

УДК 519.2.

*О. М. Кудін, д.т.н., с.н.с., доц. каф. (ORSID0000-0003-4788-6665)*

*М. М. Горонескуль, викл. каф. (ORSID0000-0002-3550-7640)*

*Л. А. Андрющенко, к.т.н., с.н.с. (ORSID 0000-0003-1115-8666)*

*В. Г. Борисенко, к.ф.-м.н., доцент, доц. каф. (ORSID 0000-0003-1115-8666)*

*Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна*

## **ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ОДНОШАРОВЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗОВНІШНЬОЇ ПОВЕРХНІ ПОЖЕЖНИХ НАПІРНИХ РУКАВІВ**

Розглянуто експлуатаційні характеристики пожежних напірних рукавів, такі як: механічна міцність, гідрофобність, стійкість до впливу кліматичних факторів, термо- та вогнестійкість, видимість у темряві тощо, в залежності від наявності зовнішнього захисного покриття і його компонентного складу. Саме вплив компонентного складу люмінесцентних покриттів на характеристики виробів був об'єктом досліджень. Показано, що перспективною полімерною основою флуоресцентних покриттів є силіконовий еластомер Sylgard-184; ефективною флуоресцентною добавкою зеленого кольору є кумарин-7, який надає покриттю бажаного жовтого кольору; введення наповнювача галуазиту до складу люмінесцентного шару дозволяє істотно збільшити адгезію покриття до підкладки. Розглянуто багатошарову структуру покриттів і перспективні матеріали для створення флуоресцентних покриттів для пожежних напірних рукавів. Показано, що за певних умов число шарів захисного покриття можна скоротити до одного за рахунок суміщення декількох функцій одним шаром. Встановлено, що вогнестійкість тканинної підкладки не погіршується після нанесення флуоресцентного покриття, захисні властивості одношарового покриття дозволяють підвищити стійкість тканини до УФ-світла і негативного впливу атмосферних чинників, тим самим запобігаючи деградації характеристик тканинного каркаса під час експлуатації; механічні характеристики отриманих зразків не змінюються після кліматичних випробувань, що дозволяє прогнозувати збільшення терміну експлуатації. Запропонований склад композиції і спосіб нанесення люмінесцентного покриття є більш простим у порівнянні з аналогами і дозволяє зменшити товщину та вагу одношарового покриття, тканина стає більш м'якою і зручною, каркас пожежних напірних рукавів не втрачає гнучкості, а покриття є багатofункціональним.

**Ключові слова:** люмінесцентне покриття, полімерна композиція, захисне покриття, вогнестійкість, пожежні рукави

### **1. Вступ**

Пожежні напірні рукава, разом з іншим обладнанням, є одним з основних видів озброєння рятувальників і від їхнього справного стану багато в чому залежить боєздатність пожежної частини, а отже, й успішне гасіння пожеж [1]. Основу напірного рукава [2] складає каркас (тканий, або ткане-в'язаний),

всередині якого наноситься гідроізоляційне покриття (в основному латекс, гума, поліуретан тощо). Під час виробництва каркаса використовують як штучні нитки, так і натуральні волокна. У деяких випадках використовують просочення або нанесення захисного покриття й на зовнішню поверхню рукава.

Зовнішнє покриття призначено захищати тканий каркас від негативного впливу води, кисню, озону, ультрафіолетового опромінювання, гнилі, які спричиняють деградацію експлуатаційних характеристик рукавів. Бажано, щоби зовнішнє покриття також підвищувало зносостійкість виробів.

Поміж технічних новинок зарубіжного ринку певну зацікавленість являють люмінесцентні пожежні рукава [3]. Зовнішнє покриття цих рукавів містить спеціальні люмінесцентні добавки. Комерційно доступний рукав SyntexSignal із сигнальним флуоресцентним покриттям [4] є дуже зручним під час проведення аварійно-рятувальних операцій у темних або задимлених приміщеннях і підвалах, коли важко знайти вихід назовні. Завдяки вказаним обставинам помітно покращується ефективність рятувальних робіт. Вітчизняна промисловість випускає різноманітні пожежні напірні рукава [5], які є конкурентоспроможними на ринку. На жаль, в асортименті цих виробів відсутні новітні технічні досягнення. Пов'язано це з тим, що даний напрям є відносно новим у техніці, який досить бурхливо розвивається [6, 7], але у відкритому доступі відсутні технічні й технологічні подробиці отримання флуоресцентних пожежних напірних рукавів, на відміну від рукавів із фосфоресцентним покриттям. На жаль, інноваційні розробки у даній сфері запізнюються в Україні відносно розвинутих країн світу й потреб ринку.

Запропонована робота присвячена розгляду захисних флуоресцентних покриттів для пожежних напірних рукавів, спроможних виконувати додаткові призначення, такі як декоративного, гідрофобного і вогнезахисного шару.

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

Аналіз періодичних і патентних джерел показав, що конкретні відомості про склад флуоресцентних покриттів для пожежних напірних рукавів відсутні. Причиною цього може бути те, що фірми-виробники з комерційних міркувань не бажають оприлюднювати цю інформацію (залишаючи її конфіденційною) і широко використовують «ноу-хау» у виробництві. Оскільки даних про склад флуоресцентних покриттів бракує, проаналізуємо загальну інформацію щодо люмінесцентних покриттів.

У роботі [7] детально описано рецептуру й технічні характеристики фосфоресцентних покриттів, які призначені для створення знаків евакуації, попередження тощо та відзначається, що покращення світлотехнічних характеристик покриттів досягається за рахунок застосування нових перспективних полімерних матриць і люмінофорів. На відміну від люмінесцентних властивостей значно меншу увагу приділяють вогнестійкості покриттів, хоча у роботах [8, 9] підкреслюється, що вогнестійкість виробів із люмінесцентними покриттями не повинна бути гіршою порівняно з такою

підкладки. Подібне протиріччя спостерігається іноді у випадку нанесення покриттів на вогнестійку тканинну або пластмасову основу [10].

Науковці [8, 11] відзначають неприпустимість присутності в рецептурі композиції органічних розчинників, які самі по собі вогненебезпечні, і виділення з покриття при нагріванні горючих та інших токсичних летючих компонентів.

Вогне- та термостійкість є важливими, але, крім світлотехнічних характеристик, не єдиними вимогами до покриттів. Так у роботі [12] приділяється увага реалізації й іншим функціональним призначенням, у першу чергу таким як: гідрофобність, механічна міцність, стійкість до впливу кліматичних факторів. Але залишилися не вирішеними питання, пов'язані з флуоресцентними покриттями, які спроможні успішно виконувати декілька функцій.

Отже, наведені результати досліджень показують, що в їх більшості реалізується задача поліпшення тієї чи іншої функції покриття, а не декількох одночасно. Очевидно, що цей недолік потрібно усунути, але на цьому шляху виникають певні труднощі. Зокрема, багатофункціональне покриття найчастіше має багатошарову структуру, різні функціональні призначення зазвичай адресуються різним його прошаркам. Багатошарова будова люмінесцентних покриттів природно призводить до збільшення товщини покриття, його ваги, втрати гнучкості й інших небажаних наслідків [7]. У роботах [10, 13] наведено успішне вирішення проблеми зменшення ваги покриття за рахунок скорочення кількості шарів до двох. Показано, що відбиваючий шар фосфоресцентного покриття може водночас виконувати роль рефлектора і промоутера адгезії, що дозволяє відмовитися від першого прошарку (грунту). В іншому дослідженні [14] показано, що у разі застосування хімічно інертних матеріалів нанесення ґрунту обов'язкове, інакше ймовірним є відшарування покриття від підкладки. Тобто суміщення функціональних призначень передбачає, що вони не повинні бути взаємовиключними, як хороша адгезія до підкладки і повна інертність до зовнішніх забруднень. Іноді увага звертається на декоративні властивості покриття, проте бажано, щоб пожежні рукави були добре помітними під час штучного освітлення [15]. Можна припустити, що такі функції, як люмінесцентна й декоративна, успішно реалізовані в виробках фірми [4], але докази цього відсутні.

Наведений вище аналіз дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення дослідження щодо можливості скорочення кількості шарів захисного покриття до мінімуму за рахунок надання флуоресцентному шару додаткових функціональних призначень.

