 2 \cdot B11 \cdot c_{\text{NaOHmin}} = 0.$$

З урахуванням числових значень коефіцієнтів  $B1$ ,  $B12$ ,  $B11$  можна записати:

$$c_{\text{NaOHmin}}(T) = 0,39 + 0,0017T, \% \quad (2)$$

Отже, найбільш перспективним є застосування лужного каталізатора з концентрацією 0,8 %, тому що саме така його кількість забезпечує мінімальну зміну маси гелю під час нагрівання в інтервалі температур 200–500 °С.

Для одержання однорідної структури гелевих покриттів, отриманих на основі кислотно-основного гідролізу ТЕОС, необхідно вивчити оптимальне співвідношення між ТЕОС і водою. Досліджували умови отримання гелю з мінімальною втратою маси під час термообробки залежно від температури нагрівання та концентрації ТЕОС. Для цього використовували математичний метод планування експерименту. Оскільки досліджували вплив тільки двох факторів, то був поставлений експеримент типу  $2^2$ . Для побудови полінома другого порядку в роботі використовували ротатабельні плани другого порядку. За умов проведення двофакторного експерименту для побудови центрального композиційного ротатабельного плану брали 4 зіркові точки і 5 точок на нульовому рівні. Величина плеча  $d$  для зіркових точок дорівнює 1,414.

Матриця результатів експерименту має вигляд, представлений у табл. 1.

Таблиця 1

Матриця результатів проведеного експерименту

№ дослідю	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$c_{\text{ТЕОС}}, \%$	65	65	75	75	63	77	70	70	70	70	70	70	70
$T, ^\circ\text{C}$	200	400	200	400	300	300	159	441	300	300	300	300	300
$\Delta m, \%$	16,88	22,8	14,69	20,63	22,95	19,39	10,6	20,61	20,28	20,48	19,88	20,64	19,72

Отримане у результаті розрахунків, проведених на основі експериментальних даних, рівняння регресії має вигляд:

$$\Delta m = B0 + B1 \cdot c_{\text{ТЕОС}} + B2 \cdot T + B11 \cdot c_{\text{ТЕОС}}^2 + B22 \cdot T^2, \quad (3)$$

де  $B0 = 119,81 \%$ ,  $B1 = -3,457$ ,  $B2 = 0,165 \% \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $B11 = 0,023 \%^{-1}$ ,  $B22 = -2,208 \cdot 10^{-4} \% \cdot \text{K}^{-2}$ .

Графічне зображення залежності втрати маси гелю від концентрації ТЕОС і температури нагрівання представлено на рис. 5.

Відповідно до графіка на рис. 5 за фіксованої температури нагрівання мінімальним втратам маси гелю відповідає умова рівності нулю похідної за концентрацією від рівняння регресії (3):

$$\frac{\partial \Delta m}{\partial c_{\text{ТЕОС}}} = B1 + 2 \cdot B11 \cdot c_{\text{ТЕОС}} = 0, \text{ звідки } c_{\text{ТЕОС}} = \frac{-B1}{2 \cdot B11} = \frac{3,457}{2 \cdot 0,023} \approx 75,2 \%$$



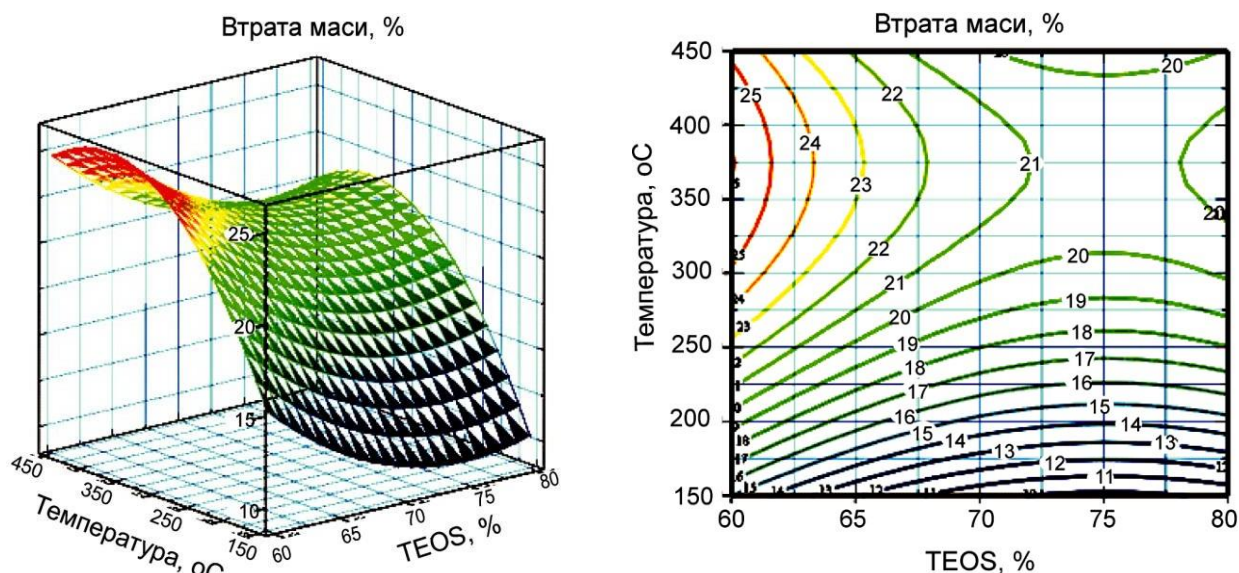


Рис. 5 – Графік залежності відносної втрати маси гелю  $\Delta m$ , % від концентрації ТЕОС і температури нагрівання

Отже, незалежно від температури термообробки оптимальним співвідношенням між кількістю ТЕОС і води є 75:25.

Використовуючи оптимальне співвідношення ТЕОС/вода, отримували експериментальні золі за двома найбільш поширеними в золь-гель технології методами: гідролізом ТЕОС за кімнатної температури (холодний гідроліз) і на водяній бані за температури 60 °С (гарячий гідроліз) у відкритому та/або закритому просторі з комбінацією режимів сушіння (у відкритому та/або закритому просторі з випаровуванням або без випаровування). Після цього досліджували кислотно-основні властивості поверхні глобул експериментальних гелів. Відомо, що поверхня твердого тіла є біфункціональною. Відповідно до теорії Бренстеда - Льюїса поверхня містить активні центри, що здатні приймати або віддавати протони (центри Бренстеда) або, у разі наявності гетероатомів, приймати або віддавати пару електронів (центри Льюїса). Саме наявність активних центрів на поверхні зумовлює адсорбційну активність та адгезійну спроможність матеріалу.

Адсорбційну активність гелевих частинок досліджували на спектрофотометрі Specord-200 PC (рис. 6). Враховуючи процеси, що протікають під час отримання гелів  $\text{SiO}_2$ , на поверхні глобул можна виділити наступні групи атомів:  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Si}\equiv$  (ол-групи),  $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ .

До жорстких основ Льюїса (Лю) відносяться:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  (у нашому випадку  $\text{Si}-\text{Cl}$ ),  $\text{OH}^-$  ( $\text{Si}-\text{OH}$ ),  $\equiv\text{SiO}^-$  ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ),  $\text{ROH}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),  $\text{RO}^-$  ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$  негідролізовані групи в ТЕОС). У всіх групах наявні гетероатоми, які мають на зовнішній оболонці неподілену пару електронів..

Кислотні центри Бренстеда (Бк) легко віддають протон. До них можна віднести такі групи на поверхні глобул гелю:  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ,  $\text{ROH}$ , ол-групи, які, віддаючи протон, переходять в оксогрупи (процес оксоляції)

Основні центри Бренстеда (Бо) можуть приймати протон. До них відносяться:  $\text{RO}^-$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Si}\equiv$  (ол-групи, які, приймаючи протон, утворюють аквагрупи). Таким чином, різне поєднання кислотних і основних центрів може дати додаткову інформацію про ступінь активності поверхні, можливості утворення



хімічних зв'язків між глобулами гелю. Для вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах необхідно, щоб поверхня гелю була пасивованою або мала гідрофобні ділянки для того, щоб тканина не втрачала своєї рухливості та м'якості.

При гарячому гідролізі в закритому об'ємі (Гз) на поверхні гелю, в основному, наявні центри Бренстеда: основні ( $\text{OR}^-$ , ол-групи) та кислотні ( $\equiv\text{Si-OH}$ ,  $\text{RON}$ , ол-групи), що свідчить про неповне проходження гідролізу ТЕОС (рис. 6).

Гідроліз під час нагрівання у відкритому об'ємі (Гвв) призводить до зміни хімії поверхні гелю: на графіку видно переважне утворення кислотних центрів Бк, а кількість основних центрів Бо знижується, відповідно гідроліз проходить найбільш повно.

Гідроліз у комбінованому режимі (Гвзв) супроводжується різким збільшенням кількості кислих центрів Бк, що є наслідком утворених неоднорідностей у гелях за рахунок активізації поліконденсації в неповністю гідролізованій суміші ТЕОС і його напівпродуктів і продуктів гідролізу

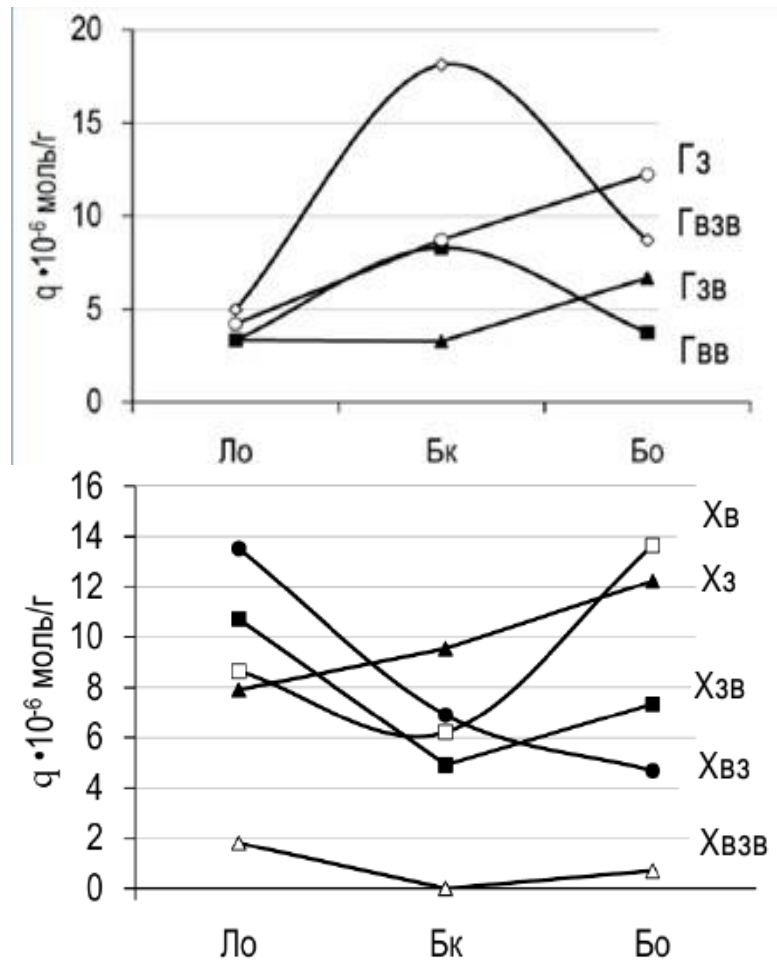


Рис. 6 – Результати визначення кислотно-основних властивостей поверхні глобул експериментальних гелів

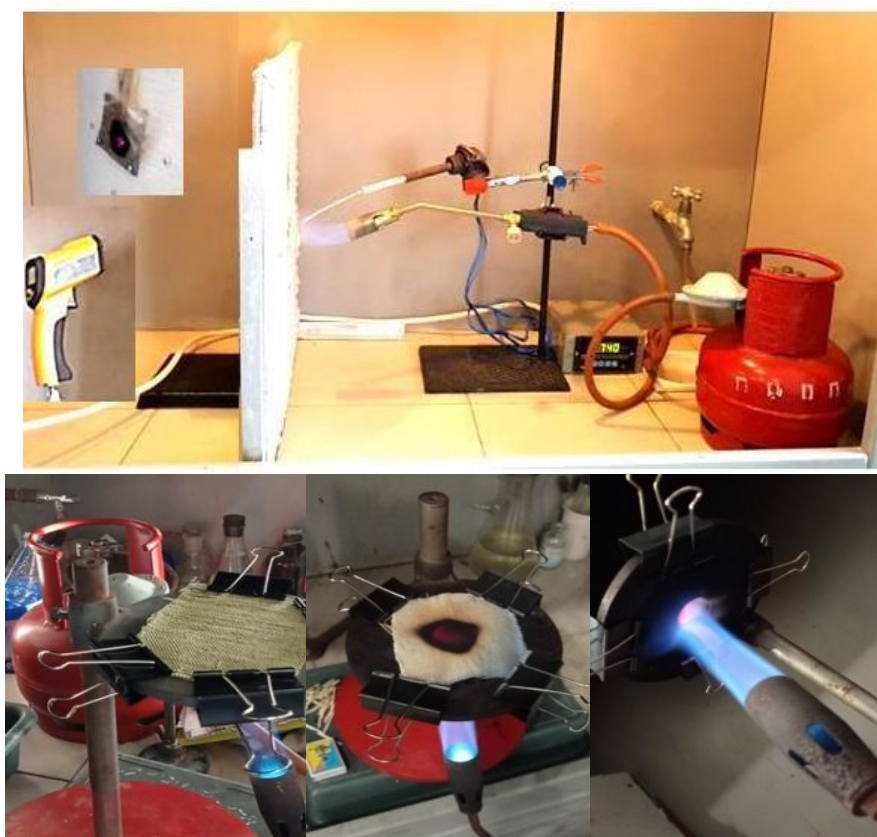
Холодний режим гідролізу за наявності етанолу як розчинника є більш доцільним у поєднанні з додатковими технологічними операціями (гідроліз у відкритому та закритому об'ємах, наявність процесу випаровування) з точки зору отримання переважно лінійної поліконденсації у золях ТЕОС. Еластичність покриттів залежить від хімії їх поверхні й є максимальною за умови мінімальної кількості активних центрів на поверхні покриттів. Обов'язковою умовою одержання еластичності покриття є рівномірне розподілення гідрофобних етильних радикалів на поверхні гелевого покриття.

У третьому розділі «Розроблення складів вогнестійких еластичних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах» досліджували вплив складу та технологічних параметрів нанесення золь-гель композицій на ступінь вогнезахисту різних типів текстильних матеріалів. Основними вимогами до вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах є еластичність, висока адгезія до волокон тканини, стійкість до стирання, гідрофобність і вогнестійкість.

