

Розробка композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту

Н. В. Омельченко, В. І. Дмитренко, Н. В. Лисенко, А. С. Браїлко,
М. Г. Мартосенко

Досліджено хімічний склад природного бішофіту із свердловини № 1 За-
туринського родовища та виявлено достатню насиченість $MgCl_2$ для його ви-
користання як екологічно орієнтованої основи композиційних складів для вогне-
захисту деревини. Експериментальними дослідженнями підтверджена ефек-
тивність застосування органічних синтетичних барвників (метиловий оран-
жевий, бромтимоловий синій) як фарбувальних добавок для заявлених компози-
ційних складів. Визначено технологічні особливості застосування пігментних
концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko», які утворюють з розчином приро-
дного бішофіту двофазні системи. Доведено, що запропоновані фарбувальні
добавки забезпечують стійке забарвлення деревини та насичений колір її пове-
рхні. У лабораторних умовах підтверджена ефективність застосування фар-
бувальних добавок (бромтимоловий синій та метиловий оранжевий; пігмент-
них концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko») для розроблених композицій-
них складів для вогнезахисної обробки деревини. Експериментальними дослі-
дженнями встановлено, що час займистості деревини, обробленої композицій-
ним складом без фарбувальних добавок, збільшується у 4 рази у порівнянні із
необробленою деревиною. Вогнезахисний механізм дії розроблених композицій-
них складів обумовлений послідовними процесами перетворення солі бішофіту
під впливом температури та додаванням ортофосфорної кислоти, що є силь-
ним антипіреном. А введення до композиційного складу фарбувальної добавки
(барвника) метилового оранжевого збільшує час займистості більш ніж у
4 рази, у порівнянні із необробленою деревиною. Таким чином, є підстави стве-
рджувати, що розроблені композиційні склади, що містять фарбувальні добав-
ки (барвники), є екологічно орієнтованими та економічно доцільними. Разом із
тим, отримані результати вирішують комплексне завдання, а саме забезпе-
чення вогне- та біозахисту, а також візуалізації наявності обробки будівель-
них конструкцій житлових та нежитлових будівель із деревини

Ключові слова: бішофіт, фарбувальна добавка, пігментний концентрат,
композиційний склад, вогнезахисний засіб, візуалізація обробки

1. Вступ

Підвищення зацікавленості до результатів наукових розробок в галузі вог-
незахисту зумовлено потребою у створенні вискоефективних засобів захисту
будівельних конструкцій від впливу пожежі та їх впровадженні [1]. Вогнеза-
хист будівельних конструкцій є важливою складовою системи протипожежних
заходів. Даний захист забезпечує профілактику пожеж, знижує горючість мате-

ріалів, запобігає загорянню, уповільнює або навіть припиняє початок пожежі і допомагає швидко її локалізувати. Все це покращує екологічну ситуацію в місцях розташування таких будівель.

У будівельних конструкціях можуть використовуватися різні матеріали – як за походженням, так і за класом пожежної небезпеки. Конструкції з деревини (обрешетування покрівель, дерев'яні конструкції дахів, стропила, конструктивні елементи під'ємів, сцен тощо) залишаються поширеними будівельними матеріалами. Поряд з перевагами, що вигідно вирізняють її поміж інших будівельних матеріалів, деревина має і недоліки, головними з яких є легка займистість і горючість. Вогнезахисна обробка деревини полягає у підвищенні фактичної межі вогнестійкості конструкцій до необхідних значень, та потрібна для обмеження поширення вогню їх поверхнею, включаючи зниження шкідливих побічних ефектів [2]. Проблема зниження пожежної небезпеки деревини, що застосовується у будівництві, є завданням не лише економічним, але має соціальну і екологічну спрямованість. У сучасному будівництві все більш інтенсивно ведеться пошук нових високоефективних засобів вогнезахисту деревини. А, деревина, як розповсюджений у будівництві матеріал, повинна мати відповідну вогнезахисну обробку [3, 4], передбачену протипожежними нормами і правилами для таких об'єктів [5].

Поєднуючи засоби і способи просочування деревини, можна досягати практично будь-яких параметрів вогнезахисту. Таким чином, проблеми, ніби то не існує. Разом із тим вогнезахист, який часто застосовується на практиці, якщо і вирішує завдання, то як правило одне, однак, є актуальною потреба у поєднанні вогнезахисної обробки та візуалізації її наявності, що у свою чергу забезпечить контроль за відсутністю або наявністю такої обробки. Останнім часом, з'явилися засоби, які відносяться до багатофункціональних, здатних одночасно з вогнезахистом вирішувати завдання експлуатаційного характеру. Основним недоліком таких засобів є використання значних енергетичних ресурсів і транспортних витрат. Це зумовлено потребою використання просочувальних установок, які розташовані на значній відстані від об'єктів будівництва. Під час транспортування до місця будівництва, в процесі монтажу та під час експлуатації виникає потреба у збереженні вогнезахисної обробки від вимивання атмосферними опадами. Крім того, недоліком є і те, що обробка просоченої деревини ріжучими інструментами не тільки порушує вогнезахист, але і є фактором швидкого зношування інструменту. І в той же час, обробка пошкоджених ділянок не забезпечує отримання відповідного вогнезахисного ефекту, а якщо пошкодження в результаті дообробки виробів значні, то ефективність такого захисту буде викликати сумніви.

У сучасному будівництві все більш інтенсивно ведеться пошук нових високоефективних засобів вогнезахисту деревини. В той же час, вогнезахист повинен забезпечувати не тільки зниження горючості деревини, але й забезпечувати збереження її експлуатаційних і естетичних властивостей, а також вирішувати завдання екологічної безпеки, довговічності й надійності. Так, наприклад, вирішення проблеми збереження експлуатаційних властивостей при розробці вогнезахисних засобів, вимагає відповідної оцінки та коригування десятка різ-

них параметрів, від показників міцності, корозійної активності до біозахисних властивостей деревини [6].

У будівництві для підвищення протипожежної стійкості конструкцій і матеріалів із деревини застосовуються різні розробки вогнезахисних засобів і технологій. Аналіз цих розробок та їх практичне використання показує, що пріоритетними є технології й засоби, які здатні при мінімальних витратах забезпечити необхідні параметри вогнезахисту. Кращими є технології просочування деревини під дією капілярних сил, що спрощує процеси просочування, створює можливість проводити вогнезахисні роботи безпосередньо в умовах будівельного майданчика. Такі технології є економічно доцільнішими, ніж просочування в автоклавах у стаціонарних умовах [3].

Таким чином, важливого значення набуває проблема вогнезахисту деревини різними способами, найбільш ефективними з яких є обробка вогнезахисними покриттями і просочування спеціальними складами. Серед безлічі рішень, які забезпечують вогнестійкість дерев'яних конструкцій і зниження класу їх пожежної небезпеки, слід виділити склади із вмістом природного бішофіту. Очевидною перевагою природного бішофіту є те, що окрім захисту деревини від загоряння він підвищує її біозахисну здатність.

Тому, актуальним є розробка екологічно орієнтованого композиційного складу для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту з відповідною фарбувальною здатністю. Означений композиційний склад дозволить візуально контролювати наявність вогнезахисної обробки на конструкціях житлових та нежитлових будівель із деревини. Разом із тим, важливим є розробка захисного засобу, за допомогою якого можна буде проводити обробку деревини безпосередньо в умовах будівництва, що є економічно доцільним. Це відповідно обумовлює необхідність проведення досліджень у даному напрямку.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Втрата вогнестійкості та несучої спроможності конструкцій з деревини обумовлена процесом обвуглювання деревини, який відбувається після прогрівання вище температури термічного розкладання, близької до температури її займання. У результаті застосування вогнезахисту конструкцій з деревини, з одного боку, запобігається кількість пожеж, що можуть виникнути, з іншого – у разі пожежі, збільшується час від моменту його виникнення до обвалення конструкції [4]. Одним із завдань розробки вогнезахисних просочувань для деревини є досягнення високої вогнезахисної ефективності. Ефективність може досягатися як забезпеченням проникнення складу в поверхневі шари, так і збереженням у них протягом тривалого часу, з можливістю застосування механічних способів нанесення за умови безпеки в роботі [5].