### **3. Мета та завдання досліджень**

Метою дослідження є розробка люмінесцентних композицій для зовнішнього покриття пожежних напірних рукавів, яке спроможне виконувати крім люмінесцентної функції декілька додаткових функціональних призначень, як-от функція захисту, декору, гідрофобного шару тощо.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Визначити перспективну полімерну основу покриття, яка б у поєднанні з добавками забезпечила суміщення декількох функцій.
2. Визначити люмінесцентні добавки, які забезпечують флуоресценцію захисного покриття у зеленій або червоній області спектра;
3. Обґрунтувати можливість скорочення кількості шарів захисного покриття заради мінімальної ваги пожежних рукавів без втрати їхніх функціональних характеристик
4. Розробити спосіб отримання люмінесцентного покриття
5. Дослідити вплив складу композицій на гідрофобні властивості та експлуатаційні характеристики покриттів.

#### **4. Матеріали та методи досліджень.**

Для нанесення флуоресцентних покриттів використовується тканинний каркас пожежного напірного рукава. На внутрішню сторону каркаса було нанесено гідроізоляційне покриття з поліуретану. При виробництві каркаса використовувалися штучні нитки китайського походження (поліефірна нитка білого кольору, саржеве плетіння). Вибір тканого матеріалу зумовлений потребою задовольнити жорсткі вимоги до пожежних напірних рукавів, такі як: робочий та розривний тиск, стійкість до стирання, температура експлуатації, маса погонного метра. Перелічені вимоги вважаються стандартними, відповідність рукавів різного діаметру цим вимогам можна знайти на сайтах виробників [4, 5]. Для роботи в агресивних середовищах на зовнішню поверхню каркаса також надягають полімерну трубку, що є хімічно інертною (зазвичай маслобензостійкою) до агресивних умов. Негативним наслідком цього є суттєве збільшення ваги погонного метра рукава.

Експериментальні дослідження проводились в камері сонячної радіації, яка детально описана в [7], у поєднанні з іншими кліматичними факторами. Зразки тканин із захисним покриттям поміщали в камеру, вмикали нагрів, температуру в камері встановлювали в межах  $+(50\pm 2)$  °C. Потім вмикали джерела світла і температуру підвищували до  $+(80\pm 2)$  °C. Зразки опромінювалися впродовж 24 годин, після чого їх переміщали в камеру вологості, де витримували за  $+(40\pm 2)$  °C і відносній вологості 95–98 % упродовж 48 годин. Потім зразки поміщали в камеру тепла і холоду, де витримували за температури  $+(200\pm 2)$  °C упродовж 3-х годин.

Після випробувань зразки підлягали ретельному візуальному огляду заради виявлення поверхневих дефектів, головним чином відшарування плівки від підкладки, а також вимірюванню інтенсивності флуоресценції ( $J_{ph}$ ) при стаціонарному збудженні відносно еталону. Параметр  $J_{ph}$  визначався для різних областей поверхні зразка розміром 17×21 см, збуджуюче світло з  $\lambda_{ex} = 440$  нм освітлювало ділянку діаметром 30 мм. Визначалося середнє значення  $J_{ph}$  за 5 вимірами, для пошкоджених зразків.

**5. Визначення перспективної полімерної основи покриття, яка б у поєднанні з добавками забезпечила суміщення декількох функцій**

Експлуатація напірних рукавів в екстремальних умовах передбачає також додаткові вимоги до покриттів. Зокрема це стосується кольору зовнішнього покриття [15], вкрай бажано щоб пожежний рукав був добре помітним під час штучного освітлення. Згідно з [4, 15] підходящим вважається яскраво-жовтий колір. Зазначимо, що бажаний колір можна надати рукаву за допомогою тонкого шару полімерної плівки з відповідним пігментом, але це призведе до послаблення флуоресценції і до збільшення ваги погонного метра. Важливою характеристикою є строк експлуатації, який залежить від стабільності механічних характеристик у часі. Відомо, що тканий каркас від самого початку має високу механічну міцність. Проте волокнам каркаса притаманний суттєвий недолік – зниження міцності на розрив під впливом вологи, УФ-опромінення і озону [16]. Захисне покриття насамперед гідрофобне, перешкоджає контакту підкладки з атмосферним киснем і вологою [17], і тому здатне усунути цей недолік [11].

В якості полімерної основи захисних покриттів використано еластомер Sylgard-184 фірми DowCorning. Саме цей силіконовий еластомер було обрано раніше для створення двошарового фосфоресцентного покриття для знакових евакуаційних систем [10], а також для захисту електронних схем [18]. Компаунд Sylgard-184 [19] створено на основі полідиметилсилоксана (ПДМС) з кінцевими винільними групами. Завдяки високій міцності на розрив, вібро- і ударопоглинанню, а також оптичній прозорості, цей еластомер знайшов широке застосування для створення композиційних полімерних матеріалів, імерсійних контактів, світловодів тощо. Стосовно люмінесцентних покриттів важливі характеристики Sylgard-184 детально розглянуті в [7]. Отвердження еластомеру Sylgard-184, що являє собою 2-х компонентний компаунд, який змішується в співвідношенні 10:1, відбувається за механізмом реакції поліприєднання без виділення летких і низькомолекулярних продуктів. Відмінною особливістю цього компаунда є швидкий, гнучко регульований процес отвердження в залежності від температури [19].

З наведених вище міркувань можна констатувати, що застосування еластомеру Sylgard-184 в якості полімерної основи флуоресцентних покриттів є доцільним. За аналогією з висновками роботи [10] нами був обраний режим отвердження покриття за температури 125 °С упродовж 20 хвилин.

## **6. Вибір люмінесцентних добавок для зеленої або червоної області спектра**

Люмінесцентний шар є прозорою полімерною плівкою, всередині якої дисперговані молекули або порошинки люмінофора. В якості люмінесцентних добавок для полімерних матриць упродовж багатьох років успішно використовувалися люмінофори з малим часом висвітлювання із класу оксазолів, діазолів і кумаринів [20].

Основні критерії для вибору люмінесцентних добавок можна сформулювати таким чином:

- бажано, щоби максимум спектра свічення був розташований у зеленому діапазоні довжин хвиль, де чутливість ока максимальна;
- розчинність люмінофора в матриці повинна бути досить великою;
- спектр збудження розташований у видимій або ближній УФ-області.

Раніше було запропоновано люмінесцентне покриття для кристалів, яке спроможне зміщувати спектр власної люмінесценції з ультрафіолетової області в синю [21] або жовто-зелену частину спектру [22]. Полімерною основою такого покриття було обрано кремнійорганічний лак КО-08, еластичні властивості якого не задовольняють вимогам до пожежних напірних рукавів, які за призначенням мають бути гнучкими. З аналізу даних робіт [21, 22] можна зробити висновок про перспективність використання барвників типу кумарину (далі *Coum* – *coumarin*). Існує ціла низка барвників цього типу [23]. Оптичні характеристики найбільш придатних із них наведені в табл. 1 за даними [24].

**Табл. 1. Оптичні характеристики люмінесцентних добавок [23, 24]**

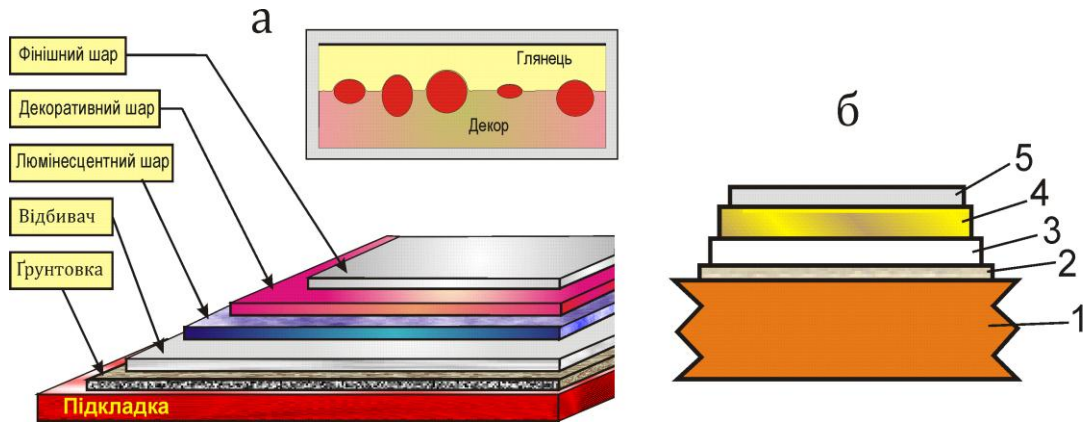
( $\lambda_{em}$  – довжина хвилі максимуму люмінесценції,  $\lambda_{ex}$  – максимуму збудження,  $\eta$  – квантовий вихід,  $C_{max}$  – гранична концентрація у розчині, мг/л)

№	ЛД	$\lambda_{ex}$ , нм	$\lambda_{em}$ , нм	$\eta$ , %	$C_{max}$ , %
1	Coum-1	350-365	470	0,73	3
2	Coum 2	340-365	450		3
3	Coum 6	458-514	538		12,5
4	Coum 7	400-420	535	0,70	5
5	Coum 30	400-420	515	0,70	1
6	Coum 102	400-420	495		1
7	Родамин Б (RB)	458-514	630		2

## **7. Обґрунтування можливості скорочення кількості шарів захисного покриття**

Розглянемо типову структуру покриття, щоб обґрунтувати можливість зменшення його товщини за рахунок скорочення числа шарів.