Адгезію покриття по волокнах оцінювали за ступенем осипання покриття за умов багаторазового механічного впливу. Експериментальні зразки тканини з

покриттями зважували на електронних вагах з точністю до 0,0001 г. Зразки піддавали вигину (20 вигинів), стиранню на поверхні абразивного диска (10 обертів) і комплексному навантаженню (20 вигинів і 10 обертів). Після випробувань зразки струшували для видалення частинок покриття, що відшарувалися, знову зважували і визначали втрати маси у відсотках. У середньому втрати маси у дво- і тришарових покриттях становили близько 0,2 %.

Стійкість розробленого гелевого покриття до дії водних розчинів агресивних речовин досліджували за зміною оптичної щільності розчину соляної кислоти залежно від часу витримання гелю. Наважку подрібненого гелю вносили до розчину соляної кислоти ( $\text{pH} = 1,8\text{--}2,0$ ) і витримували в ньому протягом 2 год. за умов постійного перемішування, після чого визначали оптичну щільність розчину. Незалежно від часу витримання гелю оптична щільність розчину не змінювалася, що свідчить про гідрофобність кремнеземистих гелевих покриттів і перспективність їх використання для просочення захисних костюмів.



**Рис. 7 – Лабораторна установка для вогневих випробувань зразків текстильних матеріалів**

Для дослідження вогнестійкості зразків текстильних матеріалів при дії відкритого вогню використовували лабораторну установку, наведену на рис. 7.

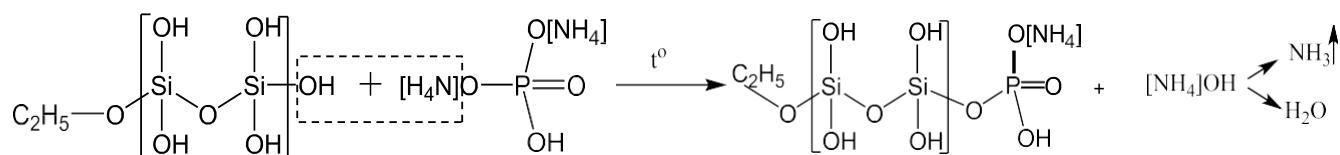
Зразок тканини закріплювали на звороті захисного екрана напроти отвору для пальника діаметром 55 мм. Пальник перед екраном був встановлений таким чином, щоб зразок тканини в отворі повністю контактував із вогнем.

Зразки витримували у верхній частині кінетичного полум'я газового пальника та визначали час займання тканини ( $\tau_3$ ) або час початку звуглювання ( $\tau_{\text{по}}$ ), час залишкового горіння ( $\tau_{\text{зг}}$ ), час тління ( $\tau_{\text{тл}}$ ) та час повного прогорання ( $\tau_{\text{пп}}$ ). Площу загального і глибокого пошкодження тканин визначали за допомогою програмного забезпечення Cooling Tech v.2.0. Відносну площу пошкодження визначали у відсотках від загальної площі зразка, що знаходився в зоні дії вогню під час випробувань.

Основна захисна дія гелевого покриття – утворення силікатної суцільної плівки на волокнах ниток тканини, що частково охолоджує текстильний матеріал за рахунок протікання ендотермічних процесів під час теплового впливу, а також

обмежує доступ кисню до поверхні волокон при дії відкритого полум'я. Враховуючи, що покриття по волокнах тканини має товщину не більше 60 мкм і досить високу теплопровідність, не можна очікувати різкого підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів у разі використання в якості захисту виключно золю кремнійорганічної речовини. Тому видавалося доцільним розробити склади комплексних золів, які містять різні добавки, що володіють інгібуючою дією на процеси термоокислювальної деструкції у вуглецевому матеріалі волокна, а також гальмування реакції окиснення в газовій фазі. До таких речовин можна віднести антипірени. Для забезпечення комплексної дії добавок (охолодження, інгібування і формування додаткової захисної плівки) використовували різні фосфати амонію й натрію. Для досліджень використовували розведені розчини 5 %-ї концентрації діамоній гідрофосфату  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ДАГФ), лимоннокислого амонію  $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (ЛКА) та гексаметафосфату натрію  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  (ГМФ).

Зразки тканин, просочених комплексними золями, після сушіння були дуже жорсткими. З огляду на те, що тканини, просочені чистим золем ТЕОС і розчинами солей фосфатів окремо, не втрачають своєї еластичності, можна зробити припущення, що в комплексному золі відбувається часткове проникнення груп  $[\text{PO}_4]^{3-}$  в силосановий каркас гелю ТЕОС з утворенням силікофосфатного полімеру приблизної будови  $[\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_{5-n}(\text{PO}_4)_n]_m$ , який утворюється за схемою:



Згідно цієї схеми взаємодія діамоній гідрофосфату з поверхневими силанольними групами може «прошивати» силосанові ланцюги поперечними містковими групами  $\text{—O—}[\text{POOH}] \text{—O—}$ , що знижує еластичність покриття й ефективність дії діамоній гідрофосфату як антипірену. Тому для підвищення еластичності комплексний золь розбавляли водою у співвідношенні 1:1 та 1:2, а також спиртом у співвідношенні золь/спирт = 2:1.

Вивчено вплив типу фосфатовмісної добавки на вогнестійкість та площу пошкодження просочених текстильних матеріалів. Встановлено, що найбільш ефективним є використання діамоній гідрофосфату, наявність якого в гелях, розбавлених водою і спиртом у співвідношенні відповідно 1:2 і 2:1, забезпечує підвищення вогнестійкості тканин і значно знижує площу їх пошкодження.

Тканини, просочені розчинами антипірену 10 і 15 %-ї концентрації, не втрачали свого зовнішнього вигляду, зберігали м'якість і еластичність, а бінарне покриття було непомітним.

Принципово важливим є метод нанесення покриття. Введення до складу кремнійорганічного золю водних розчинів фосфатів у значній мірі позначалося на еластичності покриттів, що зумовлено утворенням силікофосфатних зв'язків. Тому було розглянуто кілька методів отримання покриттів з урахуванням роздільного використання золів  $\text{SiO}_2$  і антипіренів для запобігання передчасному утворенню силікофосфатних зв'язків. Досліджували вплив черговості нанесення

золю і розчину антипірену, а також способу їх нанесення (просоченням або розпиленням) на попередньо висушену або вологу поверхню першого шару покриття. Загальна схема одержання різних покриттів представлена на рис. 8.

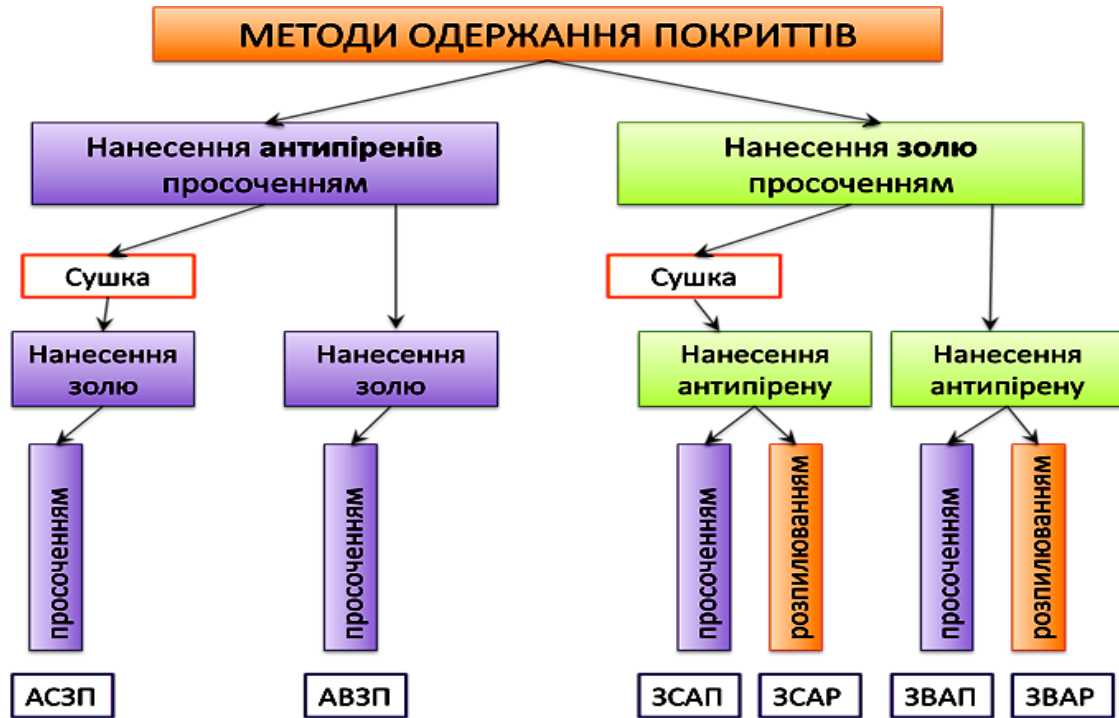


Рис. 8 – Методи нанесення покриттів та їх умовне позначення

Оброблені зразки досліджували на вогнестійкість (рис. 9). У випадку використання різних методів нанесення покриттів площа глибокого пошкодження тканини в 2–3 рази нижча, ніж у непросоченого зразка.

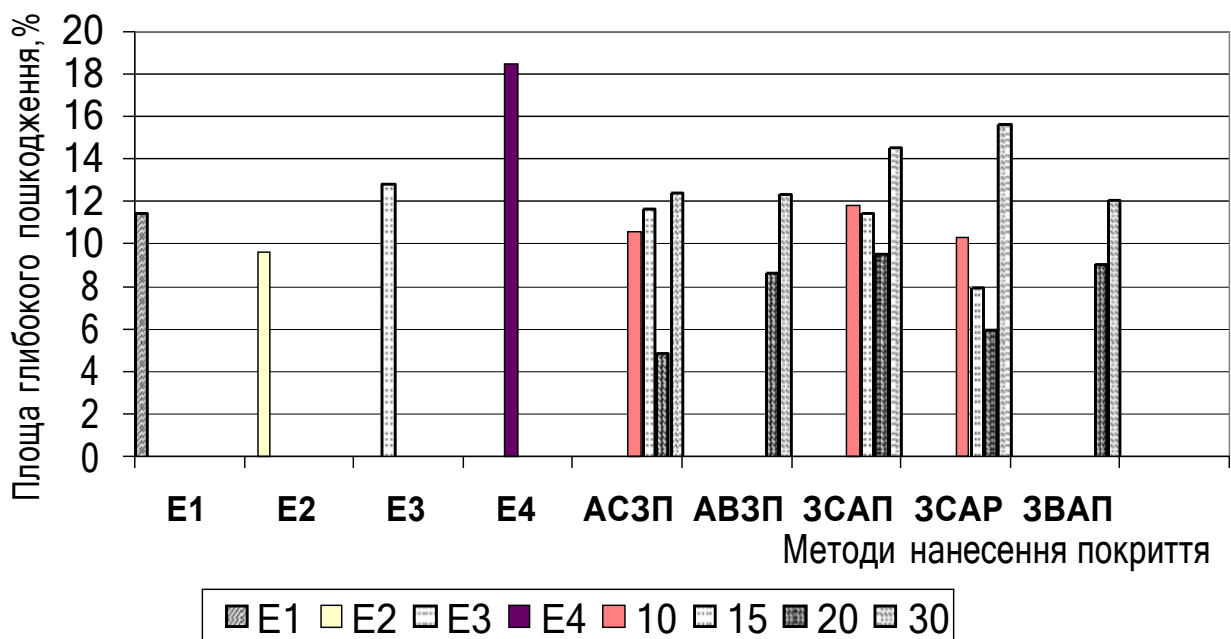


Рис. 9 – Вплив методу нанесення покриттів на площу глибокого термічного пошкодження зразків тканин:

Зразки просочені: E1 – золевим; E2 – 20 %-м розчином антипірену;

E3 – 30 %-м розчином антипірену; E4 – непросочений зразок

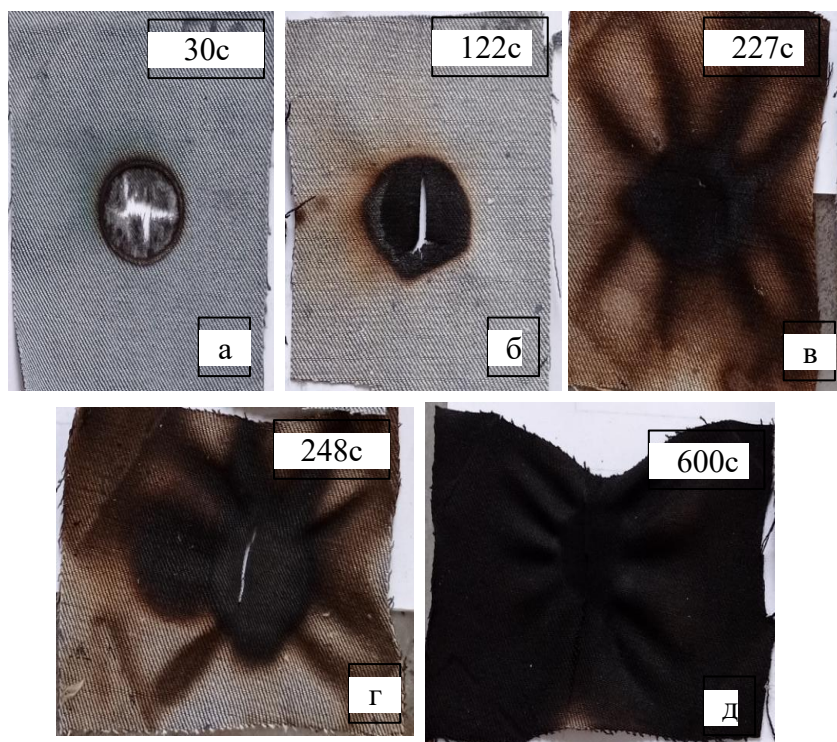


Найменша площа термічного пошкодження оброблених тканин спостерігається у разі використання методів АЗСП і ЗСАР. У разі використання 20 %-го розчину ДАГФ різниця найбільш яскраво проявляється, особливо у разі використання стадії сушіння нижнього шару покриття (АСЗП, ЗСАП, ЗСАР). Використання бінарного покриття демонструє синергетичний ефект від дії кремнійорганічного покриття (зразок Е1) і дії антипірену (зразки Е2 і Е3).

З огляду на те, що зразки тканин, оброблені за методом АСЗП, є більш жорсткими і менш еластичними, ніж зразки тканин, оброблені за методом ЗСАР, для подальших досліджень використовували нанесення 20 %-го розчину ДАГФ розпиленням на висушену поверхню гелевого покриття.