Широке застосування знаходять методи оброблення конструкцій із деревини безпосередньо на об'єктах будівництва [4]. При цьому екологічна безпека об'єктів будівництва і міського господарства має широкий спектр проблем, щодо захисту людини від реальних або потенційно негативних впливів експлуатованих об'єктів міського господарства [7]. Всі ці об'єкти піддаються впливу мікробіологічних факторів зовнішнього середовища, в результаті чого порушують-

ся умови, що формують безпечні і екологічно орієнтовані умови життєдіяльності. Пошук ефективних заходів протидії екологічній небезпеці біопошкодження об'єктів будівництва і міського господарства – одна з актуальних наукових і практичних проблем. Виникає необхідність розробки і впровадження заходів профілактики та ліквідації наслідків біопошкоджень різних будівельних матеріалів і конструкцій. Зокрема, мінерал бішофіт, забезпечує ефективну екологічну безпеку матеріалів і експлуатацію будівельних об'єктів [8, 9].

Бішофіт ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – найбільш розчинна природна сіль, що добувається на поверхню шляхом підземного розчинення прісною водою, за сумарною активністю природних радіонуклідів, відноситься до першого класу і може використовуватись без обмежень. Бішофіт дешевий, нелеткий, безпечний реагент, на поверхні розпливається, адсорбуючи вологу з повітря. Великі родовища бішофіту розвідані в Білорусії, Німеччині, Голландії, Китаї, Таїланді, Казахстані, на Африканському континенті, та в Україні (Полтавській і Чернігівській областях). Прогнозні ресурси бішофіту тільки в межах південного сходу Дніпровсько-Донецької западини становлять близько 10 млрд тонн. Концентровані розчини бішофіту ($w_{\text{MgCl}_2} = 29\%$) одержують методом підземного розчинення на промислі, а потім розводять до необхідної концентрації [10, 11]. Завдяки своїм унікальним властивостям бішофіт широко застосовується в житлово-комунальному господарстві [12], медицині [11, 13], хімічній промисловості [10, 14, 15], у сільському господарстві [16, 17]. Бішофіт використовують також як: холодоагент та антифриз, для облаштування дорожніх покриттів, хімічний стабілізатор гранульованого дорожнього покриття [18], антикорозійний засіб [19, 20], засіб для зберігання теплової енергії [21–26] тощо.

Бішофіт знайшов своє застосування [27] не тільки як засіб для пожежогашіння, а й як засіб для просочування деревини з метою надання їй біозахисту та вогнетривкості. У розроблених засобах вирішуються технічні завдання:

- зниження витрат вогнезахисного складу для просочування, на одиницю оброблюваної поверхні, за рахунок використання ортофосфорної кислоти, при забезпеченні його високих вогнезахисних властивостей [28];

- отримання деревини зі стійкими до вимивання вогнезахисними властивостями за рахунок збільшення глибини просочування шляхом фіксації хлориду магнію на внутрішню структуру, яка становить до 40 % [29];

- підвищення проникаючої й вогнезахисної здатності складу та його біозахисної ефективності при зниженні токсичності й агресивності [30];

- підвищення проникаючої й вогнезахисної здатності складу при одночасному зменшенні витрат на одиницю поверхні та зниженні його корозійної активності і токсичності [31];

- підвищення антисептичної й вогнезахисної здатності складу за рахунок синергічного ефекту кінцевого продукту при одночасному зменшенні витрати розчину на одиницю поверхні [32];

- збереження високих вогнезахисних властивостей навіть при інтенсивному вимиванні [8].

Однак у цих вогне-біозахисних засобах залишається невирішеним перспективне питання – візуалізації наявності вогне-біозахисної обробки деревини, за рахунок зміни її кольору. Ймовірно, це обумовлене обмеженим колом завдань, що ставили за мету дослідники, під час розробки вогне-біозахисних засобів для деревини, які містять бішофіт. Наявність фарбувальної добавки у композиційному складі забезпечило б можливість контролюючим органам перевіряти наявність вогнезахисного захисту, передбаченого протипожежними нормами і правилами для будівельних конструкцій із деревини.

У роботі [7] доведено, що запропонованому вогне-біозахисному складу для просочування поверхні деревини на основі мінералу бішофіту і цинку притаманний комплекс еколого-ефективних захисних характеристик. Доведено, що використання цієї добавки сприяє підвищенню стійкості будівельних матеріалів до впливу агресивних середовищ. Фунгіцидна добавка формує безпечне середовище для проживання людини і забезпечує екологічну безпеку різних об'єктів будівництва і міського господарства. Однак додавання до пропонованих складів на основі бішофіту модифікованих добавок, для досягнення необхідних експлуатаційних показників оброблюваної деревини, підвищує вартість вогнезахисних складів, а в деяких випадках, може зумовити шкідливу дію на людей та довкілля.

Для вогнезахисту деревини запропоновано композиційний склад на основі бішофіту (варіант 3) [28], який відноситься до 1 групи вогнезахисної ефективності. Цей склад передбачає втрату маси оброблюваної деревини не більше 9 % та забезпечує вогнезахисні властивості терміном до 7 років. Доведено [28], що використання ортофосфорної кислоти значно знижує витрати вогнезахисного складу для просочування деревини та забезпечує його високі вогнезахисні властивості. Однак, відсутність фарбувальної добавки [28], відповідно не дозволяє контролювати наявність такої вогнезахисної обробки. Недостатність спроб вирішення науково-прикладної проблеми з розробки композиційних складів з вогне-біозахисту та візуалізації наявної обробки обумовлює важливість та актуальність досліджень у даному напрямку. Саме тому, в пропонованих композиційних складах на основі бішофіту передбачено використання, окрім ортофосфорної кислоти, ще і фарбувальних добавок (барвників та пігментних концентратів).

Тому вирішення науково-прикладної проблеми візуалізації вогне-біозахисної обробки будівельних конструкцій з деревини потребує розробки композиційних складів із додаванням фарбувальних добавок (барвників та пігментних концентратів). Дослідження впливу компонентів композиційного складу та способу обробки на вогнезахист будівельних конструкцій з деревини дозволить розробити ефективні засоби із можливістю їх візуалізації. Все це зумовлює потребу у проведенні досліджень у даному напрямку.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є розробка композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту із додаванням фарбувальних добавок. Це дасть можливість вирішити питання візуалізації наявної обробки та забезпечення ефективного вогнезахисту будівельних конструкцій з деревини.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- дослідити розчин природного бішофіту із свердловини № 1 Затуринського родовища, для встановлення його придатності, як сировини для використання в основі композиційних складів для вогнезахисту деревини;
- експериментально довести можливість та ефективність використання органічних барвників, як фарбувальних добавок для композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту;
- експериментально дослідити технологічну можливість використання пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ Sniezko», як фарбувальних добавок для композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту;
- провести контроль якості вогнезахисної обробки деревини обробленої запропонованим композиційним складом для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту з додаванням фарбувальних добавок;
- встановити час займистості зразків деревини, оброблених запропонованими композиційними складами для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту, що містить фарбувальну добавку (барвник – метиловий оранжевий).