Нагадаємо, що зазвичай покриття має багатошарову структуру [7, 10] і кількість шарів може досягати п'яти й більш [25, 26]. Передбачається, що кожен шар виконує своє функціональне призначення. Структуру багатошарового покриття, що складається з п'яти [7, 27] або чотирьох [13] шарів, схематично представлено на рис. 1.



**Рис. 1. Структура багат шарового покриття (а). На вкладці малюнка показана межа між декоративним та фінішним шарами. Люмінесцентне 4-х шарове покриття (б), що складається з підкладки (1), ґрунту (2), відбиваючого (3) та люмінесцентного (4) шарів, і глянцю (5).**

Розглянемо докладно фізичний сенс кожного шару з урахуванням його функціонального призначення, а також перспективні матеріали, які можуть забезпечити реалізацію тієї чи іншої функції.

- Перший шар являє собою ґрунтовку, його наявність або відсутність визначається адгезією полімерної основи покриття до матеріалу підкладки. Нанесення першого шару особливо актуально в разі використання металевих або пластмасових підкладок. Якщо адгезія полімерної основи до тканинного каркаса досить велика, немає необхідності у використанні ґрунтовки.

- Другий шар призначений для посилення яскравості люмінесценції і містить білий наповнювач з великим коефіцієнтом відбиття в області, де розташовується максимум спектра свічення і максимум спектра збудження.

- Люмінесцентний шар є головним елементом даної структури, він містить молекули або частинки люмінофора. Саме тут енергія збудження перетворюється в видиме світло.

- Декоративний шар інколи використовується для надання покриттю естетичних особливостей, наприклад, необхідного забарвлення. Це особливо актуально в будівництві, промисловому і художньому дизайні, рекламі.

- Верхній лаковий шар, який зазвичай називають «глянцем», призначений для вирівнювання шорсткості поверхні і надання їй блиску. Для ілюстрації ефекту глянцю на вкладці рис. 1 показана межа з частинками наповнювача між декоративним та фінішним шарами. Фінішний шар використовують також для надання покриттю гідрофобних або зносостійких властивостей.

Раніше було запропоновано двошарове люмінесцентне покриття для знакових евакуаційних систем [10]. У цьому технічному рішенні верхній фосфоресцентний шар виконував також захисну і водовідштовхувальну функцію, а нижній шар суміщав призначення відбивача та ґрунту за рахунок введення галуазиту у вигляді дрібної фракції трубчатої форми (далі *HNT* – *halloysite nanotubes*). Останній мінерал слугував в якості промоутера адгезії.

Оскільки більшість сучасних пожежних рукавів виконується з ниток білого кольору, то можна сподіватися, що тканий каркас слугуватиме відбивачем світла. Зовнішній вигляд пожежного напірного рукава типу 51Т надано на рис. 2а. Крива 1 на рис. 2б представляє спектр відбиття  $R(\lambda)$  такого каркаса, де  $R$  – коефіцієнт відбиття.

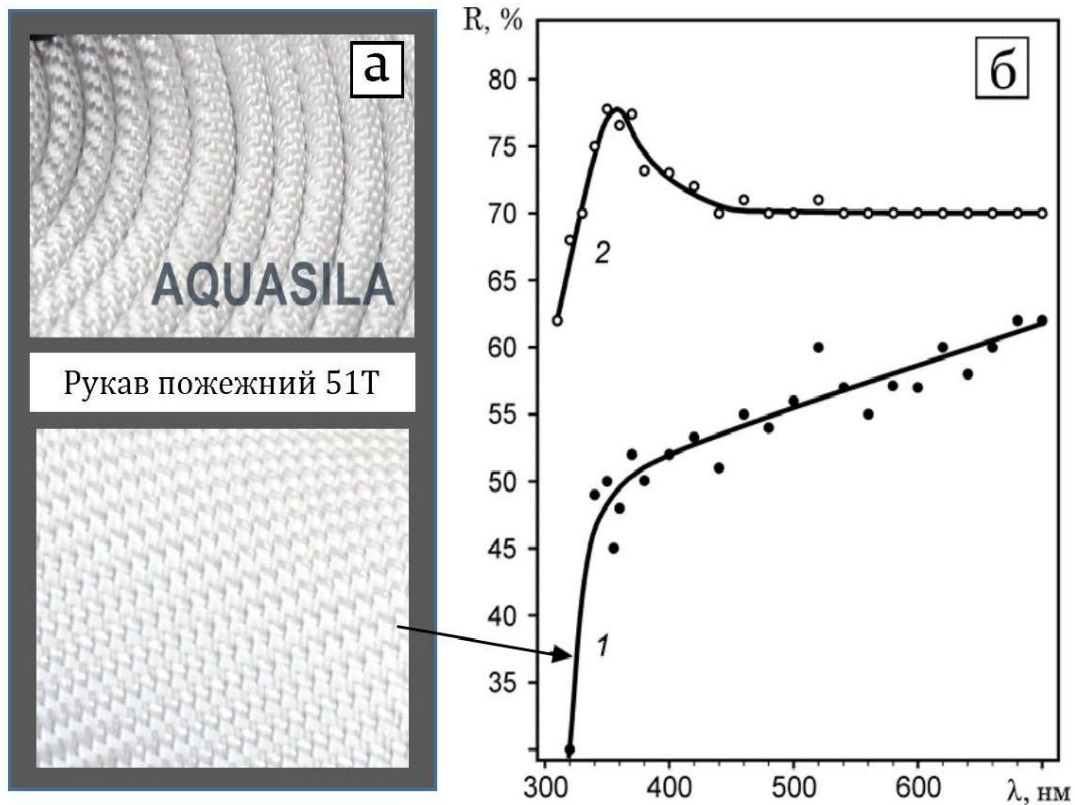


Рис. 2. Зовнішній вигляд каркаса пожежного напірного рукава (а), спектри відбиття його поверхні (б) без захисного покриття (1) і теж саме за наявності відбиваючого покриття (2) з наповнювачем  $Al_2O_3$ .

Для порівняння кривою 2 на рис. 2б надано спектр відбиття зовнішньої поверхні такого каркаса з наповнювачем  $Al_2O_3$  згідно з рецептурою [10]. Видно, що білий каркас віддзеркалює приблизно 55 % падаючого на нього світла на довжині хвилі  $\lambda = 530$  нм і 59 % на  $\lambda = 630$  нм. Хоча крива 1 поступається за коефіцієнтом відбиття кривій 2, значення  $R$  значно кращі у порівнянні з такими ж для брезентових рукавів. Галузит зазвичай має білий (іноді сірий) колір і не погіршує поглинання каркаса, якщо кількість ННТ не перевищує 2–3 %.