У роботі досліджено можливість використання кремнійорганічних речовин технічного рівня чистоти для одержання вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах. Незважаючи на достатній час гелеутворення золів, отриманих із технічних етилсилікатів, їх в'язкість значно вище, ніж у золю на основі тетраетоксисилану, тому товщина покриттів є дещо більшою. Було встановлено, що розбавлення золю водою у співвідношеннях: 1:1 та 1:2 (концентрація  $\text{SiO}_2$  в золі етилсилікату ЕТС-40 знижувалася при цьому з 30,4 % до 15,2 % та 10,1 % відповідно) добре позначається не тільки на еластичності покриттів, але й на підвищенні вогнестійкості оброблених зразків.

У разі розведення золю водою його плинність збільшується, густина зменшується, тому він легше просочує нитки тканини, завдяки цьому однорідність покриття за товщиною збільшується. Після вогневих випробувань зразки не втрачають еластичності навіть після дії полум'я упродовж 10 хвилин (рис. 10). На фото вказано час повного прогорання зразків під впливом кінетичного полум'я.



**Рис. 10 – Фото зразків бавовни Б1 після вогневих випробувань**

**а – непросочений зразок;**

**б – зразок, оброблений золем ЕТС-40, розчин 10 % ДГФ, розпилювання;**

**в – зразок, оброблений золем ЕТС-40, розчин 15 % ДАГФ, розпилювання;**

**г – зразок, оброблений золем ЕТС-40, розчин 20 % ДАГФ, просочування;**

**д – зразок, оброблений золем ЕТС-40, розбавленим водою у співвідношенні 1:2, 20 % ДАГФ, розпилювання**

На фото видно, що тканини практично не прогоряють: під час термообробки спостерігається поширення зуглювання, але без помітного руйнування просоченої тканини.

Таким чином, використання бінарного покриття на основі технічних етилсилікатів з антипіреном ДАГФ забезпечує зменшення термічного пошкодження тканини в 2–2,5 рази. Ефективність вогнезахисту залежить від багатьох факторів, а саме марки етилсилікату, режиму проведення реакції гідролізу і поліконденсації, ступеня розбавлення золю водою, концентрації та виду антипірену, методу нанесення розчину антипіренів. Тому є доцільним провести оптимізацію цих чинників для отримання складу комплексної композиції із заданими властивостями.

Досліджували залежність відносної площі термічного пошкодження  $S$  та часу повного прогоряння  $\tau_{\text{пн}}$  оброблених зразків бавовни від концентрації розчину ДАГФ і ступеня розбавлення золю ЕТС-40.

Матриця результатів експерименту, проведеного за центральним композиційним уніформ ротабельним планом другого порядку, має вигляд, представлений у табл. 2.

Таблиця 2

Матриця результатів проведеного експерименту

№ дослідю	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$c_{\text{SiO}_2}$ , %	10	10	30	30	5,9	34,1	20	20	20	20	20	20	20
$c_{\text{ДАГФ}}$ , %	5	20	5	20	12,5	12,5	1,9	23,1	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
$S$ , %	67,0	32,0	26,2	38,0	35,0	21,6	68,0	48,6	54,3	55,1	52,8	55,7	52,3
$\tau_{\text{пн}}$ , с	503	571	86	269	518	161	355	561	564	571	549	577	542

Отримані у результаті розрахунків і статистичної обробки даних із табл. 2 рівняння регресії у розмірному вигляді мають вигляд:

а) відносна площа глибокого термічного пошкодження зразків:

$$S = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{SiO}_2} + B_2 \cdot c_{\text{ДАГФ}} + B_{12} \cdot c_{\text{SiO}_2} \cdot c_{\text{ДАГФ}} + B_{11} \cdot c_{\text{SiO}_2}^2, \quad (4)$$

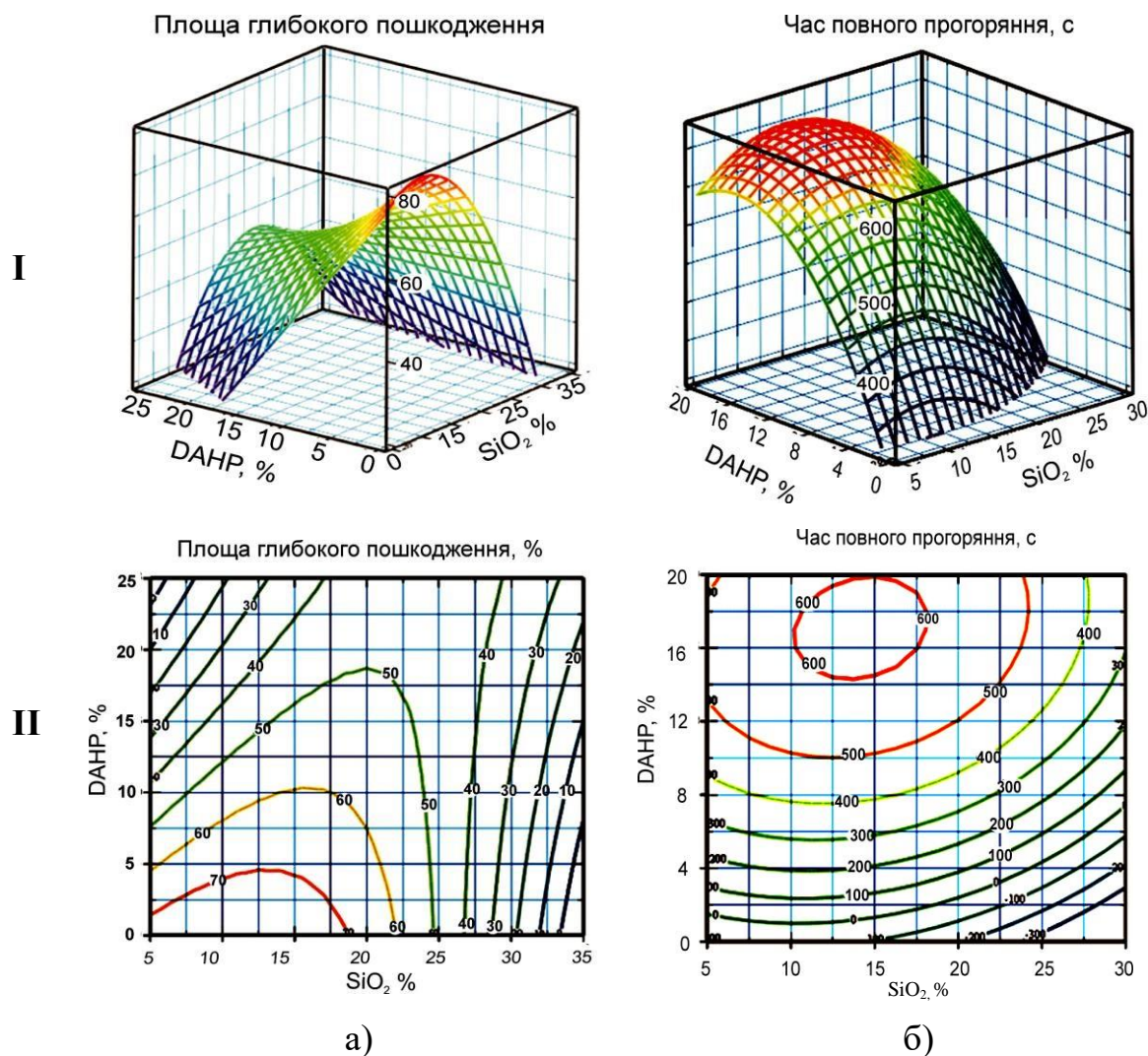
де  $B_0 = 61,597$  %;  $B_1 = 3,382$ ;  $B_2 = -4,001$ ;  $B_{12} = 0,156$  %<sup>-1</sup>;  $B_{11} = 0,156$  %<sup>-2</sup>;

б) час повного прогоряння:

$$\tau_{\text{пн}} = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{SiO}_2} + B_2 \cdot c_{\text{ДАГФ}} + B_{12} \cdot c_{\text{ДАГФ}} \cdot c_{\text{SiO}_2} + B_{11} \cdot c_{\text{SiO}_2}^2 + B_{22} \cdot c_{\text{ДАГФ}}^2, \quad (5)$$

де  $B_0 = -177,90$  с,  $B_1 = 33,49$  с·%<sup>-1</sup>,  $B_2 = 64,31$  с·%<sup>-1</sup>,  $B_{12} = 0,56$  с·%<sup>-2</sup>,  $B_{11} = -1,50$  с·%<sup>-2</sup>,  $B_{22} = -2,07$  с·%<sup>-2</sup>.

На рис. 11 відображено графіки залежностей функцій відгуку від концентрації  $\text{SiO}_2$ , %, і концентрації ДАГФ, %, у просторовому та контурному вигляді.



**Рис. 11 – Графік залежності функції відгуку від концентрації SiO<sub>2</sub>, % і концентрації ДАГФ, %: I – просторовий вигляд; II – контурний вигляд; а) площа глибокого термічного пошкодження оброблених зразків тканини; б) час повного прогорання оброблених зразків**

Дані графіки ілюструють, що для отримання ефективного бінарного вогнезахисного покриття на основі технічних етилсилікатів з антипіреном ДАГФ необхідно обирати концентрації компонентів:  $c_{\text{SiO}_2, \text{min}} \approx 14\%$ ,  $c_{\text{ДАГФ, min}} \approx 17\%$ .

Досліджували залежність вогнезахисної дії покриттів, отриманих на основі «етилсилікат – комплексний антипірен» залежно від концентрації ДАГФ  $c_{\text{ДАГФ}}$  та концентрації карбаміду (сечовини)  $c_{\text{карб}}$  у захисній композиції. Матриця результатів експерименту, проведеного за центральним композиційним уніформ ротабельним планом другого порядку, має вигляд, в якому цільовими функціями є відносні площа глибокого пошкодження  $S_{\text{deep}}$ , % та час повного прогорання  $\tau_{\text{пн}}$ , с (табл. 3).

Таблица 3

Матриця результатів проведеного експерименту

№ дослідю	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$c_{\text{карб}}$ , %	0,05	0,25	0,05	0,25	0,15	0,15	0,01	0,29	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
$c_{\text{ДАГФ}}$ , %	0,1	0,1	0,5	0,5	0,02	0,58	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
$S_{\text{deep}}$ , %	21,9	66,3	15,4	16,7	55,1	13,7	11,8	39,7	26,9	28,0	24,7	28,9	23,9
$\tau_{\text{пн}}$ , с	387	141	122	401	156	178	316	400	678	680	673	682	671



Отримані у результаті розрахунків і статистичної обробки даних із табл. 3, рівняння регресії у розмірному вигляді мають вигляд:

а) відносна площа глибокого термічного пошкодження зразків:

$$S_{\text{deep}} = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{DAPH}} + B_2 \cdot c_{\text{карб}} + B_{12} \cdot c_{\text{DAPH}} \cdot c_{\text{карб}} + B_{11} \cdot c_{\text{DAPH}}^2, \quad (6)$$

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

б) час повного прогорання.

$$\tau_{\text{пп}} = B_0 + B_1 \cdot c_{\text{DAPH}} + B_2 \cdot c_{\text{карб}} + B_{12} \cdot c_{\text{DAPH}} \cdot c_{\text{карб}} + B_{11} \cdot c_{\text{DAPH}}^2 + B_{22} \cdot c_{\text{карб}}^2, \quad (7)$$

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

На рис. 12 подано графіки залежностей функції відгуку від концентрації карбаміду та діамоній гідрофосфату в просторовому та контурному вигляді.

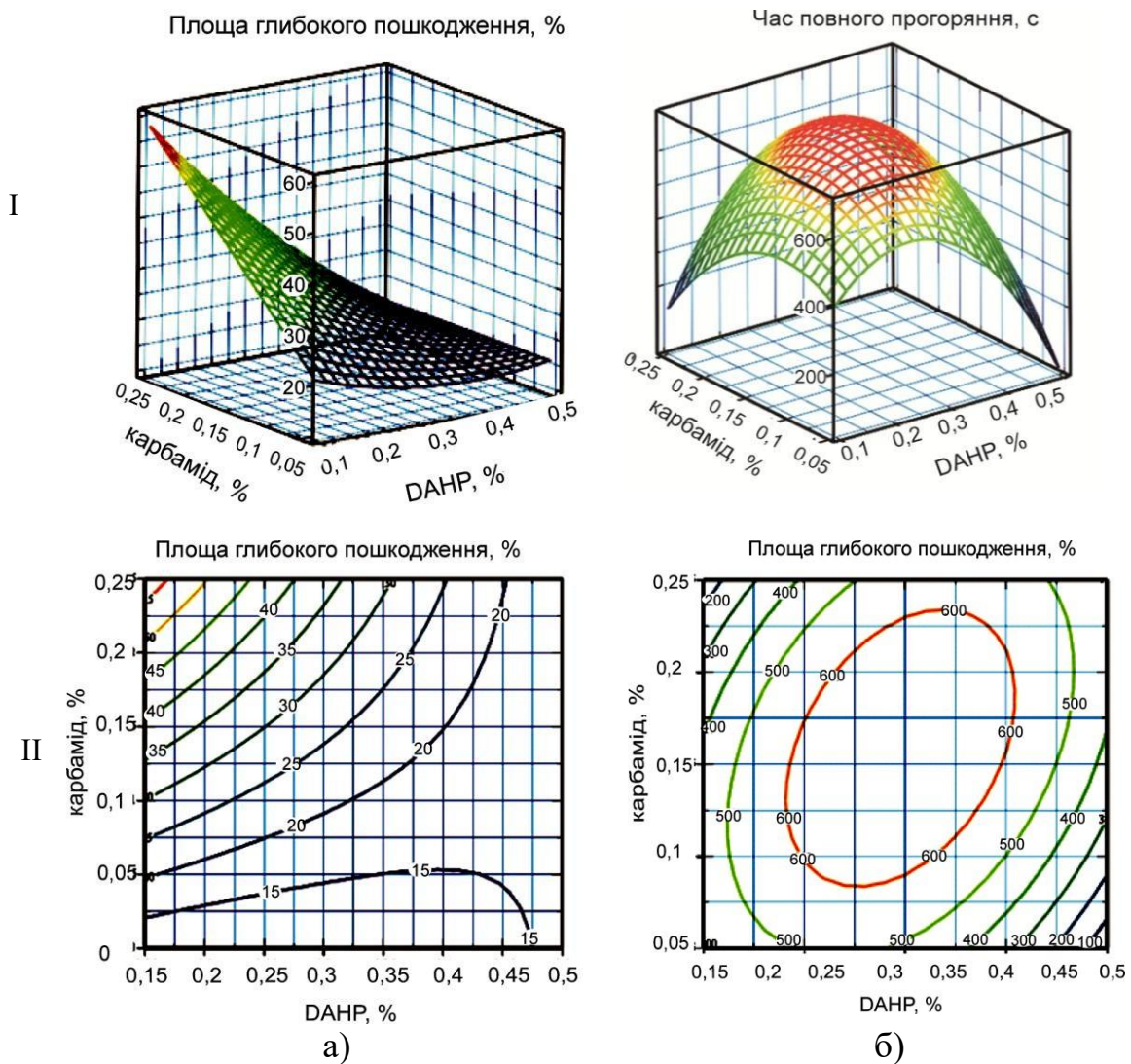


Рис. 11 – Графік залежності функції відгуку від концентрації карбаміду, %, і концентрації ДАГФ, %: I – просторовий вигляд; II – контурний вигляд;  
а) площа глибокого термічного пошкодження оброблених зразків тканини;  
б) час повного прогорання оброблених зразків



Дані графіки ілюструють, що для отримання ефективного бінарного вогнезахисного покриття на основі технічних етилсилікатів з комбінованим антипіреном ДАГФ + карбамід необхідно обирати концентрації антипіренів:

$c_{\text{ДАГФ.макс}} \approx 0,3\%$ ,  $c_{\text{карб.макс}} \approx 0,16\%$ . Цей результат впливає із розв'язування системи рівнянь:

$$\frac{\partial \tau_{\text{пп}}}{\partial c_{\text{ДАГФ}}} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial \tau_{\text{пп}}}{\partial c_{\text{карб}}} = 0,$$

побудованої на залежності (7).