4. Матеріали та методи дослідження компонентів композиційних складів для вогнезахисту деревини

4. 1. Досліджувані матеріали, які використовувалися в експерименті

Екологічно безпечною основою композиційних складів для вогнезахисту деревини є запропонований розчин на основі природного бішофіту Затуринського родовища (Полтавська область, Україна). Адже цей бішофіт за своїм хімічним складом є екомінералом [11]. Для експериментальних досліджень використовували бішофітові розчини з масовою часткою $MgCl_2$ 18 % із свердловини № 1 Затуринської площі з додаванням H_3PO_4 концентрацією 3 %. Додавання ортофосфорної кислоти до розчину бішофіту стабілізує його від випадіння солей, а також забезпечує зниження витрат вогнезахисного складу на просочування з метою надання високих вогнезахисних властивостей [28].

У якості фарбувальної добавки до композиційних складів досліджували ряд органічних речовин – барвників, а також пігментні концентрати різних виробників. Робочі розчини фарбувальних добавок готували розведенням вихідних розчинів барвників.

Бромтимоловий синій – трифенілметановий барвник, малорозчинний у воді, кислотнo-основний індикатор. Вихідний 0,1 % розчин бромтимолового синього готували розчиненням точної наважки в етиловому спирті в мірній колбі. Отриманий розчин витримували протягом 24 годин. Точно відміряний об'єм 0,1 % розчину бромтимолового синього розчиняли в розчині бішофіту у мірній колбі. Для досліджень використовували розчин бішофіту з добавкою бромтимолового синього концентрацією 0,001 %.

Фуксин – аніліновий барвник трифенілметанового ряду. Розчин бішофіту з добавкою фуксину концентрацією 0,1 % готували розчиненням точної наважки барвника в розчині бішофіту у мірній колбі. Вихідний 0,1 % розчин фуксину готували розчиненням перетертої в ступці точної наважки барвника в 20 мл

етилового спирту, після повного розчинення додавали 80 мл дистильованої води. Приготований 0,1 % розчин барвника зберігали в щільно закритому флаконі у темному місці. Для досліджень використовували розчин бішофіту з добавкою метилового оранжевого концентрацією 0,001 %.

Метилловий оранжевий – органічний синтетичний барвник групи азобарвників, кислотно-основний індикатор. Вихідний 0,1 % розчин метилового оранжевого готували розчиненням точної наважки в дистильованій воді в мірній колбі. Отриманий розчин витримували протягом 24 годин. Точно відміряний об'єм 0,1 % розчину метилового оранжевого розчиняли в розчині бішофіту у мірній колбі. Для досліджень використовували розчин бішофіту з добавкою метилового оранжевого концентрацією 0,001 %.

Розчини пігментних концентратів ТМ «Amber» (Amber Пігментний концентрат. Склад: пігменти, вода, допоміжні речовини. Країна-виробник – Україна) та ТМ «Sniezko» (Sniezka COLOREX Універсальний пігментний концентрат. Склад: органічні та неорганічні пігменти, вода, допоміжні речовини. Країна-виробник – Республіка Польща) 5, 10, 15 % концентрації готували в мірних колбах розчиненням точних наважок пігментних концентратів у розчині бішофіту. Перед обробкою деревини композиційні склади ретельно перемішували.

Для контролю якості вогнезахисної обробки виготовляли зразки з прямошарової повітряно-сухої деревини сосни, вологістю (9 ± 2) %, прямокутної форми довжиною 60 мм, шириною 35 мм, товщиною 2,5 мм. Застосовували зразки без видимих недоліків та смоляних включень. Бокові поверхні були остругані, торці обпиляні й відшліфовані. Зразки деревини перед нанесенням вогнезахисного складу кондиціонували у ексикаторі з насиченим розчином азотнокислого 6-водного цинку за температури (23 ± 5) °С.

На кондиціоновані зразки з усіх боків наносили композиційні склади (табл. 1).

Перед проведенням дослідження зразки витримували 24 години у лабораторії на рівній відкритій поверхні (столах) за температури 20 °С і відносної вологості повітря (65 ± 2) %.

Для визначення часу займистості виготовляли зразки з прямошарової повітряно-сухої деревини заболоні сосни зі щільністю 0,45–0,55 г/см³; без видимих недоліків та смоляних включень. Зразки виготовляли наступних розмірів 15×15×6 мм (останній розмір вздовж волокон). Відхилення від розмірів зразків не перевищували $\pm 0,5$ мм. Зразки перед обробленням маркували та кондиціонували за температури (23 ± 5) °С та відносної вологості повітря (65 ± 2) %, до досягнення їх рівноважної вологості.

Для визначення часу займистості застосовували:

- зразки 1 – необроблені;
- експериментальні зразки 2–4 – оброблені композиційним складом;
- експериментальні зразки 5–7 – оброблені композиційним складом, що містить фарбувальну добавку (барвник метилловий оранжевий) концентрацією 0,001 %.

Таблиця 1

Варіанти композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту, що містять фарбувальні добавки (барвники)

Варіант композиційних складів	Вид фарбувальної добавки	Назва фарбувальної добавки	Концентрація фарбувальної добавки (барвника), %
1 (контроль)	Без фарбувальної добавки (барвника)		
2	Барвник	Бромтимоловий синій	0,001
3	Барвник	Метиловий оранжевий	0,001
4	Пігментний концентрат	ТМ «Amber»	5
5	Пігментний концентрат	ТМ «Amber»	10
6	Пігментний концентрат	ТМ «Amber»	15
7	Пігментний концентрат	ТМ «Sniezko»	5
8	Пігментний концентрат	ТМ «Sniezko»	10
9	Пігментний концентрат	ТМ «Sniezko»	15

Перед проведенням дослідження оброблені зразки деревини укладали на бік у відкриті чашки Петрі і витримували протягом трьох днів за температури $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ і відносної вологості повітря $(65 \pm 2)\%$. Після цього їх поміщали на 14 днів у ексікатор з насиченим розчином азотнокислого б-водного цинку, що забезпечувало досягнення вологості зразків $(9 \pm 2)\%$.

4. 2. Методи досліджень розчинів бішофіту

Хімічний аналіз розчинів бішофіту проведено, згідно з ГОСТ 7759-73 «Магний хлористий технічний (бишофит). Технические условия». Вміст іонів K^+ і Na^+ визначався полум'яно-фотометричним методом, Mg^{2+} і Ca^{2+} – комплексонометричним титруванням розчином трилону Б із використанням індикатора мурексиду. Вміст Cl^- визначався меркуриметричним, Br^- – гіпохлоритним йодометричним, SO_4^{2-} – гравіметричним (вагове осадження у формі BaSO_4) методами відповідно. Вміст мікроелементів встановлено атомно-емісійним (на приладі «Optima 5300DV», фірми «Perkin-Elmer», країна виробник США) та атомно-абсорбційним методами спектрального аналізу (на атомно-абсорбційному комплексі КАС-120.1, з комп'ютерною реєстрацією аналітичного сигналу, програмне забезпечення – програма 38 «КАС» (від АТ «Селмі», країна виробник Україна). Чутливість методів спектрального аналізу становить $10^{-5}\%$. Похибка виявлення кожного елемента, присутнього в концентрації $10^{-4}\%$, не перевищувала 3–5 %.