## 8. Розробка способу отримання люмінесцентного покриття

На основі обраних матеріалів запропоновано склад композиції для нанесення флуоресцентного покриття на зовнішню поверхню пожежних напірних рукавів. Нагадаємо, що полімерною основою покриття обрано еластомер Sylgard-184, а люмінесцентною добавкою барвник Coum-7, крім вказаних інгредієнтів композиція додатково містить ННТ. Запропоновану



композицію наносять на пожежний рукав білого кольору, наприклад марки 51Т фірми AQUASILA. У цьому випадку сама підкладка (тканий каркас із ниток білого кольору) виконує роль відбивача світла. Композицію для люмінесцентного шару готують таким чином. У скляний стакан зважують 90,9 г полімерної основи покриття (компонента А компаунда Sylgard-184), додають 0,12 г люмінофора Coum-7 і перемішують склад на магнітній мішалці впродовж 5 хвилин. Додають 10,0 г галуазиту і далі перемішують склад упродовж ще 40 хвилин. В отриману суміш додають 8,8 г компонента В еластомеру Sylgard-184. Після ретельного перемішування складу впродовж 5 хвилин отримують композицію з життєздатністю 2,2 години. Люмінесцентний шар наносять на тканинний каркас пензликом і вирівнюють шпателем. Отвердження шару проводять за температури 150 °С упродовж 10 хв.

Отже, запропонована композиція складається з чотирьох компонентів при такому їх співвідношенні, мас. %:

Sylgard-184 компонент А	90,9;
Sylgard-184 компонент В	9,09;
Люмінофор Coum-7	0,12;
Наповнювач ННТ	3,0.

Вибір матеріалів полімерної основи й барвника обґрунтовано вище. Наповнювач ННТ введено до складу композиції з метою підвищення адгезії до волокон каркаса. Мінерал галуазит представляє собою алюмосилікатні глинисті нанотрубки білого кольору з діаметром частинок 50...200 нм і довжиною 100...1000 нм. Відомо, що введення цієї добавки до полідиметилсилоксанових каучуків із кінцевими винільними групами дає змогу не тільки підвищити адгезію до підкладки [28], але й стійкість до ультрафіолетового опромінювання [29]. Крім того, за даними [30] галуазит надає покриттям міцності і навіть антимікробні властивості [31]. Відомо також, що введенням галуазиту можна істотно підвищити фото- і термостійкість тканинної підкладки і запобігти тим самим деградації її механічних характеристик у процесі експлуатації [7].

Порошок ННТ має білий колір, тобто можна припустити, що він у малих кількостях не погіршує коефіцієнт відбиття підкладки, крім того, відомо, що введення нанотрубок галуазиту за даними [32, 33] дозволяє також збільшити вогнестійкість покриття.

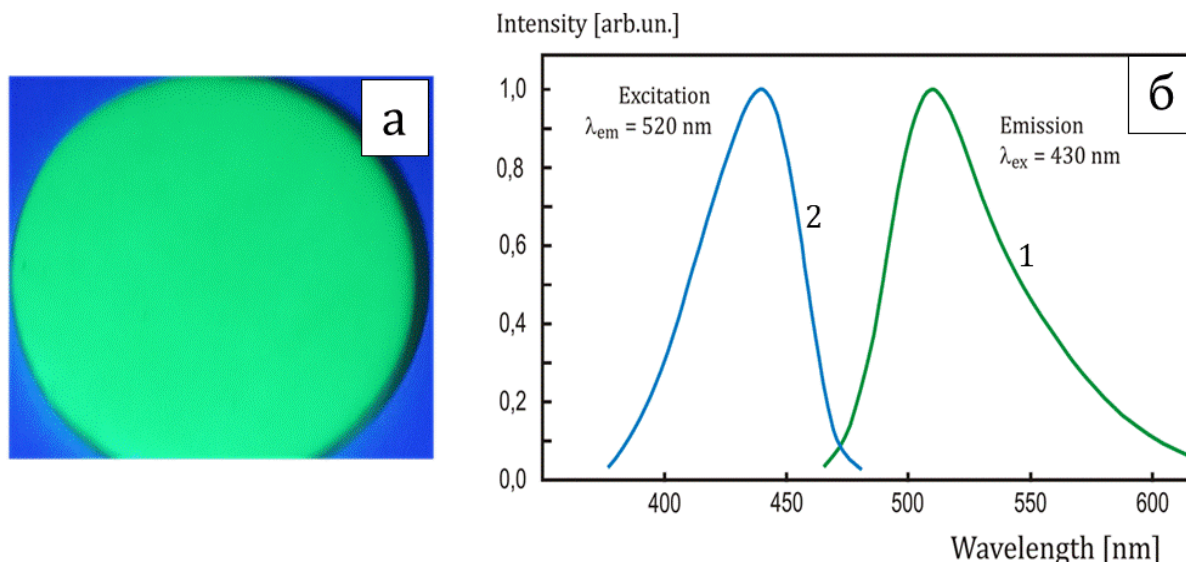
## **9. Вплив складу композицій на гідрофобні властивості та експлуатаційні характеристики покриттів**

### **9.1 Люмінесцентні властивості покриття**

Розглянемо насамперед спектри люмінесценції і збудження зразків. Для зручності вивчення флуоресценції запропоноване покриття наносили на диск із прозорого в ультрафіолетовій області скла КУ діаметром 30 та товщиною 3,2 мм. Зовнішній вигляд зразка з захисним покриттям і його зелена люмінесценція при збудження УФ-ліхтариком ( $\lambda_{ex} \sim 390$  нм) представлені на рис.3а.

Видно, що отримані зразки з зовнішнім покриттям мають інтенсивну флуоресценцію під дією УФ-світла.

Крива 1 на рис. 3б представляє спектр люмінесценції такого зразка при збудженні фотонами з  $\lambda_{ex} = 430$  нм, а крива 2 – спектр збудження при реєстрації світіння в області  $\lambda_{em} = 520$  нм. Видно, що зелене світіння ефективно збуджується як у ближній частині УФ-спектру, так і фотонами з короткохвильової частини видимого діапазону.



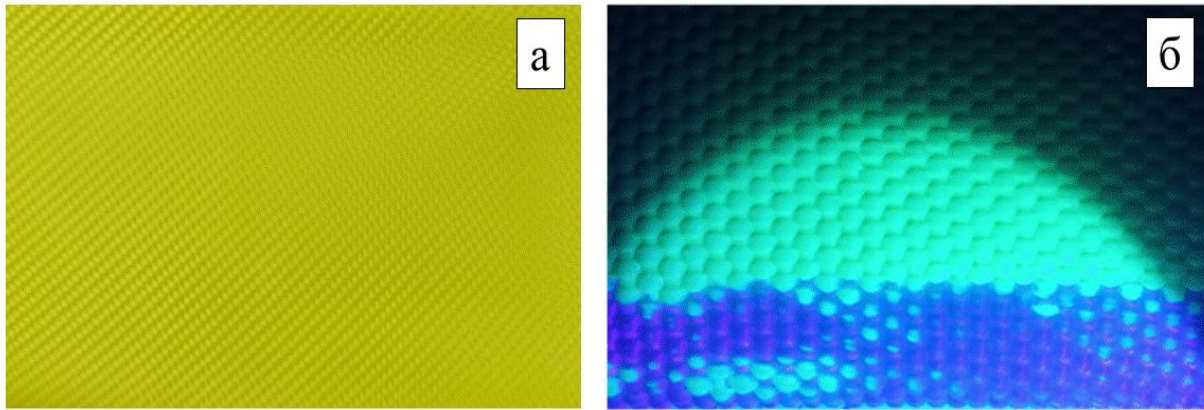
**Рис. 3.** Зовнішній вигляд запропонованого покриття на скляному диску діаметром 30 мм (а) при збудженні світлом з  $\lambda_{ex} = 390$  нм. Спектр люмінесценції (1) і збудження (2) цього зразка (б)

Порівняння форми кривої 1 з відомими літературними даними [23] щодо люмінесценції Coim-7 у розчинах дозволяє зробити висновок про те, що введення люмінофора в полімерну матрицю Sylgard-184 майже не впливає на положення і форму смуги світіння.

Відповідно до даних табл. 1 максимум флуоресценції добавки Coim-7 розташований на 515 нм, що практично співпадає із значенням  $\lambda_{em} = 520$  нм крива 1 на рис. 3б). Зсув максимуму на 5 нм є характерним для зміни оточення центра люмінесценції. З вигляду кривої 2 видно, що максимум люмінесценції розташовується в синій області спектра ( $\lambda_{ex} = 440$  нм), для якої існують ефективні світлодіоди, які можна вмонтувати у мобільний телефон.