Проте за такого співвідношення антипіренів у складі покриття спостерігалися значні зміни зовнішнього вигляду тканини і неможливість отримання стійких покриттів. Тому було зроблено висновок про недоцільність подальшого використання карбаміду як добавки комплексної антипіренової композиції, незважаючи на достатньо високий час зберігання цілісності просоченої тканини під дією полум'я (200–500 С).

У четвертому розділі «Створення математичної моделі вогнезахисної дії гелевого покриття по целюлозних волокнах» розглянуто фізико-хімічні процеси, що відбуваються під впливом нагрівання в шарі кремнеземистого гелевого покриття та в целюлозному волокні. На підставі фізичної моделі процесів тепло- і масообміну побудовано математичну модель вогнезахисної дії гелевого покриття по целюлозних волокнах.

Просторова схема задачі прогрівання волокна, захищеного шаром гелевого покриття, подана на рис. 12. Гелеве покриття розглядається як пористе середовище, основу якого складає тверда фаза силосанового каркаса  $\text{SiO}_2$ . На початковій стадії вільний об'єм пор силосанового каркаса частково заповнений компонентами вихідного золю, до яких відносяться: вільна вода (індекс «w»), зв'язана вода (індекс «fw»), залишки розчинника етанолу (індекс «e»). У волокні текстильного матеріалу виділяємо дві складові: вуглець (індекс «C»), що залишається у разі повного піролізу целюлозовмісного волокна, й елементи, що під час нагрівання стають газоподібними продуктами піролізу (індекс «p»).

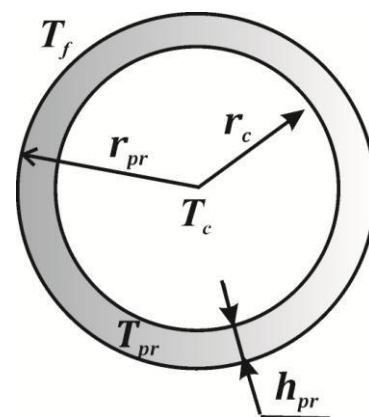


Рис. 12 – Схема волокна, захищеного шаром гелевого покриття

Під час нагрівання в гелевому покритті спочатку переходять у газовий стан залишки органічного розчинника (етанолу), що знаходиться у міжглобульному просторі та порах покриття. За досягнення температури близько 100 °С із покриття випаровується вільна вода, а у разі досягнення температури близько 120–150 °С із покриття видаляється вже зв'язана вода. Процеси випаровування охолоджують гелеве покриття, що уповільнює прогрівання і подальше розкладання матеріалу волокна. Виходячи із термограм кремнеземистих гелів (дивись рис. 3), видно, що у разі досягнення температури близько 400 °С у покритті починаються екзотермічні процеси реструктуризації силосанового каркаса з утворенням інертного матеріалу

(пов'язані з ним величини позначимо індексом «*in*») і паралельним виділенням додаткової кількості водяної пари й етанолу. Целюлозне волокно прогрівається під шаром гелевого покриття за рахунок теплопровідності та за досягнення критичної температури піролізу (для целюлозовмісних матеріалів приблизно 200–250 °С) починають протікати процеси розкладання з утворенням вуглецевого залишку і газоподібних продуктів піролізу.

Поява додаткової кількості газів всередині системи, внаслідок протікання реакцій газоутворення під впливом нагрівання, призводить до суттєвого зростання тиску в порожнинах волокна та захисного покриття. Це, відповідно до законів гідродинаміки, викликає конвекційний переніс газів назовні, так що вони: 1) не встигають взаємодіяти всередині системи; 2) не дозволяють кисню повітря ззовні потрапити до системи, що унеможлиблює процеси окиснення продуктів піролізу і вуглецевого залишку всередині системи. Проникнення кисню ззовні, що має виключно дифузійний характер, стає можливим тільки після завершення внутрішнього газоутворення. Викладені обставини дозволяють при моделюванні процесів масообміну не враховувати гомогенні реакції у газовій фазі між газовими компонентами, що уходять із системи, а також враховувати не всі газові компоненти, якщо компоненти, що залишилися в описі, забезпечують конвекційний потік із системи.

На підставі фізичної моделі створено математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини.

Зміну маси конденсованих складових захисного гелевого покриття під час нагрівання описуємо рівняннями:

$$\frac{dm_i}{d\tau} = -R_i(T, m_i); \quad R_i(T, m_i) = k_i m_i \exp\left(\frac{T - T_{i,cr}}{\Delta T_i}\right) \quad (8)$$

де  $i = e, w, fw, si, in$ ;

$R_i$  – швидкості зміни маси  $i$ -ї компоненти;

$k_i$  – характерний зворотний час відповідного перетворення,  $s^{-1}$ ;

$T_{i,cr}$  – характерне (критичне) значення температури, суттєва відмінність від якого призводить до прояву експоненційного характеру залежності;

$\Delta T_i$  – ширина перехідної області температур, К.

Швидкості появи маси парів води  $m_{w, si-in}$  і етанолу  $m_{e, si-in}$  у процесі реструктуризації твердої складової покриття дорівнюють:

$$\frac{dm_{w, si-in}}{d\tau} = k_{w, si-in} \cdot k_{si-in}^{gas} \cdot R_{si, pr, si}(T, m_{si}), \quad (9)$$

$$\frac{dm_{e, si-in}}{d\tau} = k_{e, si-in} \cdot k_{si-in}^{gas} \cdot R_{si, pr, si}(T, m_{si}), \quad (10)$$

де  $k_{si-in}^{gas}$  – частка гелевого покриття, яка під час реструктуризації переходить у газоподібний стан;

$k_{w, si-in}$  і  $k_{e, si-in}$  – частки маси води й етанолу в газовій складовій, що виділяється у процесі реструктуризації. Ці складові є домінуючими, внаслідок чого можна вважати, що  $k_{w, si-in} + k_{e, si-in} = 1$ .

Швидкість зміни маси конденсованих складових волокна описуємо двома рівняннями, а саме зміною маси складових  $m_p$ , які в ході піролізу переходять у газоподібні продукти  $CO_2$ ,  $CH_4$ , і зміною маси вуглецевого залишку  $m_c$ , що залишається після виносу газоподібних продуктів розкладання і вступає у реакцію окиснення за умови надходження кисню із навколишнього середовища через шар пористого покриття за рахунок дифузії:

$$\frac{dm_p}{d\tau} = -R_p(T, m_p), \quad \frac{dm_c}{d\tau} = -R_c(T, \varphi_c^c, F_c). \quad (11)$$

Швидкості генерації маси окремих піролізних газів будуть становити фіксовані частки від загальної швидкості піролізу, тобто

$$\frac{dm_{CO_2p}}{d\tau} = k_{CO_2p} \cdot R_p(T_c, m_p), \quad \frac{dm_{CH_4p}}{d\tau} = k_{CH_4p} \cdot R_p(T_c, m_p), \quad (12)$$

де  $k_{CO_2p}$  і  $k_{CH_4p}$  – безрозмірні коефіцієнти, що відображають масові частки продуктів піролізу ( $k_{CO_2p} + k_{CH_4p} \leq 1$ ).

Щільність потоку  $i$ -ї газової компоненти між волокном і покриттям визначаємо за формулою:

$$j_{c-pr}^i(\varphi) = j_{c-pr}^{conv}(\varphi) + j_{c-pr}^{diff}(\varphi), \quad (13)$$

де  $i$  – компоненти  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $N_2$ ;

$j_{c-pr}^{conv}(\varphi_i)$  – конвекційна складова щільності потоку  $i$ -ї газової компоненти,

зумовлена різницею тисків  $i$ -ї компоненти в матеріалі волокна і покриття;

$j_{c-pr}^{diff}(\varphi_i)$  – дифузійна складова щільності потоку  $i$ -ї газової компоненти,

зумовлена різницею концентрацій  $i$ -ї компоненти в матеріалі волокна і покриття.

Тоді рівняння, що описують динаміку газових компонент в об'ємі волокна, можна представити як суму швидкості витрачання або утворення  $i$ -ї компоненти під час протікання реакції окиснення і масопереносу між волокном та покриттям внаслідок конвекції й молекулярної дифузії. Наприклад, швидкість зміни концентрації  $CO_2$  в об'ємі волокна зумовлена протіканням процесів піролізу целюлозовмісного матеріалу волокна, гетерогенного окиснення вуглецевого залишку і конвекційного унесення з волокна та має вигляд:

$$V_{cav}^c \frac{d\varphi_{CO_2}^c}{d\tau} = \beta_{CO_2}^c \frac{R_c(T, \varphi_c^c, F_c)}{\mu_c} + k_{CO_2p} \frac{R_p(T_c, m_p)}{\mu_{CO_2}} - j_{c-pr}(\varphi_{CO_2}) F_{c,cav}, \quad (14)$$

де  $V_{cav}^c$  – об'єм порожнин у волокні,  $m^3$ ;

$\beta_{CO_2}^c$  – стехіометричний коефіцієнт реакції окиснення вуглецю киснем;

$\mu_i$  – молярні маси відповідних компонентів ( $i = C, CO_2$ );

$F_{c,cav}$  – загальна площа перерізів порожнин на поверхні волокна.

Енергетичний баланс у волокні враховує витрачання енергії на протікання процесу піролізу вихідного матеріалу волокна і унесення певної частки теплоти конвекційним потоком піролізних газів, виділення енергії внаслідок протікання

реакції окиснення вуглецевого залишку волокна, а також теплові потоки теплопровідністю між захисним покриттям і волокном. Тоді зміна температури волокна під час нагрівання описується рівнянням:

$$\begin{aligned} (m_{c,c} + m_{p,p}) \frac{dT_c}{d\tau} = R(T_c, m_p) \cdot \left[ \Delta H_p - c_p^{gas} (T_c - T_0) \right] + \\ + \beta_{CO_2}^c \frac{R(T_c, \varphi_c^c, F)}{\mu_c} \left[ \Delta H_{CO_2} - \left( c_{CO_2} + \frac{\mu_{O_2}}{\mu_{CO_2}} c_{O_2} \right) (T_c - T_0) \right] + \\ + q_{c-pr}(T_c, T_{pr}) \cdot F_c, \end{aligned} \quad (15)$$

де  $F_c = 2\pi r_c L$  – площа поверхні волокна, м<sup>2</sup>;

$\Delta H_p$  – питома теплота піролізу волокна, взята за температури  $T_c$ , в розрахунку на кілограм продуктів піролізу, Дж·кг<sup>-1</sup>;

$c_p^{gas} = k_{CH_4,p} \cdot c_{CH_4} + k_{CO_2,p} \cdot c_{CO_2}$  – ізобарна питома масова теплоємність газоподібних продуктів піролізу;

$c_{CH_4}, c_{CO_2}, c_{O_2}$  – відповідно ізобарні питомі масові теплоємності  $CH_4, CO_2$  і  $O_2$ , Дж·К<sup>-1</sup>·кг<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{CO_2}$  – питомий тепловий ефект реакції окислення вуглецю, взятий за температури  $T_c$ , у розрахунку на кілограм  $CO_2$ , що утворився, Дж·кг<sup>-1</sup>;

$\mu_i$  – молярні маси відповідних компонентів ( $i = C, CO_2, O_2$ ).

Останній доданок визначає тепловий потік від захисного шару покриття до волокна за рахунок теплопровідності й описується рівнянням:

$$q_{c-pr}(T_c, T_{pr}) = \lambda_{pr} \frac{T_{pr} - T_c}{h_{pr}}, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (16)$$

де  $\lambda_{pr}$  – коефіцієнт теплопровідності матеріалу захисного покриття;

$T_c$  – середньооб'ємне значення температури волокна.

Рівняння енергетичного балансу в захисному покритті задає зміни температури під час нагрівання:

$$\begin{aligned} \left( \sum_i m_{i,i} \right) \frac{dT_{pr}}{d\tau} = \sum_i R(T_{pr}, m_i) \cdot \left[ \Delta H_i - c_i (T_{pr} - T_0) \right] + \\ + R(T_{pr}, m_e) \cdot \left[ \Delta H_{si-in} - k_{si-in}^{gas} \cdot c_{si-in}^{gas} (T_{pr} - T_0) \right] - \\ - q_{c-pr}(T_c, T_{pr}) \cdot F_c + q_{pr-f}(T_{pr}, T_f) \cdot F_{pr}, \end{aligned} \quad (17)$$

де  $F_{pr}$  – площа контакту між захисним покриттям і зовнішнім середовищем, м<sup>2</sup>;

$\Delta H_i$  – питома масова теплота газифікації (випаровування)  $i$ -ї компоненти із захисного покриття, взята за температури  $T_{pr}$ , Дж·кг<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{si-in}$  – питома теплота реструктуризації твердої складової покриття, взята за температури  $T_{pr}$ , в розрахунку на кілограм реструктурованого силікоксанового каркаса, Дж·кг<sup>-1</sup>;

$c_i$  – ізобарна питома масова теплоємність  $i$ -ї компоненти, Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;

$c_{si-in}^{gas} = k_{w,si-in} c_{sw} + k_{e,si-in} c_{se}$  – ізобарна питома масова теплоємність газоподібних продуктів реструктуризації каркаса, Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;

$c_{sw}, c_{se}$  – ізобарна питома масова теплоємність газоподібних продуктів сушіння (пари води й етанолу), Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Перша складова в рівнянні (17) визначає тепловий ефект випаровування й унесення із гелевого покриття етилового спирту, вільної і зв'язаної води; другий доданок враховує тепловий ефект процесу реструктуризації твердого силосанового каркаса покриття. Наступний доданок визначає тепловий потік від захисного шару покриття до волокна за рахунок теплопровідності (рівняння 16). Остання складова формули (17) відображає потік теплоти від зовнішнього середовища до захисного покриття. Щільність цього потоку дорівнює:

$$q_{pr-f}(T_{pr}, T_f) = \frac{T_f - T_{pr}}{\frac{h_{pr}}{2\lambda_{pr}} + \frac{1}{\alpha}}, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (18)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі від зовнішнього середовища до поверхні захисного покриття.