4. 3. Методика способу нанесення композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту

Композиційні склади наносили на зразки сосни, що були очищені від кори, лубу, бруду, пилу. Перед обробленням вологість деревини становила не більше $(9\pm 2)\%$, під час дослідження модельних зразків оброблених композиційними складами, що містять різні фарбувальні добавки. Обробка поверхні деревини проводилася за температури $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і відносної вологості повітря $(65\pm 2)\%$. Обробку деревини способом нанесення на поверхню здійснювали за допомогою валика. Композиційні склади наносили рівним шаром, без пропусків і напливів. Обробку поверхні деревини проводили способом нанесення 1, 2, 4 шарів з інтервалом 20–40 хвилин за типом «мокрый по мокрому». При цьому кожне подальше нанесення проводили по вологому, дещо підсушеному попередньому шару, уникаючи вимивання раніше нанесеного засобу.

4. 4. Метод контролю якості вогнезахисної обробки деревини та визначення часу займистості деревини

Для контролю якості вогнезахисної обробки та визначення часу займистості деревини застосовували: лабораторний штатив, тримачі штативу, пальник Бунзена (з регульованою висотою полум'я). Перед проведенням дослідження: налаштували висоту лабораторного штативу на відстані (60 ± 2) мм від зразка до пальника Бунзена. Далі запалювали пальник Бунзена. Висоту полум'я регулювали таким чином, щоб верхня його частина точково торкалася верхньої кромки нижньої рухомої частини рамки тримача зразка. Потім вимикали пальник Бунзена.

Проведення випробування здійснювали в такій послідовності:

- зразок встановлювали в тримачі лабораторного штативу;
- запалювали пальник Бунзена;
- витримували зразок під дією полум'я протягом 40 секунд (для контролю якості вогнезахисної обробки), 2 хвилин (під час визначення часу займистості деревини), після чого відключали пальник Бунзена;
- зразок залишали в тримачах лабораторного штативу для його охолодження і тримачів до кімнатної температури.

При проведенні випробування не допускали впливу на полум'я пальника повітряних потоків. Візуальне спостереження та огляд зразків проводили під час випробування і після вилучення їх з тримачів лабораторного штативу (для контролю якості вогнезахисної обробки). За зразками проводили візуальне спостереження під час випробування. Час займистості виготовлених зразків фіксували за допомогою секундоміру механічного (під час визначення часу займистості деревини).

5. Результати дослідження хімічного складу бішофіту та підібраних фарбувальних добавок (барвників)

5. 1. Результати дослідження хімічного складу бішофіту

За результатами аналізу мікроскладу проб розчину бішофіту із свердловини № 1 Затуринського родовища встановлено вміст компонентів мінералізації

(С, мг/л): Pb – 1,2; Cd – 0,315; Zn – 0,036; Cu – 0,028; Cr – 0,005; U – $2,6 \cdot 10^{-6}$; J – 42,53; Br – 3520,0; Sr – 40,0. Результати аналізу проб розчину бішофіту на вміст мікроелементів свідчать, що концентрації:

- Si, Al, Ti, B – знаходяться на рівні тисячних часток відсотка $0,95-1,03 \cdot 10^{-3}$;
- Mn, Cu, Ag – на рівні десятитисячних часток відсотка;
- Zr, Co, Ni, Cr, Be, As, Ga, Mo, Ge, V, Y, Yb, La, Pol, Rh, Gd, Sn, Sb, Bi, Se, Au, Pt – нижче порога чутливості атомно-емісійного і атомно-адсорбційного методів спектрального аналізу.

Отримані результати дослідження хімічного макроскладу розчину бішофіту наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний макросклад розчину бішофіту із свердловини № 1 Затуринського родовища

Катіони	С, г/л	w, екв. %	Аніони	С, г/л	w, екв. %
Калій+Натрій	1,0610	0,58	Хлор	273,0420	96,90
			Сульфат	11,6591	3,05
Кальцій	2,0000	1,26	Карбонат	–	–
Магній	94,8480	98,16	Гідрокарбонат	0,2074	0,05
Всього	97,9090	100,00	Всього	284,9085	100,00

Дослідження (табл. 2) свідчать про те, що розчин бішофіту із свердловини № 1 Затуринського родовища є достатньо насиченим $MgCl_2$, для використання його з метою надання вогнезахисних властивостей деревині.

5. 2. Експериментальні дослідження ефективності використання органічних барвників, як фарбувальних добавок для композиційного складу

Для дослідження ефективності фарбувальних добавок використовували розчин бішофіту з масовою часткою $MgCl_2$ 18 % із свердловини № 1 Затуринського родовища з добавкою ортофосфорної кислоти концентрацією 3 %. Концентрацію ортофосфорної кислоти обрали, виходячи із доведеної її ефективності [28].

У лабораторних умовах проведені експериментальні дослідження з підбору фарбувальних добавок (барвників) для композиційних складів.

Враховуючи хімічну природу композиційного складу для вогнезахисту деревини, який містить бішофіт та ортофосфорну кислоту для подальших досліджень відібрано барвники. Підібрані барвники є кислотно-основними індикаторами – бромтимоловий синій та метиловий оранжевий, а також аніліновий барвник фуксин.

Характеристика досліджуваних фарбувальних добавок у розчині природного бішофіту з масовою часткою $MgCl_2$ 18 % з добавкою ортофосфорної кислоти концентрацією 3 % (вміст фарбувальної добавки 0,001 %) наведена у табл. 3.

Досліджувані барвники утворюють з розчином бішофіту коагулятивно стійкі розчини, тому є найбільш перспективною групою для використання як добавки до висококонцентрованих розчинів бішофіту.

Для встановлення можливості та ефективності використання органічних барвників (бромтимоловий синій, метиловий оранжевий, фуксин) для композиційних складів були проведені дослідження на модельних зразках деревини, рис. 1, 2.

Таблиця 3

Характеристика досліджуваних фарбувальних добавок для композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту

Назва барвника	Колір композиційного складу	Стійкість під час зберігання	Розчинність вихідного розчину фарбувальної добавки
Бромтимоловий синій	Синій	Відмінна	Повна
Метиловий оранжевий	Рожевий	Відмінна	Повна
Фуксин	Коричневий	Задовільна	Повна



Рис. 1. Модельні зразки деревини (з необробленою поверхнею) оброблені розчинами бішофіту з добавкою різних барвників (концентрація барвника 0,001 %): *a* – бромтимоловий синій; *б* – метиловий оранжевий; *в* – фуксин

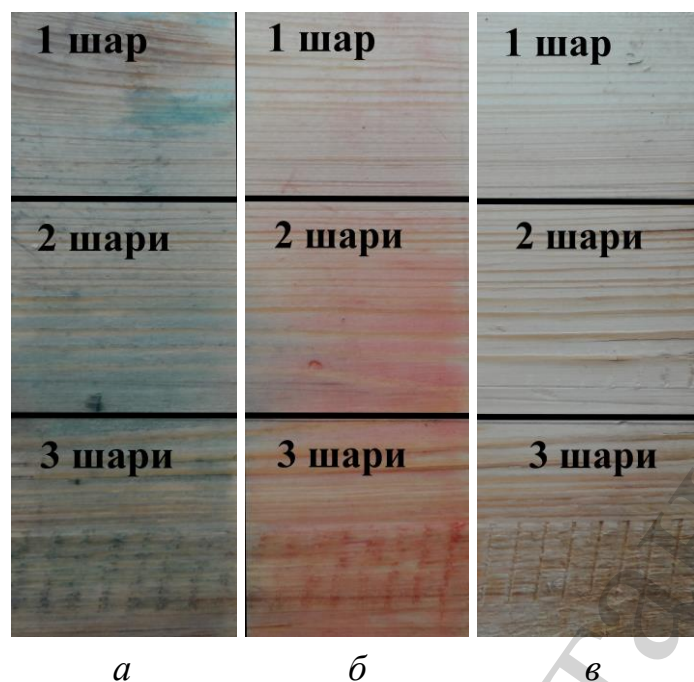


Рис. 2. Модельні зразки деревини (з обробленою поверхнею) оброблені розчинами бішофіту з добавкою різних барвників (концентрація барвника 0,001 %): *а* – бромтимоловий синій; *б* – метиловий оранжевий; *в* – фуксин

Позитивний вплив фарбувальних добавок (барвників) бромтимоловий синій та метиловий оранжевий очевидний, оскільки в присутності цих реагентів деревина набуває (з необробленою та обробленою поверхнею) стійкого забарвлення (спостереження проводилися протягом місяця). Забарвлення деревини із додаванням фуксину виявилось нестійким, на світлі руйнується протягом кількох днів (рис. 1, 2).