### 9.2 Декоративні властивості покриття.

Далі розглянемо декоративні властивості зразків. Нагадаємо, що чисельні користувачі зауважують, що добре помітними у світлі автомобільних фар є рукави яскравого жовтого або червоного кольору. При проведенні експериментів виявилось, що добавка Coim-30 не тільки надає захисному покриттю люмінесцентні властивості, як це добре видно на рис. 4 б) (зверніть увагу на виражену границю між освітленою та неосвітленою частиною поверхні, а також на поверхню з покриттям і без нього), а також забарвлює захисну плівку у жовтий колір, що добре видно на рис. 4 а).

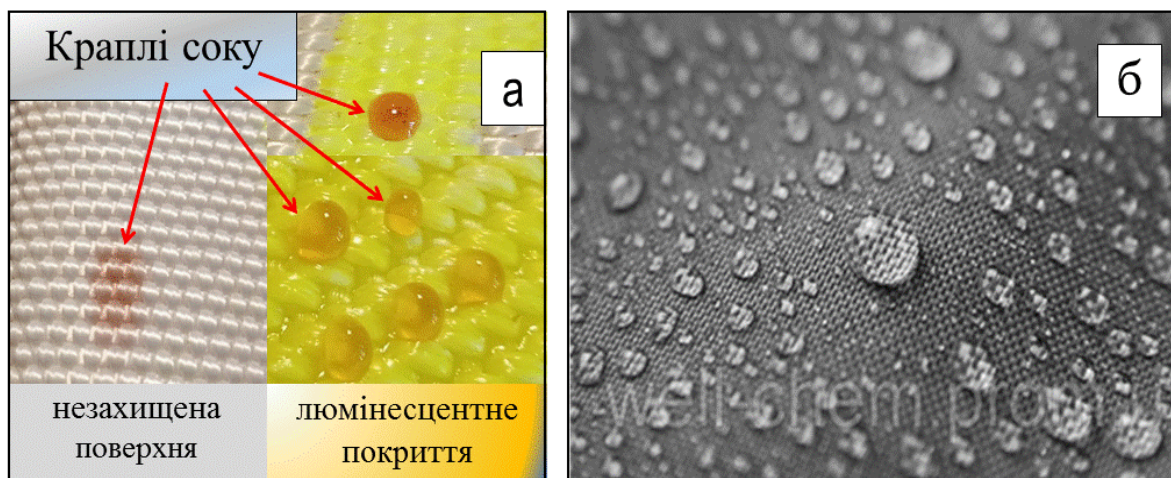


**Рис. 4.** Зовнішній вигляд фрагмента пожежного напірного рукава (а) з нанесеним покриттям жовтого кольору, свічення покриття (б) при збудженні УФ-ліхтарем ( $\lambda_{\text{ex}}=390$  нм)

Отже, люмінесцентний шар спроможний одночасно виконувати два функціональних призначення – декоративного та люмінесцентного шару, тобто кількість шарів, зображених на рис. 1, можна скоротити з п'яти до чотирьох.

### 9.3 Гідрофобні властивості покриття

Розглянемо ще одне функціональне призначення захисного покриття – його водовідштовхувальні властивості. На рис. 5 надано фотографії, що ілюструють ці властивості.



**Рис. 5.** Фотографія краплі гранатового соку на звичайній та захищеній поверхні пожежного рукава (а). Краплини води на гідрофобному покритті Dynasylan (б). Фото (б) взято з сайту [36].

Гідрофобність прийнято зазвичай характеризувати крайовим кутом змочування і кутом скочування [34, 35], проте для хвилястої поверхні тканини вимірювання зазначених кутів не є коректним. Нагадаємо, що крайовий кут змочування для Sylgard-184 складає  $107^\circ$  [7].

Оскільки головною метою роботи була розробка саме люмінесцентного покриття за умови збереження водовідштовхувальних властивостей полімерної матриці, ми обмежимося лише ілюстрацією гідрофобних властивостей покриття

за аналогією з [35, 36]. Рис. 5а демонструє фотографії крапель гранатового соку на поверхні каркаса пожежного рукава з захисною плівкою і без неї. На рис.5б надано зображення крапель води на тканині зі стандартним водовідштовхувальним покриттям (Dynasytan) [37], як це прийнято для досліджень такого роду. Порівнюючи частини «а» і «б» рис. 5 можна заключити, що запропонованому флуоресцентному покриттю притаманні і водовідштовхувальні властивості.

Отже, люмінесцентний шар спроможний одночасно виконувати ще одне (крім декоративного покриття) функціональне призначення, а саме – гідрофобного (водовідштовхувального) шару.

Для подальшого аналізу перелічимо вказані переваги окремо:

- запропоноване покриття має інтенсивну флуоресценцію, за рахунок чого рукава є добре помітними у темряві;
- декоративні властивості шару надають покриттю жовтий колір і рукава стають добре помітними на снігу або асфальті;
- завдяки гідрофобності полімерної основи рукава набувають водовідштовхувальні властивості;
- у разі використання підкладки білого кольору, відбиваючий шар можна не наносити.

Крім зазначених переваг, передбачалося, що розроблене покриття має підвищену адгезію до підкладки і здатне запобігати негативному впливу атмосферних чинників. Реалізація цих можливостей передбачає стабільність характеристик захищених виробів у часі, тобто підвищення терміну експлуатації пожежних рукавів.

Тому, далі розглянемо захисну функцію покриттів.

#### 9.4 Захисні властивості покриття

Нагадаємо, що під дією вологи і УФ-світла відбувається деградація експлуатаційних характеристик тканого каркаса [16]. Насамперед це стосується розривного тиску, зменшення якого з часом призводить до скорочення терміну експлуатації рукавів. Стабільність експлуатаційних характеристик виробів зазвичай прогнозується за результатами кліматичних випробувань.

У роботі [7] випробування проводилися на зразках арамідної тканини розміром 17×21 см з двошаровим флуоресцентним покриттям, тому для одношарового флуоресцентного покриття були проведені аналогічні іспити, які описані в розділі «Методи і матеріали».

Кліматичні випробування покриттів, що досліджувались, проводились за методикою вказаної в розділі «Методи і матеріали».

Результати досліджень щодо впливу кліматичних факторів на характеристики люмінесцентних покриттів надані в табл. 2.

**Табл. 2. Вплив кліматичних іспитів на інтенсивність свічення ( $J_{ph}$ ) і зовнішній вигляд люмінесцентних покриттів в залежності від їх складу**

№	Склад покриття, % мас.			Характеристики після іспитів	
	Sylg.-184	Coum7	HNT	$J_{ph}$ , %	Зовнішній вигляд

1	100	0,1	–	83	Поверхневі дефекти площею 100 мм <sup>2</sup>
2	100	0,1	1	89	Дефекти загальною площею 10 мм <sup>2</sup>
3	100	0,1	3	100	Дефекти загальною площею 3,0 мм <sup>2</sup>
4	100	0,1	5	100	Без дефектів
5	100	0,1	6	92	Дефекти загальною площею 3,0 мм <sup>2</sup>

З аналізу результатів табл. 2 випливає, що в зразках без ННТ після випробувань спостерігаються поверхневі дефекти. Для зразків з покриттями, що вміщують 3-5% ННТ, не спостерігається ні виникнення відшарування, ні погіршення  $J_{ph}$ , тобто такі зразки успішно витримали кліматичні випробування. Для таких зразків стабільність експлуатаційних характеристик покращується. Збільшення вмісту ННТ до 6 % призводить до появи поверхневих дефектів, що вочевидь пов'язано зі скупченням ННТ у деяких ділянках плівки, тобто утворенням агломератів нанотрубок, наслідком цього процесу є зменшення їх середньої концентрації.

#### 9.5 Вогнестійкість покриття

Випробування на вогнестійкість проводили впродовж 15, 50 і 120 секунд аналогічно до іспитів, що були проведені раніше з двошаровими фосфоресцентними покриттями [7]. Результати щодо впливу одношарових покриттів на вогнестійкість арамідної тканини наведені в табл. 3. Нагадаємо, що арамідна тканина вважається вогнестійкою, вона зазвичай витримує вплив відкритого полум'я впродовж 100с і більше.