Як вже було сказано, проникнення кисню ззовні до поверхні волокна через шар захисного покриття має виключно дифузійний характер і стає можливим тільки після завершення внутрішнього газоутворення. Таким чином, до завершення процесів газоутворення (видалення етанолу, випаровування вільної води і зв'язаної води, піролізу органічної маси волокна, газоутворення, що пов'язане з процесом реструктуризації твердого каркаса) врахування газової підсистеми даної моделі є необов'язковим. Формально це означає, що зазначену стадію процесу (до закінчення реструктуризації твердого каркаса) можна описувати без урахування рівнянь газової фази. Крім того, утворення надлишку CO<sub>2</sub> під час горіння вуглецевого залишку значно придушує потрапляння нових порцій кисню всередину системи, що суттєво ускладнює процес окислення захищеного волокна у порівнянні із незахищеним. Це означає, що при описі гетерогенного горіння вуглецевого залишку волокна врахування газових продуктів горіння стає обов'язковим. Після закінчення піролізу треба використовувати рівняння балансу маси вуглецевого залишку, рівняння балансу основних газових компонент: кисню, діоксиду вуглецю, азоту, а також рівняння енергетичного балансу.

Відповідно до розробленої математичної моделі проведено комп'ютерне моделювання нагрівання одиночного волокна текстильного матеріалу, захищеного гелевим покриттям. Воно описує часовий інтервал від початку нагрівання до моменту можливого загоряння вуглецевого залишку волокна. При моделюванні використовували залежність температури середовища від часу у вигляді рівняння:

$$t_f(\tau) = t_{f,max} - (t_{f,max} - t_{f,0}) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_f}\right), \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (19)$$

де  $t_{f,max}, t_{f,0}$  – відповідно максимальне і початкове значення температури середовища, °C;

$\tau_f$  – характерний час зміни температури середовища.

На рис. 13 представлено динаміку змін параметрів системи «волокно – гелеве покриття» під час нагрівання. У розрахунках прийнято діаметр целюлозного волокна 60 мкм, товщина гелевого покриття – 5 мкм.

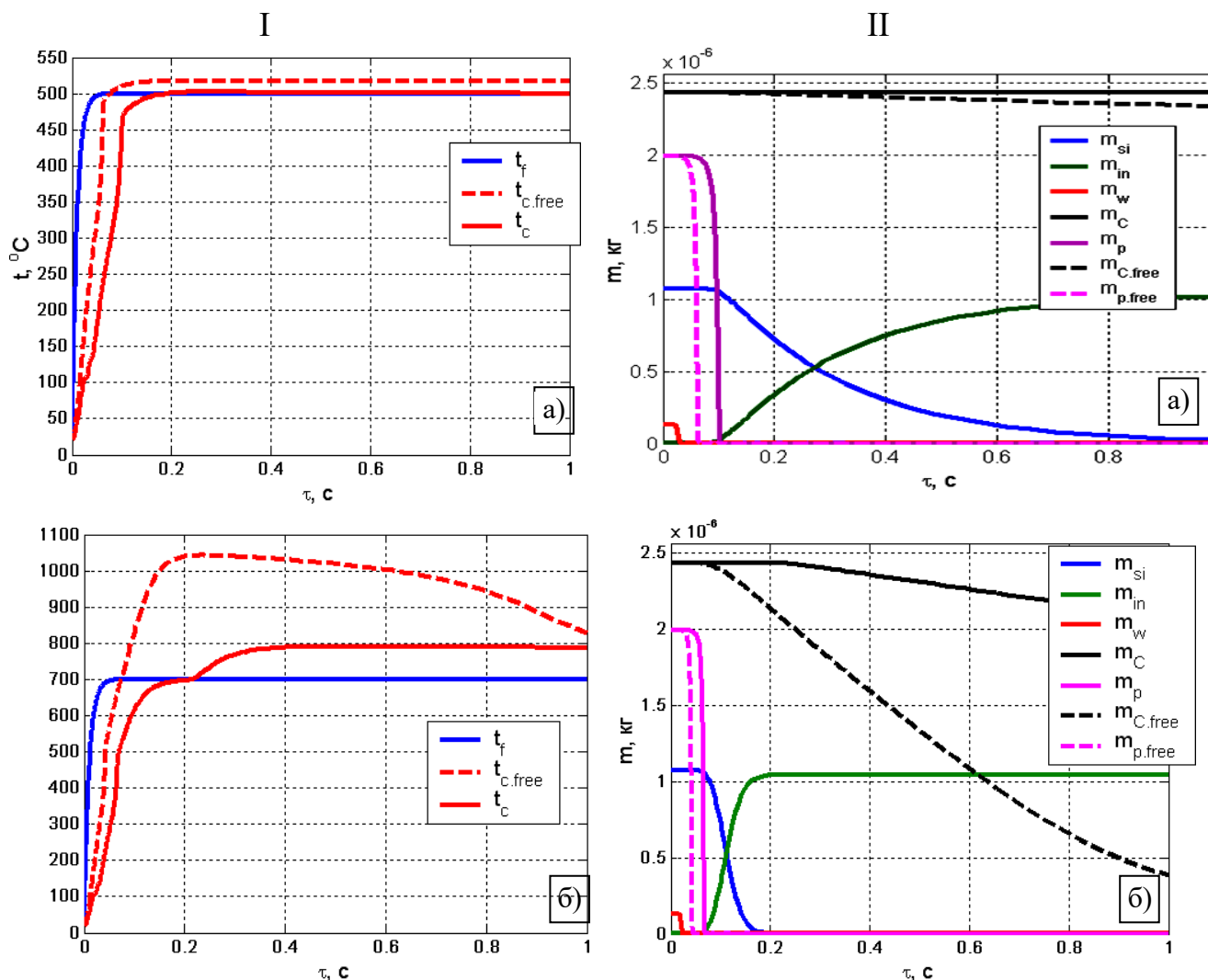


Рис. 13 – Графіки динаміки змін параметрів системи «волокно – гелеве покриття» під час нагрівання за константи часу  $\tau_f = 1 \cdot 10^{-2}$  с:

I – зміна температури зовнішнього середовища, незахищеного волокна і волокна із гелевим покриттям; II – зміна мас конденсованих компонент системи;

а) температура зовнішнього середовища 500 °C;

б) температура зовнішнього середовища 700 °C

За температури зовнішнього середовища 500 °C відбувається нагрівання волокна за рахунок теплопровідності (рис. 13, а). У процесі нагрівання незахищеного волокна його температура дещо перевищує температуру навколишнього середовища, але швидкість втрати маси піролізної частини волокна і вуглецевого залишку є незначними (значно меншими, ніж за температури середовища 700 °C). Крім того, температура волокна не досягає 600 °C, отже це вказує, що протікають екзотермічні реакції горіння целюлозного волокна в гетерогенному режимі.

За температури середовища 500 °C швидкість прогрівання захищеного волокна понад 2 рази менша, ніж для незахищеного волокна. Крім того, температура захищеного волокна не перевищує температуру навколишнього середовища, а маса

карбонового залишку не змінюється, тобто не відбуваються екзотермічні процеси горіння, що зумовлено відсутністю контакту вуглецевого залишку целюлозовмісного волокна з киснем навколишнього середовища. Отже гелеве покриття не тільки охолоджує матеріал, що захищається, за рахунок протікання ендотермічних процесів випаровування і розкладання, але і створює захисний ізолюючий шар.

За температури середовища 700 °С незахищене волокно швидко прогривається з інтенсивною втратою маси конденсованих складових (рис. 13, б). Спочатку зменшується піролізна частина волокна, а потім починає інтенсивно зменшуватися маса вуглецевого залишку. Враховуючи, що температура незахищеного волокна починає перевищувати температуру середовища, що зумовлено протіканням екзотермічних процесів, можна дійти висновку, що відбувається горіння волокна. Температура досягає значень більше 1000 °С, що є характерною ознакою гомогенного полуменевого горіння й обумовлено вільним доступом кисню із навколишнього середовища до поверхні волокна і вільним надходженням до зони горіння газоподібних продуктів піролізу. Захищене гелевим покриттям волокно прогривається значно повільніше, що зумовлено протіканням ендотермічних процесів у захисному шарі. Крім того, температура захищеного волокна починає перевищувати температуру навколишнього середовища пізніше, ніж у незахищеного волокна, швидкість зменшення маси вуглецевого залишку є значно меншою, отже екзотермічні процеси окиснення вуглецевого залишку під час нагрівання протікають повільно за рахунок ускладненої дифузії кисню через шар гелевого покриття. Модель дозволяє відстежувати кількість газів, що виділяються у процесі нагрівання захищеного волокна. Виділення газів в захисному покритті перешкоджає виникненню горіння вуглецевого залишку волокна. У цей момент захищене волокно досягає температури 690 °С. Незахищене волокно досягне цієї температури вдвічі швидше.

За умови збільшення товщини гелевого шару з 5 мкм до 10 мкм вогнезахисна дія покриття збільшується: швидкість прогрівання захищеного волокна зменшується в 1,3 рази, втрата маси карбонового залишку уповільнюється, час початку втрати маси (час виникнення горіння) збільшується у 1,5 рази, а час повної газифікації збільшується у 2 рази. Основними причинами зазначених змін є зростання маси та теплоємності системи.

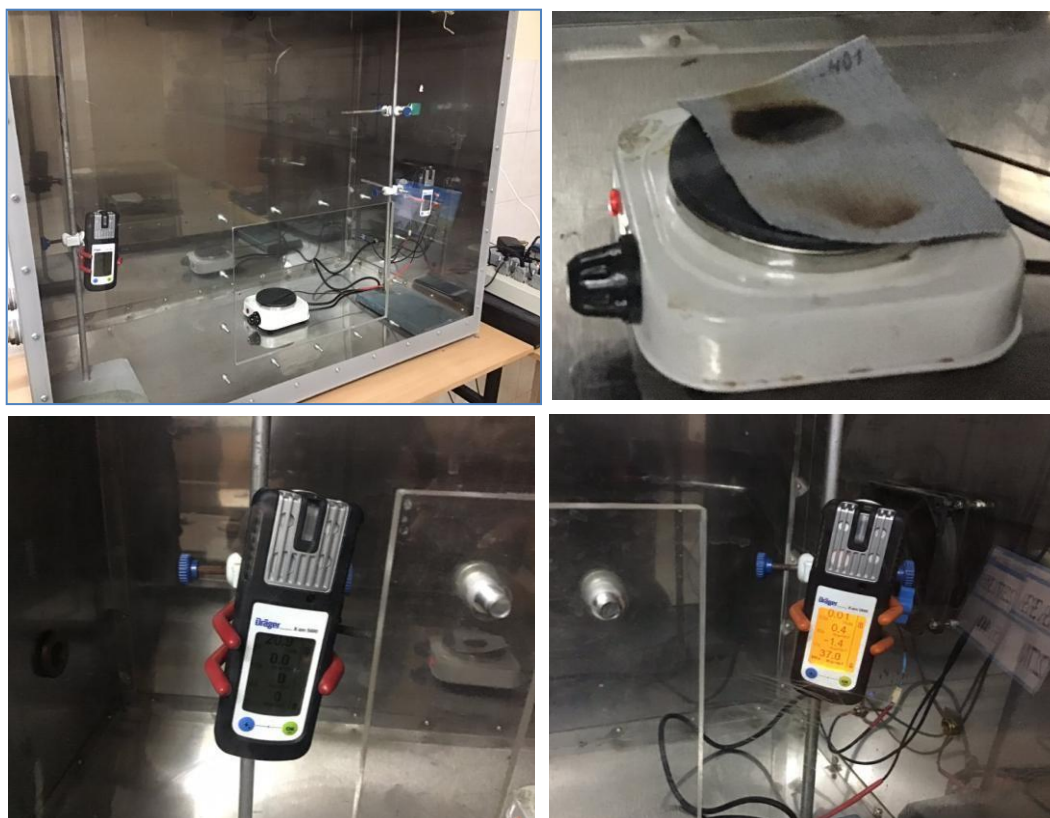
Створене програмне забезпечення може застосовуватися в якості інструмента для одержання прогнозних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи з рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу та товщини гелевого покриття (кратність просочення).

**У п'ятому розділі «Дослідження димоутворення під час термодеструкції оброблених текстильних матеріалів та теоретичне обґрунтування формування захисних покриттів» розглянуто взаємозв'язок ефективності вогнезахисту текстильних матеріалів з характеристиками термоокислювальної деструкції тканини (динамікою газоутворення, швидкістю процесу окиснення вуглецевого залишку, кількістю теплоти, що виділяється під час нагрівання). Аналіз динаміки розвитку пожежі в огороженні свідчить, що текстильні матеріали є небезпечними на ранній стадії розвитку, насамперед через утворення токсичних газоподібних продуктів термоокислювального розкладання і горіння, а також через високу димоутворювальну здатність. Найбільше значення у процесі димоутворення має механізм реакцій термоокислювального розкладання**



матеріалу, тому можливість регулювання цього процесу дає можливість розробляти матеріали зі зниженим димоутворенням. Для обґрунтування вибору та оптимальних умов застосування засобу вогнезахисту тканин необхідно встановити основні загальні закономірності взаємодії розроблених покриттів із матеріалом тканини. Для цього, насамперед, необхідно дослідити, як комплексні покриття впливають на механізм і кінетику термоокислювальної деструкції текстильного матеріалу.