5.3. Результати дослідження технології використання пігментних концентратів, як фарбувальних добавок для композиційного складу

Паралельно, з дослідженням органічних барвників, як фарбувальних добавок для композиційних складів, проведено дослідження пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko» (рис. 3). Для дослідження використовували розчини бішофіту з концентрацією пігментних концентратів 5, 10, 15 % (ТМ «Amber») та 5, 10, 15 % (ТМ «Sniezko»).

Результати досліджень свідчать про те, що розчини бішофіту що містять фарбувальну добавку пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko» є нестійкими адже зберігання складу супроводжується розшаруванням фаз через 12 годин (рис. 3). Перед обробкою деревини розчин бішофіту, що містить фарбувальну добавку пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko» потребує ретельного перемішування. Оброблені модельні зразки деревини наведені на рис. 4.

Отже, використання пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko», як фарбувальних добавок для композиційних складів є технологічно

можливим та ефективним. Адже дозволяє отримати насичений колір поверхні обробленої деревини (рис. 4).

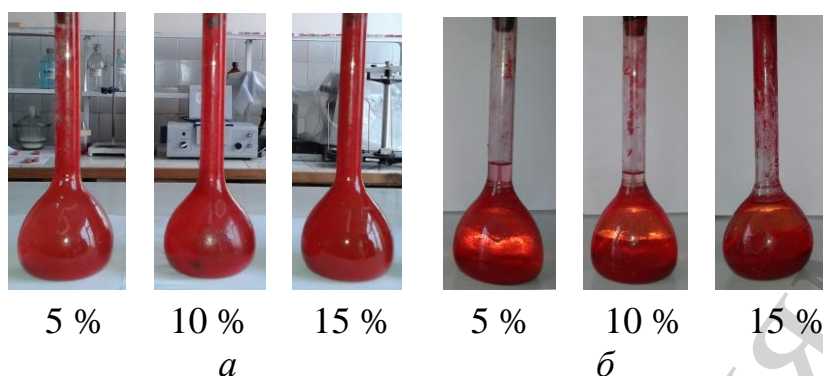


Рис. 3. Розчини бішофіту з різною концентрацією пігментних концентратів: *a* – ТМ «Sniezko»; *б* – ТМ «Amber»

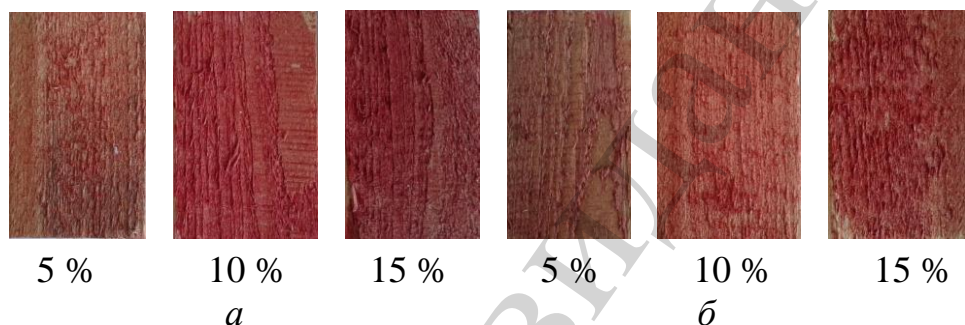


Рис. 4. Модельні зразки деревини пофарбовані розчинами бішофіту з добавкою пігментних концентратів різної концентрації: *a* – ТМ «Sniezko»; *б* – ТМ «Amber»

5. 4. Дослідження якості вогнезахисної обробки деревини та встановлення часу її займистості

Під час дослідження якості вогнезахисної обробки на всіх досліджуваних зразках деревини, при візуальному спостереженні, не зафіксовано:

- самостійного горіння після відключення пальника Бунзена;
- наскрізне прогорання до утворення отвору;
- обвуглювання оброблених композиційними складами, без та з додаванням фарбувальних добавок (барвників), поверхні зразків по всій площі, обмеженою рамкою тримача лабораторного штативу;
- обвуглювання на всю глибину в зоні дії полум'я пальника Бунзена за наявності ознак запалювання (полум'яне горіння поза зоною впливу полум'я пальника Бунзена).

Для встановлення часу займистості деревини під дією пальника Бунзена були проведені дослідження на підготовлених зразках:

- 1 (контрольний та не оброблений);
- 2–4 (оброблені композиційним складом для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту);

– 5–7 (оброблені композиційним складом для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту, що містить барвник метиловий оранжевий). Вибір означеного барвника обумовлений тим, що він надає стійкого забарвлення деревині, у рожевий колір. Це більш ефективно візуалізує наявність вогнезахисної обробки, ніж синій колір (при додаванні до композиційного складу барвника бромтимолового синього). Втім експериментально доведено, що обидва барвника, є перспективними групами для використання як добавки до висококонцентрованих розчинів бішофіту.

Під час експериментального дослідження фіксували час займистості підготовлених зразків деревини, а саме час від початку дослідження до виникнення стійкого полум'я горіння. Результати обробки експериментальних даних по встановленню часу займистості наведені у табл. 4.

Таблиця 4
Результати визначення часу займистості зразків деревини

Позначення зразка	Концентрація фарбувальної добавки (барвника), %	Кількість шарів нанесення	Час займистості, с
1 (контроль)	Не оброблений		15
2	Без фарбувальної добавки (барвника)	1	20
3	Без фарбувальної добавки (барвника)	2	60
4	Без фарбувальної добавки (барвника)	4	45
5	0,001	1	35
6	0,001	2	70
7	0,001	4	50

Дослідження показали (табл. 4), що на необроблених зразках 1, під дією пального, стійке полум'я горіння виникало через 15 секунд від початку дослідження. Час займання оброблених зразків деревини (2–4) збільшується на 33 % при нанесенні одного шару і суттєво збільшує цей час (у 4 рази) при нанесенні двох шарів. Введення фарбувальної добавки (барвника) метилового оранжевого концентрацією 0,001 % (експериментальні зразки 5–7) не тільки не зменшує час займання, а збільшує його при нанесенні двох шарів більш ніж у 4 рази. Подальше збільшення кількості шарів нанесення підтверджує відсутність потреби у подальшій додатковій обробці деревини.

Таким чином, встановлено, що час займистості зразків деревини оброблених 2 шарами композиційного складу, у порівнянні з необробленою деревиною, збільшується у 4 рази. А обробка деревини 2 шарами композиційного складу з фарбувальною добавкою (барвником) метиловим оранжевим концентрацією 0,001 % збільшує час займистості більш ніж у 4 рази відповідно.