Відомо, що інколи нанесення покриття призводить до погіршення вогнестійкості, це характерно для композицій, які вміщують легколеткі та горючі розчинники. Так, зразок 7, що був виготовлений з використанням бензину, як розчиннику, показав стійкість до відкритого полум'я 45 с, що співпадає з даними, наведеними в [7].

Аналізуючи дані табл. 3 можна зробити висновок, що зразки 4 і 5 із захисним покриттям товщиною  $\sim 135$  г/м<sup>2</sup> показали вогнестійкість не гірше 120 с. Формально вони не відрізняються в цьому сенсі від зразка 6, на який було нанесено двошарове фосфоресцентне покриття товщиною  $\sim 190$  г/м<sup>2</sup>.

**Табл. 3. Вплив флуоресцентного покриття на вогнестійкість підкладки. Нумерація згідно з табл. 2**

№	Склад покриття	Товщина (г/м <sup>2</sup> )	вогнестійкість після випробувань протягом:		
			15 с	50 с	120 с
3	Відповідно до запропонованого способу	130	+	+	+
4	Відповідно до запропонованого способу	135	+	+	+
5	Відповідно до запропонованого способу	135	+	+	+



6	За технічним рішенням [10]	190	+	+	+
7	Згідно [7] (розчинник – бензин)	130	+	–	–
8	Без покриття	–	+	+	–

Отже, можна зробити висновок, що зразки тканин із нанесеним покриттям запропонованого складу успішно витримали кліматичні випробування, а також іспити на вогнестійкість.

### **10. Обговорення результатів дослідження механічних та захисних функцій покриття**

Особливості запропонованого методу полягають у скороченні до мінімуму кількості шарів покриття, а у разі використання підкладки білого кольору, відбиваючий шар можна не наносити. Отримані результати свідчать, що таке покриття до того ж набуло багатофункціональних властивостей, чого не спостерігалось у інших дослідженнях. Так, отримані нами результати, які наведені в табл. 2 свідчать, що введення HNT до складу компаунда Sylgard-184 дає змогу збільшити адгезію полімерної основи до волокон арамідної тканини (склади 4 і 5). До того ж, цей результат повністю збігається з даними [28, 32] щодо покращення адгезії кремнійорганічного зв'язуючого за рахунок введення HNT. Унаслідок покращення адгезії ефект відшарування покриття від підкладки не спостерігається, що передбачає збільшення терміну експлуатації. Збільшення концентрації галуазиту понад 5 % призводить до появи численних поверхневих дефектів, що пояснюється утворенням агломератів HNT, і зменшення концентрації модифікатора на інших ділянках поверхні.

З аналізу даних табл. 3 випливає, що запропонований склад композиції й розроблений спосіб нанесення покриття дозволяє не тільки зберегти вогнестійкість арамідної тканини, яка складала в наших експериментах величину приблизно 100 с, але й підвищити її до величини понад 120с. Зауважимо, що це реалізовано без використання ефективних антипіренів, таких як галогеновмісні або фосфорорганічні сповільнювачі горіння.

Наведеним дослідженням притаманні наступні обмеження, а саме, незважаючи на те що формально зразки з флуоресцентним покриттям показали вогнестійкість ~120 с, необхідно зауважити, що введення органічного люмінофора в композицію, навіть у мізерних кількостях, не сприяє підвищенню вогнестійкості силіконової матриці. Так аналіз пошкодженої зони (тобто зони зміни кольору) на зворотному боці тканини показує, що вона має більший розмір у зразків запропонованого складу порівняно зі зразками, на які нанесено двошарову фосфоресцентну плівку. Це природно пояснюється меншою товщиною одношарового покриття.

Перевага даного дослідження полягає в новизні та оригінальності запропонованого способу нанесення люмінесцентних покриттів в один шар, оскільки він є більш простим, товщина захисної плівки є помітно меншою, тому тканина залишається м'якою і зручною; запропоноване покриття має інтенсивну

флуоресценцію, за рахунок чого рукава є добре помітними у темряві; декоративні властивості шару надають покриттю жовтий колір і рукава стають добре помітними на снігу або асфальті; завдяки гідрофобності полімерної основи рукава набувають водовідштовхувальні властивості.

Таким чином, результати проведених експериментальних досліджень свідчать, що люмінесцентний шар, незважаючи на меншу товщину, успішно виконує функцію захисного покриття і захищає тканину від негативного впливу атмосферних чинників, збільшуючи фотостійкість тканинної підкладки і запобігаючи деградації її механічних характеристик у процесі експлуатації. Подальший розвиток таких досліджень на нашу думку слід проводити у напрямку пошуку люмінофорів, які зберігають високу інтенсивність флуоресценції з підвищенням температури, а також пошуку наповнювачів голчатої форми на заміну коштовних нанотрубок галуазиту.

## 11. Висновки

1. Запропоновано склад одношарового захисного флуоресцентного покриття для пожежних рукавів, який дозволяє скоротити число шарів покриття до одного за рахунок суміщення декількох функцій. Показано, що ефективною флуоресцентною добавкою зеленого кольору для кремнійорганічної основи є Соm-7, який, крім того, надає покриттю бажаного жовтого кольору.

2. Перспективною полімерною основою флуоресцентних покриттів є силіконовий еластомер Sylgard-184; захисні властивості полімерного покриття на його основі дозволяють запобігти деградації характеристик тканого каркаса;

3. Рекомендований склад композиції і розроблений спосіб нанесення покриття дозволяють реалізувати його багатофункціональність – покращення адгезії полімерної основи до підкладки, вогнестійкості тканинного каркасу, стійкості до негативного впливу атмосферної вологи, кисню та УФ-випромінювання. Це дає можливість мінімізувати кількість шарів захисного покриття та вагу напірних рукавів з одночасним покращенням їх захисних та експлуатаційних характеристик.

4. Показано, що розроблене люмінесцентне покриття зберігає водовідштовхувальні властивості, які притаманні полімерній основі Sylgard-184, наявність добавок HNT і Соm-7 у зазначених кількостях не впливає на гідрофобність полімерної основи.

5. Покращення адгезійних властивостей покриття шляхом введення наповнювача галуазиту, разом з їх атмосферо- та вогнестійкістю, дозволяє прогнозувати збільшення терміну експлуатації рукавів. Показано, що механічні характеристики отриманих зразків не змінюються після кліматичних випробувань. Флуоресцентна добавка забезпечує необхідний колір пожежного рукава, який добре помітний при штучному освітленні, що покращує умови експлуатації при задимленні або темноті.