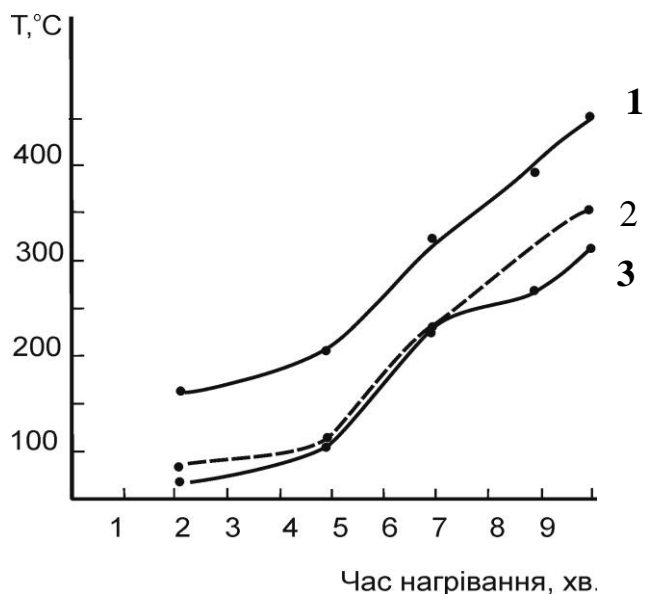
Досліджували процеси газоутворення під час термодеструкції зразків текстильних матеріалів на лабораторній установці, що складається з робочої камери, в якій було встановлено електричну плитку з термопарою (рис. 14). У верхній частині камери знаходяться датчики для визначення концентрації диму і летких компонентів розкладання зразків. Для усереднення газового середовища на бічній панелі камери передбачений вентилятор. Робота датчиків фіксується за допомогою спеціальної програми ITMLab. Температуру поверхні зразка матеріалу вимірювали лазерним пірметром Non-contact High Temperature Infrared thermometer НТ-6889. У камері закріплені газоаналізатори Dräger 5000 і Dräger 5600, призначені для визначення концентрації в газовому середовищі  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}$ .



**Рис. 14 – Лабораторна установка для визначення димо- та газоутворення під час нагрівання текстильних матеріалів**

Досліджували непросочені зразки бавовни і зразки, оброблені комплексним покриттям на основі золю ЕТС-32 і розчинів діамоній гідрофосфату 15 і 20 %-ї концентрації. На рис. 15 і 16 наведено криві зміни температури зразків, які нагріваються на електроплитці з швидкістю підйому температури  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв.}^{-1}$ , а також динаміку газовиділення.





**Рис. 15 – Зміна температури зразків бавовни Б2 під час випробувань:**

- 1 – непросочений зразок;  
2 – зразок, просочений золев ЕТС-32 з 15 %-м ДАГФ;  
3 – зразок, просочений золев ЕТС-32 з 20 %-м ДАГФ**

Температурні криві мають подібну форму, що говорить про те, що зразки нагріваються приблизно з однією швидкістю (рис. 15), однак абсолютні значення температури нагрівання зразків відрізняються і залежать від концентрації розчину ДАГФ, нанесеного на просочені золев зразки: у разі збільшення концентрації розчину ДАГФ до 20 % температура знижується приблизно на 150 °C, у порівнянні з непросоченим зразком, і на 50 °C, у порівнянні зі зразком, просоченим 15 %-м розчином ДАГФ. За температур зразків вище 200 °C спостерігається початок виділення оксиду вуглецю.

При цьому непросочений зразок виділяє СО майже в 2 рази більше, ніж просочені зразки. За більш високих температур (> 250–300 °C) спостерігається уповільнення виділення СО у просочених зразках, особливо у випадку застосування просочення 20 %-м розчином ДАГФ. Активне виділення аміаку (рис. 16, б) із просочених зразків пояснюється використанням в якості антипірену компонента  $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ , який легко розкладається, виділяючи аміак з ендотермічним ефектом, що узгоджується з результатами вимірювання температури зразків. Додатковий внесок у концентрацію аміаку робить розкладання синтетичного поліестерового волокна тканини, що містить аміногрупи у структурі полімеру. З огляду на те, що волокна тканини захищені покриттям, виділення аміногруп зі структури тканини є ускладненим і тим слабкішим, чим надійніше захищено волокно (рис. 16, б, крива 3).

У ході проведення випробувань (нагрівання до 400 °C протягом 10 хв.) непросочені зразки згоряли повністю, з високим «видимим» задимленням робочої камери установки. Густина задимлення під час випробування непросоченого зразка склала 5,4 г/м<sup>3</sup>. У разі введення ДАГФ у вигляді 15 %-го розчину густина задимлення знижувалася до 2,2 г/м<sup>3</sup>, за підвищення концентрації розчину ДАГФ до 20 % густина задимлення знижувалася до 1,7 г/м<sup>3</sup>.

Зразки, просочені золев етилсилікату ЕТС-32 з нанесенням розчину ДАГФ методом розпилення, під час нагрівання до 400 °C обвуглювалися, проте не втрачали еластичності й навіть характеризувалися залишковою міцністю.

Вивчення структури просочених зразків після випробувань показало, що структура зразків не зруйнована, щільна. Тканини на дотик є м'якими, легко згинаються, покриття не обтрушується. Розшарування покриттів не спостерігається. Під мікроскопом видно однорідну структуру зразка з добавкою 20 %-го ДАГФ.

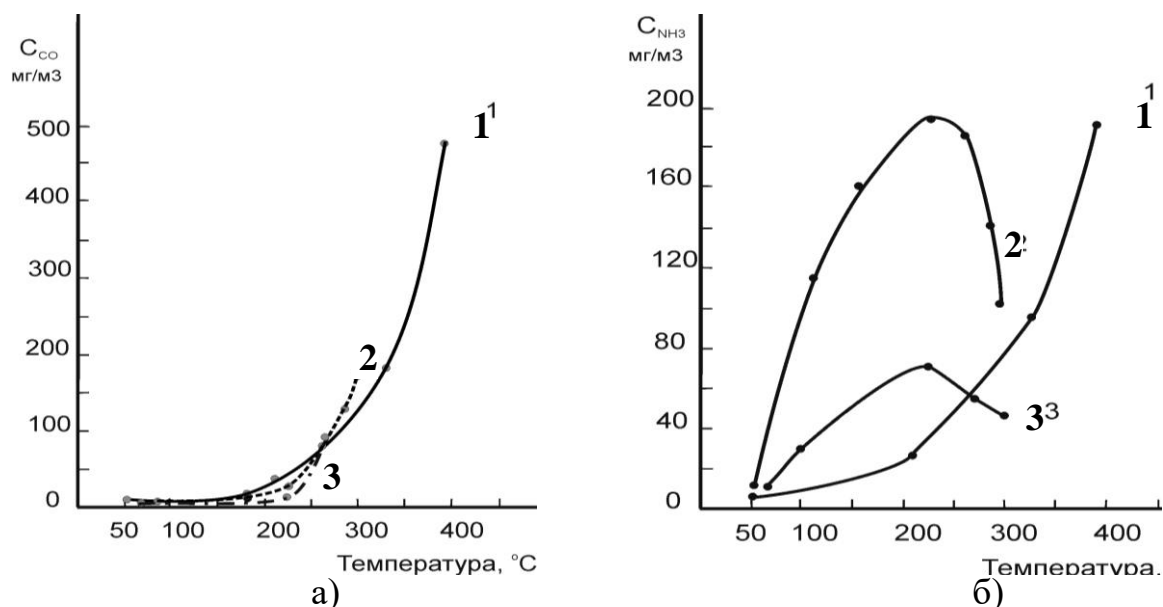


Рис. 16 – Зміна концентрації CO (а) й NH<sub>3</sub> (б) в об'ємі камери під час випробувань зразків бавовни Б2:

1 – непросочений зразок; 2 – зразок, просочений золев ЕТС-32 з 15 %-м ДАГФ;  
3 – зразок, просочений золев ЕТС-32 з 20 %-м ДАГФ

Таким чином, встановлено, що застосування комплексних вогнезахисних покриттів на основі «кремнеземистий гель – антипірен» зменшує процес димоутворення під час термічного впливу на оброблені зразки тканин. Це дозволяє пропонувати розроблені композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів, що використовуються на об'єктах із масовим перебуванням людей.

Проведені експериментальні дослідження дозволяють констатувати наступні результати:

1. Гелеве кремнеземисте покриття не руйнується і міцно тримається на нитках тканини. У разі просочування тканини золев SiO<sub>2</sub> (золев полікремнієвої кислоти) відбувається асоціація силанольних груп ≡SiOH гелевого покриття і гідроксильних груп целюлози –СН<sub>2</sub>ОН з утворенням водневого зв'язку. Під час нагрівання відбувається конденсація цих компонентів з виділенням молекули води і утворенням ковалентного зв'язку, що забезпечує міцне зшивання покриття з волокнами тканини.

2. Покриття є стійким до дії води і агресивних середовищ. Утворення ковалентного зв'язку пояснює також і стійкість покриття до дії водних нейтральних і агресивних розчинів.

3. Еластичність захисних покриттів залежить від однорідності структури гелю (співвідношення швидкостей гідролізу і полімеризації золю), а також від їх товщини, і є тим вищою, чим тоншим є покриття. Отримання тонкого покриття по волокнах ниток тканини однакової товщини є можливим за умови, що шари золю на волокнах не злипаються між собою. Для того, щоб шари покриття не злипалися, необхідна наявність гідрофобних груп на поверхні (етоксильних груп). Крім того, необхідно, щоб поверхня гелевого покриття мала мінімальну кількість активних центрів, а це зумовлено кінетичними параметрами проведення гідролізу кремнійорганічного компонента, що також впливає на ступінь однорідності гелевого покриття.

4. Шар гелевого покриття підвищує вогнестійкість (час початку зуглювання і час повного прогорання) та знижує площу термічного

*пошкодження текстильних матеріалів, а нанесення антипіренів підсилює вогнезахисний ефект кремнеземистих покриттів.*

Ефективність вогнезахисту текстильних матеріалів визначається рівнем вогнезахисної здатності комплексного покриття й зумовлюється декількома факторами, а саме: фізико-хімічними перетвореннями компонентів покриття під впливом температури з поглинанням тепла і утворенням негорючих газів (випаровування води, розчинника, розкладанням гелевої складової, ДАГФ), зміною характеру процесів термічного розкладання матеріалу волокна у напрямку утворення вуглецевого залишку, уповільненням процесів окиснювання в газовій і конденсованій фазах. Так, за підвищення температури до 150–170 °С, крім випаровування етанолу, вільної і зв'язаної води із шару гелевого покриття, за наявності молекул ДАГФ відбувається ендотермічна реакція розкладання з виділенням вільного аміаку. Молекули аміаку, потрапляючи в середовище, що містить газоподібні продукти піролізу волокна, взаємодіють з активними центрами, які, у свою чергу, виступають каталізаторами газофазних реакцій окиснення. При цьому відбувається активне гальмування ланцюгових реакцій за рахунок обриву ланцюгів, що унеможливує виникнення стадії полуменевого горіння.

Ортофосфорна кислота і продукти її перетворення, що утворюються в результаті розкладання, справляють каталітичний вплив на процеси термодеструкції целюлозовмісних матеріалів, полегшуються піролітичні реакції дегідратування й дегідратації, які можуть привести до вторинних реакцій структурування. До таких процесів структурування можна віднести реакції дегідроконденсації, циклізації, рекомбінації та структурування продуктів розкладання в конденсованій фазі волокна. Ці реакції звичайно сприяють процесам карбонізації.

Такий висновок підтверджується результатами експериментальних досліджень. Так, вогневі випробування зразків бавовни, оброблених комплексним покриттям, показали, що займання або тління зразків при дії відкритого полум'я не відбувалося. Спостерігалось лише зуглювання матеріалу без втрати еластичності зразка. Саме утворення ковалентного зв'язку між функціональними групами антипірену та гелевого покриття зумовлює стійкість такої композиції, а отже, і підвищення вогнезахисної дії комбінованих покриттів за рахунок зниження ефекту «висолювання» матеріалу, що захищається.

*5. Шари бінарного комплексного покриття (гель  $\text{SiO}_2$  – антипірен), незалежно від черговості, потрібно наносити на попередньо висушену поверхню.*

Нанесення водного розчину ДАГФ на поверхню тканини практично не змінює її вогнестійкості, однак помітно підвищує жорсткість тканини. З огляду на те, що діамоній гідрофосфат має дві функціональні групи, здатні реагувати з гідроксильними групами целюлози, можна припустити, що відбувається зшивання окремих ланцюгів целюлози. Втрата еластичності пов'язана з утворенням жорсткого каркаса прошитих целюлозних волокон. Така ж сама ситуація реалізується у випадку нанесення розчину антипірену методом просочення на вологу поверхню кремнійорганічного гелю (метод ЗВАП). При цьому на поверхні тканини утворюється неоднорідний за фазовим складом та товщиною шар покриття, який різко погіршує зовнішній вигляд тканини. Волокна целюлози, покриті шаром покриття, також можуть злипатися за рахунок утворення силікофосфатних зв'язків. Стає очевидним вплив кількості розчину антипірену на ступінь зшивання шарів гелевого покриття.

Картина змінюється, якщо закріпити на поверхні целюлозного волокна гелеве покриття термообробкою за температури 60–80 °С, а антипірен наносити

розпилюванням (метод ЗСАР). Швидке висушування гелевого покриття сприяє видаленню адсорбованої води і запобігає передчасному утворенню зв'язків між антипіреном і гелем, при цьому еластичність покриття підвищується, тому просочені зразки тканини залишаються м'якими, легко згинаються, наліт на поверхні не утворюється, а площа термічного пошкодження тканини під час випробувань помітно знижується. Нанесення на висушений шар гелю розчину антипірену методом просочування (метод ЗСАП) також забезпечує підвищення вогнестійкості матеріалу. Вогнестійкість збільшується за підвищення концентрації антипірену на 30 % при концентрації розчину ДАГФ 20 % і на 60 % при концентрації розчину ДАГФ 30 %. Можна зробити висновок, що малого вмісту антипірену (в інтервалі 0,01 - 0,1 мас. %) цілком достатньо для посилення вогнезахисної дії бінарного покриття. При цьому просочені тканини не набувають жорсткості і не втрачають свого зовнішнього вигляду.

*б. Застосування комплексного покриття дозволяє знизити кількість токсичних продуктів піролізу, що утворюються внаслідок термічного розкладання оброблених зразків текстильного матеріалу.*

Наявність у складі комплексного покриття антипірену зумовлює зміну характеру процесу термічного розкладання матеріалу волокна у напрямку утворення вуглецевого залишку й уповільнення процесів окиснювання в газовій та конденсованій фазах. Таким чином, концентрація «видимого диму», що обумовлена переходом у газову фазу смолистих продуктів піролізу і сажі, зменшується.

Пояснення причини отримання кожного експериментального результату дає можливість зробити узагальнюючі висновки, які є теоретичною основою отримання еластичних комплексних кремнеземистих вогнезахисних покриттів.

**У шостому розділі «Практичне застосування отриманих результатів досліджень і видача рекомендацій»** розглянуто вимоги щодо створення ефективних вогнезахисних композицій для зниження горючості й димоутворювальної здатності оброблених текстильних матеріалів.

На підставі отриманих у роботі результатів рекомендовано рецептуру вогнезахисних комбінованих гелевих покриттів (Е32Д20Р), витрату й умови нанесення і сушіння покриттів, необхідні для вогнезахисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню.