6. Обговорення результатів досліджень заявлених композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту

Вогнезахисний механізм дії запропонованих композиційних складів полягає у послідовних процесах перетворення солі бішофіту під впливом температури. При підвищенні температури та горінні обробленої деревини (залежно від природного складу бішофіту) спостерігається вище:

- 107–117 °С – виділення незв'язаної води і плавлення солі бішофіту;
- 150 °С – поетапний процес виділення зв'язаної (молекулярної) води;
- 410 °С – процес проходить з утворенням вогнестійкого оксиду магнію [30].

Хімічний склад дослідженого розчину бішофіту Затуринського родовища підтверджує достатню насиченість солями $MgCl_2$ і доцільність використання його як основи для композиційних складів для вогнезахисту деревини.

Експериментально доведено, що важливим етапом створення композиційних складів є вибір фарбувальної добавки, яка забезпечує стійкий колір обробленої деревини та не погіршує протипожежних властивостей бішофіту.

До барвників, які обирали як добавку для композиційних складів, ставили такі вимоги:

- хімічна будова барвника на основі фундаментальних теоретичних уявлень;
- коагулятивна стабільність у розчині бішофіту;
- вогнезахисна дія;
- нетоксичність і безпечність для персоналу та оточуючого середовища;
- економічна ефективність під час промислового використання.

Експериментально встановлено, що при введенні до композиційного складу фарбувальної добавки – бромтимоловий синій та метиловий оранжевий, масова частка яких у розчині становить 0,001 %, утворюються коагулятивно стійкі розчини. Доведено, що найбільш ефективними фарбувальними добавками для розроблених композиційних складів є барвники бромтимоловий синій та метиловий оранжевий, бо дозволяють утворювати стійке забарвлення у кислому середовищі. Ці органічні синтетичні барвники є кислотнo-основними індикаторами, тому утворюють стійке забарвлення у кислих розчинах. Розроблені композиційні склади містять ортофосфорну кислоту, яка забезпечує утворення стійкого синього забарвлення за наявності бромтимолового синього (рис. 1, 2, *а*) та рожевого – за наявності метилового оранжевого (рис. 1, 2, *б*).

Водорозчинні вогнезахисні засоби, що використовуються для вогнезахисту деревини отримують за допомогою змішування окремих хімічних речовин, наприклад, неорганічних солей, які вимиваються. Проникаючи в деревину на глибину, такі вогнезахисні засоби потрапляють в простір макрокапілярів (судини і трахеїди) і після видалення з них вологи вони знаходяться в макрокапілярах у вигляді кристалів. При зволоженні деревини кристали вогнезахисних речовин розчиняються у вологому середовищі й по макрокапілярах уздовж або поперек волокон, а також через мікрокапіляри поступово виходять назовні, і з плином часу вогнезахисний ефект знижується. Чим менш стійкі до вологи компоненти, що входять до складу вогнезахисних засобів, тим термін їх вогнезахисної ефективності менший. Кислотні вогнезахисні засоби, проникаючи в повітряний простір деревини здатні проникати в клітинні стінки, вступаючи у взаємодію з клі-

тковиною деревини. Для таких засобів коливання рівноважної вологості деревини не є небезпечною з точки зору створення умов для міграції речовин на поверхню. Але кислотні вогнезахисні засоби при проникненні на глибину і при взаємодії з клітковиною знижують параметри міцності. Якщо глибина їх проникнення значна, то зниження міцності може стати небезпечним, і такі засоби не можна застосовувати для відповідальних несучих конструкцій. При поверхневих способах вогнезахисту такої небезпеки не існує [3].

Потреба у забезпеченні стійкості та довговічності вогнезахисної обробки без зниження міцності конструкцій зумовила вибір способу нанесення композиційних складів, а саме, спосіб нанесення валиком.

Використання фарбувальних добавок пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko» з розчином природного бішофіту забезпечує утворення двофазних систем, які перед використанням потребують ретельного перемішування (рис. 3). Разом з тим, використання цих пігментних концентратів дозволяє отримати насичений колір поверхні обробленої деревини (рис. 4).

Враховуючи, що під час контролю якості вогнезахисної обробки на всіх зразках деревини не зафіксовано самостійного горіння, наскрізного прогорання, обуглювання поверхні, обуглювання на всю глибину, тому результати випробування можна вважати позитивними. Таким чином, поверхнева вогнезахисна обробка вважається якісною, адже були отримані позитивні результати випробувань на всіх експериментальних зразках. Дослідження довели, що застосування фарбувальних добавок у заявлених композиційних складах не погіршують якість вогнезахисної обробки на зразках деревини. Отже, перевагами заявлених композиційних складів, що містять фарбувальні добавки (барвники), окрім вогнезахисту деревини, є факт візуалізації відповідної обробки.

Висока швидкість займистості необроблених зразків 1, обумовлена відсутністю обробки поверхні деревини вогнезахисним засобом (табл. 4). Натомість результати досліджень (табл. 4) вказують на збільшення часу займистості експериментальних зразків деревини 2–7. Вогнезахисний механізм дії розробленого композиційного складу обумовлений послідовними процесами перетворення солі бішофіту під впливом підвищеної температури, що підтверджує результати досліджень [30, 33]. Разом з тим, на уповільнення часу займистості експериментальних зразків деревини впливає додавання до розроблених композиційних складів ортофосфорної кислоти, що є сильним антипіреном, отже забезпечує високі вогнезахисні властивості розроблених композиційних складів. Це узгоджується з даними [28]. При цьому, введення метилового оранжевого до композиційних складів збільшує час займистості (табл. 4).

Отримані результати засвідчують, що наявність у розроблених композиційних складах бішофітового розчину (з масовою часткою $MgCl_2$ 18 %) та H_3PO_4 (концентрацією 3 %) забезпечує зниження часу займистості. Разом з тим, розроблений композиційний склад також вирішує завдання екологічної безпеки, довговічності й надійності. У результаті додавання до розробленого композиційного складу метилового оранжевого (концентрацією 0,001 %) забезпечується стійке забарвлення деревини у рожевий колір (що візуально підтверджує наявність вогнезахисної обробки) та збільшується час займистості деревини.

Отримані результати узгоджуються із проведеними дослідженнями [34] відповідно до яких, вогнезахисний ефект, обробленої ретардантами деревини, підсилюється за рахунок пігментів, наявних у системі захисного покриття.

Експериментально доведена ефективність обробки деревини способом нанесення розроблених композиційних складів, за допомогою валика, що відповідно дозволяє проводити вогнезахисну обробку на об'єкті будівництва. Ефективність обробки збільшується при нанесенні композиційного складу, що містить метиловий оранжевий в 2 шари (про що вказують дані табл. 4). Інтервал нанесення має бути достатнім для всмоктування композиційного складу без висихання поверхні («мокрый по мокрому»). Необхідно відзначити, що обробка деревини способом нанесення на поверхню розроблених композиційних складів за допомогою валика забезпечить економічну ефективність, на противагу застосування методу занурення у стаціонарних умовах. Так, вибір способу (методу) нанесення вогнезахисного засобу на будівельні конструкції необхідно проводити з урахуванням конструктивних, технологічних та економічних умов.

Висновки можуть вважатися доцільними з практичної точки зору, адже дозволяють ефективно використовувати розроблені композиційні склади та спосіб нанесення.

Відмінністю розроблених композиційних складів є:

- використання бішофітового розчину з масовою часткою $MgCl_2$ 18 % із свердловини № 1 Затуринського родовища з додаванням ортофосфорної кислоти концентрацією 3 % (виходячи із доведеної її ефективності [28]);

- введення до композиційного складу фарбувальних добавок – бромтимоловий синій та метиловий оранжевий, масова частка яких у розчині становить 0,001 %;

- введення до композиційного складу фарбувальних добавок пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko» (концентрацією 5, 10, 15 %);

- використання для захисту внутрішніх конструкцій з деревини житлових та нежитлових будівель від горючості, займистості, поширення полум'я поверхнею; пліснявих, домових і дереворуйнівних грибів та комах-дереворуйнівців;

- забезпечення візуалізації наявності відповідного захисту за рахунок зміни кольору деревини;

- нетоксичність складових, відсутність шкідливого впливу на організм людини;

- гарантування безпеки складових нормативними документами;

- позитивний вплив на екологічний стан будівель в цілому.