## Література

1. Протипожежна техніка. Рукави пожежні плоскоскладані для пожежно-

- рятувальних автомобілів. Загальні вимоги та методи випробування. ДСТУ 9069:2021 [Чинний від 2021-08-01] ДП «УкрНДНЦ», 2021, 32 с.
2. Довідник пожежного-рятувальника. Харків. 2017. Рукава пожежні. Пожежний експерт. <http://www.fire-expert.ck.ua>
  3. Ларін О.Н., Чернобай Г.А., Назаренко С.Ю., Виноградов С.А. Визначення дисипативних властивостей матеріалу напірного пожежного рукава // *Проблеми пожежної безпеки*. 2018. вип. 43. С. 91-99.
  4. Fire Hose of Syntex Signal with fluorescence coating. <https://en.osw-eschbach.de/fire-fighting-hoses/syntex-signal-extra-robust-gelb/>
  5. Рукава пожежні напірні. <http://www.Aquasila.org.ua>
  6. Gang, Xiong; Zhanping, Zhang; Yuhong, Qi. Effect of the properties of long afterglow phosphors on the antifouling performance of silicone fouling-release coating // *Progress in Organic Coating*. 2022. Vol. 170. P. 106965. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106965>
  7. Андриющенко Л.А., Борисенко В.Г., Горонескуль М.М., Кудін О.М. Евакуаційні знаки з люмінесцентними покриттями на основі еластомеру Sylgard-184 // *Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація*. 2021. т. 5, № 2. С. 5-18.
  8. Fire Retardant Polymers and Composite Materials (under D.-Y. Wang Ed.) // Woodhead Publishing, 2016, 342 p.
  9. Skorodumova, O.; Tarakhno, O.; Chebotaryova, O.; Hapon, Y.; Emen, F.M. Formation of Fire Retardant Properties in Elastic Silica Coatings for Textile Materials // *Problems of Emergency Situations: Materials and Technologies*. 2020. P. 25–31.
  10. Спосіб нанесення люмінесцентного покриття: пат. 147605 Україна. № u202007407; заявл. 20.11.2020; опубл. 26.05.2021; Бюл. № 21. 4 с.
  11. Тарахно Е.В., Андриющенко Л.А., Кудин А.М., Трефилова Л.Н. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования // *Проблемы пожарной безопасности*. 2014. № 36. С. 243-258.
  12. Arsheen Moiz, Rajiv Padhye and Xin Wang, Durable Superomniphobic Surface on Cotton Fabrics via Coating of Silicone Rubber and Fluoropolymers // *Coatings*. 2018, vol. 8, P. 104; <https://doi.org/10.3390/coatings8030104>
  13. Glow in dark composition formula with different afterglow colors and methods of processing: pat. WO 2007052092 A1. Application PCT/IB2005/ 053594; priority 03.11.2005; publication date 10.05.2007
  14. Shpilinskaya, A.L.; Kudin, A.M.; Andryushchenko, L.A.; Didenko, A.V.; Zelenska, O.V. A protective hydrophobic coating for CsI(Tl) crystals // *Instr. Exp. Technique*. 2020, vol. 63, 1. P. 30-33. <https://doi:10.1134/s0020441219060137>
  15. Luminous, reflective and color-changing fire hose: pat. CN 203763745U. Appl. CN201420190112.3U; priority date 18.04.2014; publ. date 13.08.2014.
  16. Vohlidal, J. Polymer degradation: a short review // *Chemistry Teacher International*. 2020. Vol. 3(2). P. 213-220. <https://doi:10.1515/cti-2020-0015>
  17. Kudin, A.M.; Andryushchenko, L.A.; Gres', V.Yu.; Didenko, A.V.; Charki-na, T.A. How the surface-processing conditions affect the intrinsic luminescence of



- CsI crystal // *J. Opt. Technology*. 2010. Vol. 77(5). P. 300-302.  
<https://doi.org/10.1364/JOT.77.000300>
18. Olewnik-Kruszkowska, E.; Brzozowska, W.; Adamczyk, A.; Gierszewska, M.; Wojtczak, I.; and Sprynskyy, M. Effect of Diatomaceous Biosilica and Talc on the Properties of Dielectric Elastomer Based Composites // *Energies*. 2020. Vol. 13(21). P. 5828-5845. <https://doi.org/10.3390/en13215828>
  19. Elastomer Sylgard-184. URL: [www.dow.com/en-us/pdp.sylgard-184-silicone-elastomer-kit.01064291z.html#overview](http://www.dow.com/en-us/pdp/sylgard-184-silicone-elastomer-kit.01064291z.html#overview)
  20. Гриньов Б.В., Сахно Т.В., Сенчишин В.Г. Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери. Харків : Інститут монокристалів, 2003. 576 с.
  21. Andryushchenko, L.A.; Vinograd, E.L.; Gavrilyuk, V.P.; Grinev, B.V.; Kudin, A.M.; Charkina, T.A. Effect of Optical Selectivity and Surface Condition of CsI Crystals on Their Scintillation Parameters // *Instr. Exp. Techniques*. 1997. Vol. 40, No 4. P.454-456.
  22. Goriletsky, V.I.; Zaslavsky, B.G.; Zosim, D.I.; Charkina, T.A.; Trefilova, L.N.; Renker, D.; Ritt, S.; Mzavia, D.A. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research*. 2002. Vol. A486. P. 40-47. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00672-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00672-1)
  23. Krasovitskii, B.M.; Bolotin, B.M. Organic luminescent materials. 2018. Weinheim; New York, NY, USA: 340 p.
  24. Duarte, F.J. and Hillman, L.W. (Eds). Dye Laser Principles with Applications (Quantum Electronics – Principles & Applications Series) // Academic Press Inc, New York, 1990. 472 p.
  25. Lambourne, R.; Strivens, T.A. (Ed). Paints and surface coatings. Theory and practice. Second edition. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.1999. 784 p.
  26. Makhlof, A.S.H. and Scharnweber, D. Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. Butterworth-Heinemann, Elsevier. 2015. 688 p.
  27. Articles exhibiting durable fluorescence: pat. EP 0 489 561 A1. Application number: 91311189.4; priority date 06.12.1990 of US 624195; Date of publication of application: 10.06.92; Bulletin 92/24.
  28. Alhhuthali, Abdullah; Low, I.M. Influence of halloysite nanotubes on physical and mechanical properties of cellulose fibers reinforced vinyl ester composites // *J. Reinforced Plastics and Composites*. 2013. Vol. 32(4). P. 233-247. <https://doi.org/10.1177/0731684412467392>
  29. Peng, Y; Daoyong Tan; Bergaya, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects // *Applied Clay Sci*. 2015. vol. 112-113, P. 75-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
  30. Lvov, Y.; Wang, W.; Zhang, L. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Advanced materials*. 2016. 28(6): 1227-50. <https://doi.org/10.1002/adma.201502341>
  31. Wei W., Minullina R., Abdullayev E. Enhance deficiency of antiseptics with sustained release from clay nanotubes // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. P. 488-494. <https://doi.org/10.1039/C3RA45011B>

32. Liu, M.; Jia, Z.; Jia, D.; Zhou, C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite // *Progress in Polymer Science*. 2014. vol. 39, Is. 8. P. 1498-1525. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>
33. Le Wan, Cong Deng, Ze-Yong Zhao, Hong Chen and Yu-Zhong Wang. Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress (Review) // *Polymers*. 2020. vol. 12. P.429-453. <https://doi:10.3390/polym12020429>
34. Crawford, R., and Ivanova E. Super hydrophobic surfaces. Elsevier Inc. 2015. 180 p.
35. Yuxing Bai, Haiping Zhang; Yuanyuan Shao; Hui Zhang; Jesse Zhu. Recent Progresses of Superhydrophobic Coatings in Different Application Fields: An Overview // *Coatings*. 2021. Vol. 11, No 2. P. 116-130. <https://doi.org/10.3390/coatings11020116>
36. Водовідштовхувальні просочення для одягу, взуття та спорядження. Durable Water Repellent, Dynasil. <https://www.kant/articles/2634967/>

### Abstract

The operational characteristics of fire hoses are considered, such as: mechanical strength, hydrophobicity, resistance to influence of climatic factors, heat and fire resistance, visibility in the dark, etc., depending on the presence of external protective coating and its component composition. It is namely the ingredient composition influence on the characteristics of the ready products that was the object of research. Based on the analysis of known data, it has been concluded that elastomer Sylgard-184 is a promising polymer base for fluorescent coatings; an effective dopant for green fluorescence is a Coum-7, which also dyes the fire hose the desired bright yellow; introduction of halloysite nanotubes increase significantly the adhesion of coating to substrate. It has been shown that fire resistance of substrate does not deteriorate after applying a coating. The protective properties of single-layer coating make it possible to increase resistance of fabric to UV light and the negative effects of atmospheric factors, thus the coating prevents degradation of fabric frame characteristics during operation. It has been shown that mechanical characteristics of the obtained samples do not change after climatic tests, which allows predicting an increase in the service life. On a base of Sylgard-184 compound it has been developed a composition for applying a fluorescent coating onto outer surface of fire hoses. This composition contains a solution of Coum-7 in ethyl alcohol and a halloysite nanotubes as a filler. The proposed technique of luminescent coating applying is simpler compared to the analogs, thickness of single-layer film is noticeably smaller. So the fabric becomes softer and more comfortable, and the frame of fire hoses does not lose its flexibility.

**Key words:** fluorescent coating, polymer composition, protective coating, fire resistance, fire hoses, operational characteristics.