Для визначення відповідності результатів експериментальних досліджень, проведених на лабораторних установках, і достовірності зроблених на їх основі висновків щодо вогнезахисної ефективності розроблених композицій проводили визначення параметрів пожежної безпеки оброблених зразків текстильних матеріалів за стандартними методиками згідно з ДСТУ 4155-2003 «Захист від пожеж. Матеріали текстильні. Метод випробування на займистість» та ДСТУ 8829:2019 «Пожежовибухонебезпечність речовин та матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація».

Для зразків бавовни, обробленої композицією Е32Д20Р з витратою 1 л золю ЕТС-32 та 0,5 л розчину ДАГФ на 1,98 м<sup>2</sup> тканини, визначали групу займистості відповідно до ДСТУ 4155-2003, групу горючості відповідно до п. 7.3 ДСТУ 8829:2019, коефіцієнт димоутворення згідно з п. 7.19 ДСТУ 8829:2019, групу займистості згідно з п. 7.22 ДСТУ 8829:2019, групу поширення полум'я по поверхні зразків згідно з п. 7.23 ДСТУ 8829:2019. Встановлено, що зразки текстильного матеріалу, оброблені просочувальною композицією Е32Д20Р, класифікуються як важкозаймистий матеріал, що повільно поширює полум'я по поверхні, з помірною димоутворювальною здатністю, а вироби з неї вважаються такими, що не поширюють горіння, і можуть знайти застосування як

протипожежні завіси, покривала, рятувальні ноші, для створення захисного одягу. Розроблені рекомендації щодо рецептури комплексного гелю на основі кремнійорганічних сполук технічної чистоти та алгоритму його нанесення на текстильні матеріали були впроваджені у діяльності ТОВ «Пожежно-технічне підприємство «Брандмайстер»» під час одержання комплексних композицій для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей, на підприємстві ТОВ ПТО «Укрпожстандарт» для підвищення вогнестійкості захисних костюмів, які виготовляються на підприємстві, при виготовленні експериментальних дослідних зразків первинних засобів пожежогасіння – протипожежного полотна (ПП-1 і ПП-2), які впроваджені в ДПРЗ № 22 ГУ ДСНС України в Донецькій області та ГУ ДСНС України в Запорізькій області (акти впровадження представлено у додатку 2).

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, яка є завершеним науковим дослідженням, одержані нові науково обґрунтовані результати, які у сукупності забезпечують вирішення важливої науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки, а саме розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах шляхом розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

У результаті проведення теоретичних і експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Виконано аналітичний огляд патентної та технічної літератури щодо сучасного стану вогнезахисту текстильних матеріалів різного походження, розглянуто існуючі методи зниження горючості тканин, визначено їх переваги й недоліки, наведено наукове обґрунтування вибору загального складу кремнеземистих вогнезахисних покриттів та сформульовано напрям і задачі досліджень.

2. Запропоновано використовувати як прекурсори кремнійорганічних гелевих покриттів гідролізати хімічно чистих кремнійорганічних сполук (метилтриетоксисилану, тетраетоксисилану) та продуктів технічного рівня чистоти (етилсилікати марок 32 та 40).

Вивчено процеси, що відбуваються у кремнійорганічних золях при дозріванні стосовно можливості їх використання як прекурсорів гелевих покриттів по текстильних матеріалах. Запропонований метод вивчення структуроутворення в гелях з використанням ІЧ-спектроскопії дозволив обґрунтувати вибір оптимального складу гібридного гелю  $\text{SiO}_2$  системи МТЕОС-ТЕОС.

Досліджено процеси термоокислювальної деструкції гелів на основі системи МТЕОС-ТЕОС, ТЕОС і технічних етилсилікатів та обґрунтовано склади золь-гель композицій для нанесення кремнеземистого еластичного покриття по тканинах, базуючись на результатах математичного планування експерименту.

3. Вивчено вплив механізму гідролізу різних кремнійорганічних сполук у кислотному, лужному та кислотно-основному середовищі на процеси поліконденсації в золях, характер гелеутворення і ступінь еластичності гелевих покриттів для вогнезахисту текстильних матеріалів. Сформульовано теоретичні уявлення щодо процесів одержання еластичних гелів шляхом корегування параметрів дозрівання кремнійорганічних золів в індукційному періоді, що зумовлює ефективність їх застосування для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів.

Вивчено вплив технологічних особливостей проведення гідролізу тетраетоксисилану на фазовий склад, мікроструктуру та кількість кислотно-основних активних центрів на поверхні покриттів. Установлено, що еластичність

покриттів залежить від хімії їх поверхні й є максимальною за умов мінімальної кількості активних центрів та рівномірного розподілення гідрофобних етильних радикалів на поверхні гелевого покриття. Визначено, що холодний гідроліз у комбінованому режимі є оптимальним, за якого кількість активних основних центрів Льюїса є мінімальною.

Встановлено, що золі  $\text{SiO}_2$ , отримані лужним або кислотно-основним гідролізом МТЕОС-ТЕОС, ТЕОС або етилсилікатів, можуть бути використані для отримання захисних еластичних вогнестійких покриттів по текстильних матеріалах. Нанесення дво- та тришарового покриттів дозволяє значно знизити загальну площу термічного пошкодження тканини за умов жорсткого сушіння – на 50–65 %, а площу глибокого пошкодження – на 34–65 % (залежно від кількості шарів покриття). Тришарове покриття не погіршує зовнішнього вигляду тканини і не знижує її м'якості.

4. Встановлено, що вогнестійкість кремнеземистих покриттів залежить від фазового складу гелю, що утворюється за наявності органічного розчинника. Встановлено, що застосування етанолу як розчинника сприяє одержанню однорідної структури гелю, за рахунок чого вміст остаточних етоксильних груп на поверхні глобул гелю є мінімальним. Це, у свою чергу, сприяє підвищенню вогнестійкості оброблених зразків текстильного матеріалу.

5. Встановлено, що застосування комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння збільшує ефективність вогнезахисної дії, що зумовлено інгібуванням процесів, які протікають як у конденсованій фазі (за рахунок сполук фосфору), так і в газовій фазі (за рахунок амонію). Розроблено склад комплексного золю системи «ТЕОС – антипірени» з використанням фосфатів амонію та натрію як коагуляторів кремнійорганічного золю.

6. Встановлено, що принципово важливим є метод нанесення покриття. Найменша площа пошкодження тканини спостерігається у разі нанесення 20 %-го розчину ДАГФ розпилюванням на висушену поверхню гелевого покриття. За таких умов просочені текстильні матеріали не загоряються навіть у разі дії кінетичного полум'я. Після видалення джерела вогню остаточного горіння або тління не спостерігається, еластичність просоченої тканини не зменшується, вогнестійкість підвищується в 1,5 рази, відносна площа пошкодження зменшується в 2,3–3,4 рази у порівнянні з непросоченими тканинами.

7. Розроблено склади антипіренових композицій для їх використання по кремнійорганічному покриттю на основі технічних етилсилікатів. Показано, що доцільніше використовувати як кремнійорганічний компонент покриття ЕТС-32, на основі якого можна отримувати досить стійкі золі з плинністю, що практично не змінюється достатньо тривалий час. Вогнестійкість просочених зразків зростає при цьому в 1,5 рази, а площа термічного пошкодження знижується в 2,5 рази.

Методом математичного планування експерименту встановлено оптимальне співвідношення концентрації етилсилікатного золю та розчину ДАГФ. Встановлено, що доцільно використовувати комплексні антипіренові композиції на основі ДАГФ та азотвмісної речовини, які дають змогу підвищити стійкість текстильного матеріалу до дії кінетичного полум'я майже в 12–20 разів залежно від складу бавовняної тканини (чиста бавовна або її суміші з поліестером та еластаном) та складу антипіренової композиції. Показано, що після довготривалого теплового навантаження просочені тканини не втрачають еластичності й мають певну залишкову міцність.

8. Розроблено математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини та відповідне програмне забезпечення, що можуть застосовуватися в якості інструмента для одержання прогностичних оцінок пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи із рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу. Це надає можливість підбору захисних покриттів із заданими властивостями для текстильних матеріалів, що використовуються як протипожежні завіси, покривала, рятувальні ноші, для створення захисного одягу.

9. Виконано комплекс експериментальних досліджень ефективності вогнезахисної обробки тканин розробленими композиціями, з метою оцінки їх впливу на параметри пожежної небезпеки текстильних матеріалів.

Встановлено, що причиною закріплення гелевого покриття на целюлозному волокні є утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами целюлози, гелевого покриття та антипірену.

Застосування комплексного покриття на основі етилсилікатного гелю й 20 %-го ДАГФ дозволяє знизити кількість токсичних продуктів піролізу, що утворюються внаслідок термічного розкладання оброблених зразків текстильного матеріалу: CO та SO<sub>2</sub> – в 4 рази, аміаку – 4,5 рази.

Наявність у складі комплексного покриття антипірену зумовлює зміну характеру процесів термічного розкладання матеріалу волокна у напрямку утворення вуглецевого залишку і уповільнення процесів окиснювання в газовій та конденсованій фазах. Таким чином, концентрація «видимого диму», що обумовлена переходом у газову фазу смолистих продуктів піролізу і сажі, зменшується в 3,2 рази.

10. Розроблено практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелевих покриттів, витрат, умов нанесення і сушіння, необхідних для вогнезахисного покриття текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню. Визначення параметрів пожежної небезпеки оброблених зразків тканин за стандартними методиками дозволило їх класифікувати як важкозаймистий матеріал, що повільно поширює полум'я по поверхні, з помірною димоутворювальною здатністю.

### **Список публікацій здобувача, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації**

#### **Монографія:**

1. Скородумова О.Б. Керамічні, композиційні матеріали й вогнестійкі покриття на основі гібридних гелів / О.Б. Скородумова, О.В. Тарахно, Д.Ю. Олійник, Я.М. Гончаренко, І.В. Шуба. – Монографія – Х.: НУЦЗУ, 2017. – 102 с.

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

2. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Крадожон В.А. Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия. // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2016 – №116. – С. 136–143. (Google Scholar).

3. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Гончаренко Я.Н. Кремнеземистые порошки и защитные покрытия на основе гибридных гелей полифункционального назначения. // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2016. – № 22(1194). (ISSN 2079-0821). С. 183–187. (Google Scholar).

4. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С., Разработка состава огнестойких покрытий защитных костюмов пожарных на основе щелочных золь тетраэтоксисилана. // Проблемы пожарной безопасности. – 2017. – Вып. 42. – С. 137–142. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

5. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Вивчення впливу органічних розчинників на фізико-хімічні властивості захисних кремнеземистих покриттів. // Проблемы пожарной безопасности. – 2018. – Вып. 43. – С. 162–167. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

6. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Галайда М.П. Дослідження хімічної активності поверхні гібридних гелів SiO<sub>2</sub> – прекурсорів функціональних матеріалів. // Проблеми надзвичайних ситуацій. – 2018. – № 2 (28). – С. 83–91. (Index Copernicus, Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index, Google Scholar).

7. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Вогнезахисні покриття по текстильних матеріалах на основі гібридних силіко-фосфатних гелів. // Проблемы пожарной безопасности – 2018. – Вып. 44. – С. 130–136. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

8. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Тополь М.Є., Плетюк В.Є. Силіко-фосфатні покриття на основі бінарних композицій золь тетраетоксисилану – антипірени. // Проблемы пожарной безопасности. – 2019. – Вып. 45. – С. 154–160. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

9. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Тополь М.Є. Технологічні особливості одержання бінарних захисних покриттів по тканинах в системі золь SiO<sub>2</sub> – антипірени. // Проблемы пожарной безопасности. – 2019. – Вып. 46 – С. 179–186. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

10. 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<sub>2</sub> – антипірени. // Проблемы пожарной безопасности. – 2020. – Вып. 47. – С. 112–119. (*Ulrich's Periodicals Directory, Academic Research Index -ResearchBib*).

#### **Статті у наукових фахових виданнях України:**

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

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

13. Тарахно О.В., Михайлюк О.П. Про стан пожежної та екологічної безпеки хімічних об'єктів України. // Проблемы пожарной безопасности. – 2001. – Вып. 9. – С. 130–132.

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

15. Луценко Ю.В., Олейник В.В., Тарахно Е.В. К вопросу о тушении кремнийорганических соединений. // Проблемы пожарной безопасности. – 2001. – Вып. 10. – С. 103–108.

16. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографические исследования



склонности твердых веществ к самонагреванию. // Проблемы пожарной безопасности. – 2003. – Вып. 14. – С.157–158.

17. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографическая оценка тепловых эффектов при самонагревании твердых материалов. // Проблемы пожарной безопасности. 2004. – Вып. 16. – С.228–232.

18. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Рибка Є.О. Попередження самозаймання вугілля методом хімічної модифікації. // Проблемы пожарной безопасности. – 2005. – Вып. 18. – С.160–165.

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

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

21. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Лозовской А.Ю. Исследование процессов термодеструкции органо-неорганических гелей SiO<sub>2</sub>. // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вып. 36. – С. 243–258.

22. Скородумова О.Б., Лозовской А.Ю., Тарахно Е.В., Гончаренко Я.Н. Исследование влияния механизма гелеобразования в гибридных золях тетраэтоксисилана на эластичность защитных покрытий. // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 37. – С. 201–206.

23. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Степанов М.В., Крадожон В.А. Исследование свойств огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных. // Проблемы пожарной безопасности. – 2015. – Вып. 38. – С. 155–159.

24. Скородумова О.Б., Лозовской А.Ю., Тарахно Е.В., Гонтар Т.Б. Исследование механизма гелеобразования в гибридных гелях кремнезема с пониженной склонностью к агрегированию. // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2014. – № 60(1102). – С. 14–19.

25. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Попенко Г.С., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Исследование микроструктуры огнезащитных кремнеземистых покрытий по костюмам пожарных. // Проблемы пожарной безопасности, – 2016. – Вып. 39. – С. 250–255.

26. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Чиркина М.А., Крадожон В.А., Потоцкий Е.С. Исследование влияния способа нанесения на физико-механические свойства огнестойких покрытий. // Проблемы пожарной безопасности. – 2016. – Вып. 40. – С. 179–183.

**Статті у наукових періодичних виданнях інших держав з напряму, з якого підготовлено дисертацію:**

27. Хасанова Г.Ш., Казьяхметова Д.Т., Тарахно Е.В. Изучение влияния различных ингибиторов горения на пиролиз целлюлозосодержащих материалов. // Вестник Кокшетауского технического института Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Казахстан № 4(12) – К.: КТИ МЧС РК, 2013. – С. 70–75.

28. O. Skorodumova, O. Tarakhno, O. Chebotaryova, Y. Hapon and F.M. Emen. Formation of Fire Retardant Properties in Elastic Silica Coatings for Textile Materials. // Problems of Emergency Situations: Materials and Technologies. 2020, p. 25–31. (*Scopus*).