Тобто, розроблений композиційний склад за своїми компонентами може бути віднесений до екологічно орієнтованого. Його складові відносяться до нетоксичних продуктів за ГОСТ 12.3.034-84 «Система стандартів безпеки праці. Работы по защите древесины. Общие требования безопасности». Він не чинить шкідливого впливу на організм людини через те, що бішофіт за своїм хімічним складом є не токсичним (табл. 2). Ортофосфорна кислота, що входить до композиційного складу, за ступенем впливу на організм людини відноситься до речовин 2 класу небезпеки за ГОСТ 12.1.005-88 «Система стандартів безпеки праці. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Гранично допустима концентрація продукту (за фосфорним ангідридом)

в повітрі робочої зони виробничих приміщень становить 1 мг/м^3 . Метилоранж, згідно паспорту безпеки відповідно до Регламенту (ЄС) № 1272/2008, тільки за умови його проковтування (категорія 3), відноситься до токсичних речовин. Запропонований спосіб нанесення розробленого композиційного складу в умовах будівництва робить його економічно доцільними. Адже, не вимагає використання значних енергетичних ресурсів і транспортних витрат пов'язаних із нанесенням композиційного складу на конструкції у просочувальних цехах, що можуть бути розташовані на значній відстані від об'єктів будівництва. Разом із тим вирішується проблема збереження вогнезахисної обробки деревини від вимивання атмосферними опадами під час її транспортування до місця будівництва і в процесі монтажу, а також під час експлуатації. Відновлення будівельних конструкцій з деревини, оброблених способом глибокого просочування, що в процесі експлуатації втратили вогнезахисні властивості, є дуже проблематичним. Запропонований спосіб нанесення розробленого композиційного складу надає можливість, за потреби, проводити періодичне відновлення вогнезахисного покриття без жодних проблем та додаткових витрат (окрім самого композиційного складу). При цьому, вирішують комплексне завдання, а саме, вогнетривкість та біозахисту, а також візуалізації наявної обробки матеріалів і конструкцій житлових та нежитлових будівель із деревини. Таким чином, розроблені екологічно орієнтовані композиційні склади призначені для захисту від горючості, займистості, поширення полум'я поверхнею; пліснявих, домових і дереворуйнівних грибів та комах-дереворуйнівних будівельних конструкцій із деревини. Однак, практичне застосування розробленого композиційного складу може бути рекомендоване у будівельних конструкцій із деревини, без прямого впливу на них атмосферних опадів.

Отримані експериментальні результати можуть бути відтворені за умови використання запропонованих матеріалів, дотримання описаних методів досліджень та методики обробки. На отримання результатів експериментальних досліджень може вплинути застосування, в основі композиційного складу, природного бішофіту із свердловини № 1 Затуринського родовища (Полтавська область, Україна). Використання модельних зразків деревини сосни для обробки вогнезахисними засобами зумовлено широким використанням її як конструкційного матеріалу в будівництві, а також стандартного зразка для дослідження вогнезахисних властивостей захисних засобів для деревини.

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на теоретичне та експериментальне вивчення процесів інтенсивності біологічного руйнування деревини, обробленої розробленими композиційними складами для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту. Встановлення взаємозв'язку між складовими і властивостями засобу вогне-біозахисного до мікробіологічного руйнування.

7. Висновки

1. Масова частка MgCl_2 у бішофітових розчинах Затуринського родовища становить 28,5 %, що характеризує їх як перспективну сировину для використання в основі композиційного складу для вогнезахисту деревини.

2. Установлено, що при введенні до композиційних складів для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту фарбувальної добавки – бромтимоловий синій та метиловий оранжевий, масова частка яких у розчині становить 0,001 %, утворюються коагулятивно стійкі розчини. Експериментально доведено, що найбільш ефективними фарбувальними добавками (барвниками) у розчині природного бішофіту, які дозволяють забезпечити стійке забарвлення деревини, є добавки бромтимолового синього та метилового оранжевого. В присутності бромтимолового синього деревина набуває стійкого синього забарвлення, метилового оранжевого – рожевого.

3. Фарбувальні добавки пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko» з розчином природного бішофіту утворюють двофазні системи. Запропоновані композиційні склади для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту, що містять фарбувальні добавки вищезазначених пігментних концентратів, перед обробкою деревини рекомендується ретельно перемішувати, що дозволяє отримати насичений колір оброблюваної поверхні.

4. Контролем якості вогнезахисної обробки деревини доведено ефективність застосування фарбувальних добавок (бромтимоловий синій та метиловий оранжевий; пігментних концентратів ТМ «Amber» та ТМ «Sniezko»), у розроблених.

5. Установлено, що час займистості деревини обробленої композиційним складом для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту за умови двохшарового нанесення збільшується у 4 рази у порівнянні із необробленою деревиною. Введення до композиційного складу для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту фарбувальної добавки (барвника) метилового оранжевого за умови двохшарового нанесення збільшує час займистості більш ніж у 4 рази відповідно. Заявлені композиційні склади для вогнезахисту деревини на основі природного бішофіту можуть знайти широке застосування у деревообробній і будівельній промисловості, а саме для вогнезахисту деревини й візуалізації відповідної обробки. Отже, відповідають критерію «промислове застосування».

Література

1. Kryvenko, P., Tsapko, Y., Guzii, S., Kravchenko, A. (2016). Determination of the effect of fillers on the intumescent ability of the organic-inorganic coatings of building constructions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (10 (83)), 26–31. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79869>
2. Mačiulaitis, R., Praniauskas, V., Yakovlev, G. (2013). Research into the fire properties of wood products most frequently used in construction. *Journal of Civil Engineering and Management*, 19 (4), 573–582. doi: <https://doi.org/10.3846/13923730.2013.810169>
3. Тычино, Н. А. (2015). Высокоэффективные защитные средства для снижения горючих свойств строительной древесины и целлюлозосодержащих материалов. *Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe (East European Scientific Journal)*, 3 (2), 151–156 URL: https://eesa-journal.com/wp-content/uploads/2015/11/EESJ_3_2.pdf
4. Цапко, Ю. В., Гузій, С. Г., Кривенко, П. В., Кравченко, А. В. (2014). Удосконалення способу визначення вогнезахисних властивостей покриття та

якості оброблення деревини. Східно-Європейський журнал передових технологій, 2 (11 (68)), 40–43. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.23390>

5. Тычино, Н. А. (2016). Огнезащита материалов, изделий и конструкций из древесины: испытания и экономика. Проблемы современной науки и образования, 62. doi: <https://doi.org/10.20861/2304-2338-2016-62-001>

6. Wen, M.-Y., Kang, C.-W., Park, H.-J. (2014). Impregnation and mechanical properties of three softwoods treated with a new fire retardant chemical. *Journal of Wood Science*, 60 (5), 367–375. doi: <https://doi.org/10.1007/s10086-014-1408-0>

7. Фомичев, В. Т., Камкова, С. В., Филимонова, Н. А. (2012). Повышение биостойкости строительных материалов. Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, 27 (46), 34–38. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18000476>