### References

1. Firefighting equipment. Flat-folded fire hoses for fire-rescue vehicles. General requirements and test methods. (2021). DSTU 9069:2021 [Valid from 2021-08-01] DP UkrNDNC. [http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=](http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=)

- 93904.
2. Firefighter-rescuer's directory. (2017) Kharkiv. Available at: <https://dsns.gov.ua/upload/9/5/7/7/2018-10-2-112-dovidnik-pozeznogo-ryatuvalnika-2018.pdf>
  3. Yong-Taek, H., Byung-Gyun, N., Se-Hong, M. (2017). The Development of High Pressure Long Distance Fire-fighting Hose with Phosphorescent Performance. *Fire Science and Engineering*, 31(5), 63–69. Available at: doi: <https://doi.org/10.7731/KIFSE.2017.31.5.063>.
  4. Fire Hose of *Syntex Signal* with fluorescence coating. <https://en.osw-eschbach.de/fire-fighting-hoses/syntex-signal-extra-robust-gelb/>
  5. Fire pressure hose of AQUASILA. Available at: <http://www.Aquasila.org.ua>
  6. Gang, Xiong; Zhanping, Zhang; Yuhong, Qi. Effect of the properties of long afterglow phosphors on the antifouling performance of silicone fouling-release coating // *Progress in Organic Coating*. 2022. Vol. 170. P. 106965. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106965>
  7. Andryushchenko, L., Borisenko, V., Goroneskul, M.,Kudin, A. (2021). Evacuation signs with luminescent coating based on Sylgard-184 elastomer. *Emergency Situations: Prevention and Liquidation*, 5(2), 5-18. Available at:<https://doi.org/10.31731/2524.2636.2021.5.2>.
  8. Fire Retardant Polymers and Composite Materials (under D.-Y. Wang Ed.) // Woodhead Publishing, 2016, 342 p.
  9. Skorodumova, O.; Tarakhno, O.; Chebotaryova, O.; Hapon, Y.; Emen, F.M. Formation of Fire Retardant Properties in Elastic Silica Coatings for Textile Materials // *Problems of Emergency Situations: Materials and Technologies*. 2020. P. 25–31.
  10. Goroneskul, M., Andryushchenko, L., Kudin, O., Lutsenko, Yu., Borisenko, V., Barabash, I. (2021). Pat. № 147605 UA. Method of applying a luminescent coating. Int. Cl. A62B 3/00, A62B 17/00, C09D 5/00. №u 2020 07407; declared: 20.11.2020; published: 26.05.2021; Bul. №21. Available at: [http://29yjmo6.257.cz/bitstream/123456789/13248/1/pat\\_147605.pdf](http://29yjmo6.257.cz/bitstream/123456789/13248/1/pat_147605.pdf).
  11. Tarakhno, E. V.; Andryushchenko, L. A.; Kudin, A. M.; Trefilova, L. N. (2014). Application of organosilicon polymers for flameproof clothing. *Problems of fire safety*, 36, 243–258. Available at: [https://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol36/tarahno\\_trfilova.pdf](https://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol36/tarahno_trfilova.pdf).
  12. Arsheen Moiz, Rajiv Padhye and Xin Wang, Durable Superomniphobic Surface on Cotton Fabrics via Coating of Silicone Rubber and Fluoropolymers // *Coatings*. 2018, vol. 8, P. 104; <https://doi.org/10.3390/coatings8030104>
  13. Glow in dark composition formula with different afterglow colors and methods of processing: pat. WO 2007052092 A1. Application PCT/IB2005/ 053594; priority 03.11.2005; publication date 10.05.2007
  14. Shpilinskaya, A.L.; Kudin, A.M.; Andryushchenko, L.A.; Didenko, A.V.; Zelenska, O.V. A protective hydrophobic coating for CsI(Tl) crystals // *Instr. Exp. Technique*. 2020, vol. 63, 1. P. 30-33. <https://doi:10.1134/s0020441219060137>
  15. Luminous, reflective and color-changing fire hose: pat. CN 203763745U. Appl. CN201420190112.3U; priority date 18.04.2014; publ. date 13.08.2014.

16. Vohlidal, J. Polymer degradation: a short review // *Chemistry Teacher International*. 2020. Vol. 3(2). P. 213-220. <https://doi:10.1515/cti-2020-0015>
17. Kudin, A.M.; Andryushchenko, L.A.; Gres', V.Yu.; Didenko, A.V.; Charkina, T.A. How the surface-processing conditions affect the intrinsic luminescence of CsI crystal // *J. Opt. Technology*. 2010. Vol. 77(5). P. 300-302. <https://doi:10.1364/JOT.77.000300>
18. Olewnik-Kruszkowska, E.; Brzozowska, W.; Adamczyk, A.; Gierszewska, M.; Wojtczak, I.; and Sprynskyy, M. Effect of Diatomaceous Biosilica and Talc on the Properties of Dielectric Elastomer Based Composites // *Energies*. 2020. Vol. 13(21). P. 5828-5845. <https://doi.org/10.3390/en13215828>
19. Elastomer Sylgard-184. URL: [www.dow.com/en-us/pdp.sylgard-184-silicone-elastomer-kit.01064291z.html#overview](http://www.dow.com/en-us/pdp.sylgard-184-silicone-elastomer-kit.01064291z.html#overview)
20. Grinyov, B.V.; Sakhno, T.V.; Senchishin, V.G. (2003). Optical transparent and fluorescent polymers. Kharkiv: Institute for Single Crystals, 576 p.
21. Andryushchenko, L.A.; Vinograd, E.L.; Gavrilyuk, V.P.; Grinev, B.V.; Kudin, A.M.; Charkina, T.A. Effect of Optical Selectivity and Surface Condition of CsI Crystals on Their Scintillation Parameters // *Instr. Exp. Techniques*. 1997. Vol. 40, No 4. P.454-456.
22. Goriletsky, V.I.; Zaslavsky, B.G.; Zosim, D.I.; Charkina, T.A.; Trefilova, L.N.; Renker, D.; Ritt, S.; Mzavia, D.A. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research*. 2002. Vol. A486. P. 40-47. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00672-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00672-1)
23. Krasovitskii, B.M.; Bolotin, B.M. Organic luminescent materials. 2018. Weinheim; New York, NY, USA: 340 p.
24. Duarte, F.J. and Hillman, L.W. (Eds). Dye Laser Principles with Applications (Quantum Electronics – Principles & Applications Series) // Academic Press Inc, New York, 1990. 472 p.
25. Lambourne, R.; Strivens, T.A. (Ed). Paints and surface coatings. Theory and practice. Second edition. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.1999. 784 p.
26. Makhlof, A.S.H. and Scharnweber, D. Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. Butterworth-Heinemann, Elsevier. 2015. 688 p.
27. Articles exhibiting durable fluorescence: pat. EP 0 489 561 A1. Application number: 91311189.4; priority date 06.12.1990 of US 624195; Date of publication of application: 10.06.92; Bulletin 92/24.
28. Alhhuthali, Abdullah; Low, I.M. Influence of halloysite nanotubes on physical and mechanical properties of cellulose fibers reinforced vinyl ester composites // *J. Reinforced Plastics and Composites*. 2013. Vol. 32(4). P. 233-247. <https://doi:10.1177/0731684412467392>
29. Peng, Y; Daoyong Tan; Bergaya, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects // *Applied Clay Sci*. 2015. vol. 112-113, P. 75-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
30. Lvov, Y.; Wang, W.; Zhang, L. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Advanced materials*. 2016. 28(6):

- 1227-50. <https://doi.10.1002/adma.201502341>
31. Wei W., Minullina R., Abdullayev E. Enhance deficiency of antiseptics with sustained release from clay nanotubes // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. P. 488-494. <https://doi:10.1039/C3RA45011B>
32. Liu, M.; Jia, Z.; Jia, D.; Zhou, C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite // *Progress in Polymer Science*. 2014. vol. 39, Is. 8. P. 1498-1525. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>
33. Le Wan, Cong Deng, Ze-Yong Zhao, Hong Chen and Yu-Zhong Wang. Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress (Review) // *Polymers*. 2020. vol. 12. P.429-453. <https://doi:10.3390/polym12020429>
34. Crawford, R., and Ivanova E. Super hydrophobic surfaces. Elsevier Inc. 2015. 180 p.
35. Yuxing Bai, Haiping Zhang; Yuanyuan Shao; Hui Zhang; Jesse Zhu. Recent Progresses of Superhydrophobic Coatings in Different Application Fields: An Overview // *Coatings*. 2021. Vol. 11, No 2. P. 116-130. <https://doi.org/10.3390/coatings11020116>
36. Well-Chem. Available at: <https://well-chem.prom.ua/ua/p273516782-Gidrofobizator-dlya-tkanej.html>; Dynasylan®F8815 Available at: <https://products.evonik.com/assets/31/43/163143.pdf>