#### **Патенти**

29. Пат. 104709 України, МПК А62С 99/00 (2014.01) Стенд для дослідження процесів горіння / Андронов В.А., Тарахно О.В., Калугін В.Д., Кустов М.В., Жернокльов К.В.; патентовласник: Національний університет цивільного захисту

України. № 201306647; заявл. 28.05.2013; опубл. 25.02.2014, Бюл. 4.

30. Патент №125166, Україна, МПК А41D 13/00, А41D 31/02 (2006.01), А62В 17/00, В32В 7/00 Бойовий одяг пожежного / Скородумова О.Б., Крадожон В.А., Виноградов С.А., Тарахно О.В.; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. № u201800159; заявл. 03.01.2018; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8/2018.

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

31. Тарахно О.В., Шаршанов А.Я. Фізико-хімічні основи використання води у пожежній справі. Навчальний посібник. – Харків, 2004. – 252 с.

32. Скородумова О.Б., Тарахно О.В.. Технологія вогнестійких захисних покриттів. Навчальний посібник. – Х.: НУЗЦУ, 2020. – 135 с.

### **Матеріали науково-технічних конференцій**

33. Тарахно Е.В., Рябова И.Б. Роль теплоотдачи в огнетушащем действии АОС. // Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков. Материалы 15 науч.-практ. конф. – Ч. 1 – ВНИИПО. М., 1999. – С. 239-240.

34. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Трегубов Д.Г., Вегнер В.В. Предупреждение самовозгорания углей с помощью антипиренов. // VI научно-практическая конференция «Пожарная безопасность – 2003» – Харьков, АПБУ. 2003. – С. 163–164.

35. Тарахно Е.В., Кустов М.В. Определение коэффициента использования воды при тушении горючих жидкостей. // II международная научно-практическая конференция «Обеспечение безопасности жизнедеятельности; проблемы и перспективы», Минск, 2005. – С. 140–141.

36. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г. Щодо питання розрахункового визначення мінімальної енергії запалювання. // Міжнародна науково-практична конференція «ПОЖЕЖНА БЕЗПЕКА – 2007», Черкаси. 2007. С. 295–296.

37. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Лозовской А.Ю., Чиркина М.А. Исследование кислотно-основных свойств поверхности частиц волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов. // «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» / Сборник трудов научно-технической конференции, Харьков: «Оригинал». – 2015. – С. 54–55.

38. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Степанов М.В., Крадожон В.А. Разработка технологии огнестойких покрытий по костюмам пожарных. // 17 всеукраїнська науково-практична конференція рятувальників в рамках XIV міжнародного виставкового форуму «Технології захисту / ПожТех–2015». – С. 357–359.

39. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Крадожон В.А. Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия. // Сборник трудов научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков: «Оригинал». 2016. – С. 54–55.

40. О.Б. Скородумова, Е.В. Тарахно, В.А. Крадожон, Е.С. Потоцкий Кремнеземистые огнестойкие эластичные покрытия для защитных костюмов. // Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми пожежної безпеки» («Fire Safety Issues») м. Харків. 2016. – С. 315–319.

41. О.Б. Скородумова, Е.В. Тарахно, В.А. Крадожон, Е.С. Потоцкий. Разработка кремнеземистых огнестойких эластичных покрытий для защитных костюмов на основе гибридных гелей SiO<sub>2</sub> // Збірник матеріалів міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації», Львів, ЛДУ БЖД, 2016. – С. 326–328.

42. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Крадожон В.А.. Розробка екологічно безпечних вогнестійких покриттів // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації», м. Івано-Франківськ, 2017 р., С. 104–106.

43. Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Тополь М.Е., Плетюк В.Е. Функциональные материалы на основе гелей тетраэтоксисилана. // Міжнародна науково-технічна конференція «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів». Дніпро, 2018 р. – С. 17–18.

44. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Зміна параметрів запалювання речовин від температури. // Матеріали 20 всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасний стан цивільного захисту України та перспективи розвитку». ІДУСЦЗ, Київ. - 2018 – С. 438–441.

45. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Гапон Ю.К., Емен Фатіх Мехмет. Формування вогнезахисних властивостей в кремнеземистих покриттях по текстильних матеріалах. // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми надзвичайних ситуацій», 2020, С. 303–305.

46. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М. Вивчення технологічних особливостей одержання еластичних кремнеземистих покриттів по текстильних матеріалах. // XXVIII міжнародна науково-практична конференції MicroCAD-2020, ч. II, С. 276, (ISSN 2222-2944). – С. 276.

47. Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Чеботарьова О.М., Скрипник М.С., Переверзева О.М. Використання золь-гель процесу для підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів. // Матеріали X всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист». Черкаси, 2020, С. 217.

## АНОТАЦІЯ

**Тарахно О.В. Розвиток наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – “Пожежна безпека”. Національний університет цивільного захисту України, Державна служба України з надзвичайних ситуацій, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розв’язанню актуальної науково-прикладної проблеми у сфері пожежної безпеки – розвитку наукових основ створення еластичних вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах.

Проблема забезпечення вогнезахисту текстильних матеріалів без втрати ними функціональних властивостей і цінової доступності для широкого застосування вирішується шляхом розроблення комплексних гібридних гелів на основі кремнійорганічних сполук.

У рамках даного підходу:

– розроблено теоретичні основи одержання еластичних покриттів шляхом корегування параметрів дозрівання кремнійорганічного золю в індукційному періоді, що зумовлює ефективність їх застосування для цілей вогнезахисту текстильних матеріалів;

– розроблено наукові положення щодо закріплення гелевого кремнійорганічного покриття по целюлозних волокнах текстильних матеріалів шляхом утворення ковалентних зв’язків між функціональними групами целюлозного волокна та полікремніевої кислоти. Це, у свою чергу, зумовлює водостійкість та пролонговану вогнезахисну дію покриттів (час початку

звуглювання тканини підвищується на 20–30 %, а час повного термічного руйнування тканини залежно від типу тканини підвищується в 2–10 разів);

– встановлено, що застосування комплексних композицій на основі кремнеземистих гелів та хімічно активних уповільнювачів горіння (антипіренів) збільшує ефективність вогнезахисної дії, що зумовлено додатковим інгібуванням процесів, які протікають як у конденсованій фазі (за рахунок сполук фосфору), так і в газовій фазі (за рахунок амонію). Використання антипіренів у кількості 0,01–0,1 мас. % зумовлює підвищення вогнезахисної дії комплексних покриттів у 12–20 разів залежно від виду текстильного матеріалу і складу антипіренової композиції;

– запропоновано наукові положення щодо закріплення молекул антипірену на поверхні целюлозного волокна та гелевого покриття шляхом утворення ковалентного зв'язку між функціональними групами целюлози, гелевого покриття та антипірену, що забезпечує підвищення вогнезахисної дії комбінованих покриттів за рахунок зниження ефекту «висолювання» матеріалу, що захищається;

– розроблено математичну модель вогнезахисної дії кремнійорганічного покриття по целюлозовмісному волокну ниток тканини, що забезпечує одержання прогностичних оцінок параметрів пожежної безпеки текстильних матеріалів, виходячи з рівня теплового впливу на поверхню захищеного матеріалу;

– встановлено, що пригнічення процесу димоутворення під час дії відкритого полум'я або теплового впливу пожежі на захищені покриття текстильні матеріали дозволяє застосовувати розроблені композиції для вогнезахисту текстильних матеріалів на об'єктах з масовим перебуванням людей;

– розроблено практичні рекомендації щодо вибору рецептури вогнезахисних комбінованих гелеутворюючих складів, їх витрати, умов нанесення та сушіння гелевих покриттів для захисту текстильних матеріалів різного призначення від теплового впливу пожежі або відкритого вогню.

**Ключові слова:** пожежна небезпека, текстильні матеріали, вогнезахист, кремнійорганічні золь-гель композиції, гідроліз, гелеутворення, гелеве покриття, антипірен, математична модель.

## АННОТАЦІЯ

**Тарахно Е.В. Развитие научных основ создания эластичных огнезащитных покрытий по текстильным материалам.** - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 21.06.02 - "Пожарная безопасность". Национальный университет гражданской защиты Украины, Государственная служба Украины по чрезвычайным ситуациям, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-прикладной проблемы в сфере пожарной безопасности - развитию научных основ создания эластичных огнезащитных покрытий по текстильным материалам.

Проблема обеспечения огнезащиты текстильных материалов без потери ими функциональных свойств и ценовой доступности для широкого применения решается путем разработки комплексных гибридных гелей на основе кремнийорганических соединений.

В рамках данного подхода:

- разработаны теоретические основы получения эластичных покрытий путем корректировки параметров созревания кремнийорганического золя в индукционном периоде, что обуславливает эффективность их применения для целей огнезащиты текстильных материалов. Установлено, что обязательным условием получения

эластичности покрытия является снижение количества активных центров и равномерное распределение гидрофобных этильных радикалов на поверхности гелевого покрытия;

- разработаны научные положения по закреплению гелевого кремнийорганического покрытия на целлюлозных волокнах нитей текстильных материалов, заключающиеся в образовании ковалентных связей между функциональными группами целлюлозного волокна и поликремниевой кислоты. Это, в свою очередь, обуславливает водостойкость и пролонгированное огнезащитное действие покрытий (увеличивает время начала обугливания ткани на 20–30 %, а время термического разрушения ткани в зависимости от типа ткани повышает в 2-10 раз).

- установлено, что применение комплексных композиций на основе кремнеземистых гелей и химически активных замедлителей горения (антипиренов) увеличивает эффективность огнезащитного действия, что обусловлено дополнительным ингибированием процессов, протекающих как в конденсированной фазе (за счет соединений фосфора), так и в газовой фазе (за счет аммония). Использование антипиренов в количестве 0,01-0,1 масс. % приводит к повышению огнезащитной действия комплексных покрытий в 12-20 раз в зависимости от вида текстильного материала и состава антипиреновой композиции;

- предложены научные положения по закреплению молекул антипирена на поверхности целлюлозного волокна и гелевого покрытия путем образования ковалентной связи между функциональными группами целлюлозы, гелевого покрытия и антипирена, что обеспечивает повышение огнезащитного действия комбинированных покрытий за счет снижения эффекта «высаливания» защищаемого материала;

- разработана математическая модель огнезащитного действия кремнийорганического покрытия по целлюлозосодержащим волокнам нитей ткани, которая обеспечивает получение прогнозных оценок параметров пожарной безопасности текстильных материалов исходя из уровня теплового воздействия на поверхность защищенного материала;

- установлено, что подавление процесса дымообразования при тепловом воздействии открытого пламени или пожара на защищенные покрытием текстильные материалы позволяет применять разработанные композиции для огнезащиты текстильных материалов на объектах с массовым пребыванием людей;

- разработаны практические рекомендации по выбору рецептуры огнезащитных комбинированных гелеобразующих составов, их расходу, условиям нанесения и сушки гелевых покрытий для защиты текстильных материалов различного назначения от теплового воздействия пожара или открытого огня.

**Ключевые слова:** пожарная опасность, текстильные материалы, огнезащита, кремнийорганические золь-гель композиции, гидролиз, гелеобразования, гелевое покрытие, антипирен, математическая модель.

## ABSTRACT

**Tarakhno O.V. Development of the scientific bases for creation of elastic flame-retardant coating on textile materials** — On the rights of the manuscript.

Dissertation for the Doctor's degree of Technical Sciences, specialty 21.06.02 – fire safety. National University of Civil Defence of Ukraine, State Emergency Service of Ukraine. Kharkiv, 2021.

The aim of the Dissertation is to solve a pending issue in the applied sciences related to the fire safety – the development of the scientific bases for creation of elastic

flame-retardant coating on textile materials.

In terms of solving the problem, the following main results have been obtained.

Theoretical bases of obtaining elastic coatings by adjusting the parameters of organosilicon maturation in the induction period have been developed, which determines the effectiveness of their application for the purposes of the flame retardance of textile materials. It has been established that the mandatory condition for obtaining the elasticity of the coating lies in reduction of a number of active centers and uniform distribution of hydrophobic ethyl radicals along surfaces of the gel coating.

It has been established that the mechanism of fixation of the gel organosilicon coating along the cellulose fibers of yarns of textile materials lies in formation of covalent bonds between functional groups of the cellulose fiber and polysilicic acid, thereby providing water resistance, prolonged flame-retardant action of the coatings, as well as it adequately protects the textile material from ignition, increases the starting time of charring of the fabric by 20-30% and provides the 2-10 times increase of the time of thermal breakdown of the fabric (depending on a type of the fabric and a composition of the coating).

It has been proposed to provide a mechanism for fixation of antipyrene molecules on the surface of the cellulose fiber and gel coating by formation of the covalent bond between the functional groups of cellulose, gel coating and antipyrene, thereby providing the increase of flame-retardant action of the combined coatings due to reduction of the "desaltation" effect of the material being protected.

It has been established that due to reduction of the number of active centers on the surface of the gel coating that is fixed on the cellulose fibers, use of the antipyrenes in the amount of 0.01–0.1 wt.% causes the 12–20 times increase of the flame-retardant action of the complex coatings

A mathematical model of the flame-retardant action of the organosilicon coating according to the cellulose-containing fiber of the yarns of the fabric has been developed, thereby providing obtaining of predictive estimations of parameters of fire security of the textile materials based on a level of thermal influence onto the surfaces of the protected material.

It has been established that use of the complex compositions based on siliceous gels and chemically active flame retardants (antipyrenes) in order to protect the textile materials increases the efficiency of the flame-retardant action that is caused by inhibition of processes that take place both in a condensed phase (due to phosphorus compounds) and in a gas phase (due to ammonium).

It has been established that inhibition of the smoke-forming process during the action of the naked flame or thermal effect caused by fire onto textile materials protected by the coating allows to use the developed compositions for the flame retardance of textile materials at crowded public areas.

The combination of the obtained results provides a solution for the problem of development of scientific bases for creation of elastic flame-retardant coatings on the textile materials.

Practical recommendations for flame-retardant combined gel coatings compounding selection, their costs, conditions for application and drying of gel coatings needed for protection of textile materials of various purpose from the thermal effect caused by fire or a naked flame have been created. The proposed mode for applying the components and drying the gel coatings of the optimal composition has allowed to provide the 2.5 times increase the flame resistance of the treated samples of the material.

**Keywords:** fire hazard, textile materials, flame retardance, organosilicon sol-gel compositions, hydrolysis, gel-forming, gel coating, antipyrene, mathematical model.

Підписано до друку 29.03.2021. Формат 60x84/16..  
Папір 80 г/м<sup>2</sup>. Друк ризограф. Авт. арк. 2,1.  
Тираж 100 прим. Вид. № 10/21.  
Сектор редакційно-видавничої діяльності  
Національного університету цивільного захисту України  
61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94