8. Леонович, О. К. (2008). Биоогнезащита древесины составами на основе бишофита с образованием труднорастворимых комплексов. Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 2. Лесная и деревообрабатывающая промышленность, 2, 273–275. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23834097>

9. Ratajczak, I., Woźniak, M., Kwaśniewska-Sip, P., Szentner, K., Cofta, G., Mazela, B. (2017). Chemical characterization of wood treated with a formulation based on propolis, caffeine and organosilanes. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76 (2), 775–781. doi: <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1257-9>

10. Liu, W., Xu, H., Shi, X., Yang, X., Wang, X. (2019). Improved Lime Method to Prepare High-Purity Magnesium Hydroxide and Light Magnesia from Bischofite. *JOM*. doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03602-9>

11. Петрушанко, Т. А. (2018). Использование уникального минерала Бишофит Полтавский в стоматологической практике. Стоматология. Эстетика. Инновации, 2 (1), 157–159. URL: <http://elib.umsa.edu.ua/jspui/bitstream/umsa/7307/1/Use%20of%20the%20unique%20mineral%20Bishofit%20Poltavsky%20in%20dental%20practice.pdf>

12. Achkeeva, M. V., Romanyuk, N. V., Avdyushkina, L. I., Frolova, E. A., Kondakov, D. F., Khomyakov, D. M. et. al. (2014). Anti-icing agents based on magnesium and sodium acetates and chlorides. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 48 (4), 461–467. doi: <https://doi.org/10.1134/s0040579514040022>

13. Majorova, A. V., Sysuev, B. B., Soldatov, V. O., Hanalieva, I. A., Puchenkova, O. A., Bystrova, N. A. (2018). Effects of bischofite gel on reparative processes in wound healing. *Asian Journal of Pharmaceutics*, 12 (4), S1278–S1281. doi: <https://doi.org/10.22377/ajp.v12i04.2923>

14. Zhang, H., Cao, T., Cheng, Y. (2014). Synthesis of nanostructured MgO powders with photoluminescence by plasma-intensified pyrohydrolysis process of bischofite from brine. *Green Processing and Synthesis*, 3 (3). doi: <https://doi.org/10.1515/gps-2014-0026>

15. Gurses, P., Yildirim, M., Kipcak, A. S., Yuksel, S. A., Derun, E. M., Piskin, S. (2015). The characterisation of mcallisterite synthesised from bischofite via the hydrothermal method. *Main Group Chemistry*, 14 (3), 199–213. doi: <https://doi.org/10.3233/mgc-150163>

16. Fedorenko, V. F., Buklugin, D. S., Golubev, I. G., Nemenushchaya, L. A. (2015). Review of Russian nanoagents for crops treatment. *Nanotechnologies in Russia*, 10 (3-4), 318–324. doi: <https://doi.org/10.1134/s199507801502010x>
17. Комарова, З. Б., Злобина, Е. Ю., Стародубова, Ю. В. (2015). Баланс азота и трансформация протеина рационов в мясную продукцию. *Свиноводство*, 1, 51–53. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22831852>
18. Bustos, M., Cordo, O., Girardi, P., Pereyra, M. (2015). Evaluation of the Use of Magnesium Chloride for Surface Stabilization and Dust Control on Unpaved Roads. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2473 (1), 13–22. doi: <https://doi.org/10.3141/2473-02>
19. Ushak, S., Marín, P., Galazutdinova, Y., Cabeza, L. F., Farid, M. M., Grágeda, M. (2016). Compatibility of materials for macroencapsulation of inorganic phase change materials: Experimental corrosion study. *Applied Thermal Engineering*, 107, 410–419. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.171>
20. Achkeeva, M. V., Romanyuk, N. V., Avdyushkina, L. I., Frolova, E. A., Kondakov, D. F., Khomyakov, D. M. et. al. (2014). Anti-icing agents based on magnesium and sodium acetates and chlorides. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 48 (4), 461–467. doi: <https://doi.org/10.1134/s0040579514040022>
21. Lizana, J., Chacartegui, R., Barrios-Padura, A., Valverde, J. M., Ortiz, C. (2018). Identification of best available thermal energy storage compounds for low-to-moderate temperature storage applications in buildings. *Materiales de Construcción*, 68 (331), 160. doi: <https://doi.org/10.3989/mc.2018.10517>
22. Gutierrez, A., Ushak, S., Galleguillos, H., Fernandez, A., Cabeza, L. F., Grágeda, M. (2015). Use of polyethylene glycol for the improvement of the cycling stability of bischofite as thermal energy storage material. *Applied Energy*, 154, 616–621. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.040>
23. Ushak, S., Gutierrez, A., Galleguillos, H., Fernandez, A. G., Cabeza, L. F., Grágeda, M. (2015). Thermophysical characterization of a by-product from the non-metallic industry as inorganic PCM. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 385–391. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.042>
24. Ushak, S., Gutierrez, A., Galazutdinova, Y., Barreneche, C., Cabeza, L. F., Grágeda, M. (2016). Influence of alkaline chlorides on thermal energy storage properties of bischofite. *International Journal of Energy Research*, 40 (11), 1556–1563. doi: <https://doi.org/10.1002/er.3542>
25. Ushak, S., Gutierrez, A., Barreneche, C., Fernandez, A. I., Grágeda, M., Cabeza, L. F. (2016). Reduction of the subcooling of bischofite with the use of nucleating agents. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 1011–1018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.015>
26. Gasia, J., Gutierrez, A., Peiró, G., Miró, L., Grageda, M., Ushak, S., Cabeza, L. F. (2015). Thermal performance evaluation of bischofite at pilot plant scale. *Applied Energy*, 155, 826–833. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.042>
27. Прасолов, Є. Я., Браженко, С. А. (2013). Підготовка інженерів до умов виникнення техногенних ризиків. *Східно-Європейський журнал передових технологій*, 3 (11 (63)), 34–37. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/14593/12367>

28. Рябов, С. В., Матвеев, С. А. (2001). Пат. № 2197374 RF. Огнезащитный состав для древесины (его варианты). № 2001113939/04; заявл. 21.05.2001; опубл. 27.01.2003, Бюл. № 3. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2197374>
29. Калачев, Г. П., Манская, Т. С. (1991). Пат. № 2015157 RF. Огнезащитный состав для древесины. № 5012202/05; заявл. 25.11.1991; опубл. 30.06.1994. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2015157>
30. Салех Ахмед Ибрагим Шакер (2011). Пат. № 2469843 RF. Огнезащитный состав для обработки древесины. № 2011101296/13; заявл. 13.01.2011; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2469843>
31. Салех Ахмед Ибрагим Шакер, Грицишин, А. М., Елисеева, Л. И. (2006). Пат. № 2307735 RF. Антисептический огнезащитный состав для древесины. № 2006109959/04; заявл. 28.03.2006; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 28. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2307735>
32. Фомичев, В. Т., Филимонова, Н. А., Комкова, С. В. (2012). Пат. № 2497662 RF. Антисептический огнезащитный состав для древесины. № 2012130730/13; заявл. 18.07.2012; опубл. 10.11.2013, Бюл. № 31. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2497662>
33. Лебедева, Н. Ш., Недайводин, Е. Г., Сухих, С. Д. (2017). К вопросу повышения огнестойкости строительных материалов на основе магнезиального вяжущего. Вестник Воронежского института ГПС МЧС России, 3 (24), 65–68. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32549223>
34. Harada, T., Matsunaga, H., Kataoka, Y., Kiguchi, M., Matsumura, J. (2009). Weatherability and combustibility of fire-retardant-impregnated wood after accelerated weathering tests. *Journal of Wood Science*, 55 (5), 359–366. doi: <https://doi.org/10.1007/s10086-009-1039-z>