

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановская пожарно-спасательная академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»

На правах рукописи



Спиридонова Вероника Гербертовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ СВОЙСТВ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН
И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ИХ ОЦЕНКИ**

2.6.18. Охрана труда, пожарная и промышленная безопасность

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Циркина Ольга Германовна

Иваново – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	11
1.1 Пожароопасные свойства текстильных материалов	11
1.2 Технологические составы для огнезащитной обработки текстильных материалов	24
1.3 Современные методы исследования пожароопасных свойств материалов..	35
1.4 Нормативное регулирование в области оценки пожароопасных свойств текстильных материалов	43
ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1 Характеристика объектов и методов исследования	52
2.2 Метод определения влажности текстильных материалов	55
2.3 Оценка воспламеняемости и огнестойкости текстильных материалов и изделий из них	56
2.4 Методика определения кислородного индекса.....	60
2.5 Термические исследования. Термогравиметрический анализ	64
2.6 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии	68
2.7 Разработанные методы оценки пожароопасных свойств огнезащитных текстильных материалов	70
2.8 Методика построения классической парной линейной регрессии	70
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	74
3.1 Обоснование необходимости применения дополнительных методов оценки пожароопасных свойств полимерных материалов на текстильной основе	74
3.2 Оценка пожароопасных свойств натуральных целлюлозосодержащих текстильных материалов без огнезащитной обработки	83
3.3 Оценка пожароопасных свойств натуральных целлюлозосодержащих текстильных материалов с огнезащитной обработкой.....	110

3.4 Разработка и применение методов оценки пожароопасных свойств текстильных материалов	128
3.5 Комплексная оценка пожароопасных свойств тканей из природных целлюлозных волокон	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	146
ПРИЛОЖЕНИЯ	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Обеспечение пожарной безопасности объектов защиты является одной из важнейших задач, решаемых на всех уровнях государственного управления. Ежегодная статистика пожаров свидетельствует о том, что разработка, создание и применение пожаробезопасных материалов во всех сферах деятельности человека должны находиться в числе приоритетных вопросов. В настоящее время совершенствуется огнезащита для деревянных и металлических строительных конструкций, создаются негорючие изоляционные материалы. При этом тканям и текстильным материалам уделяется меньше внимания.

Одним из важнейших критериев, определяющих возможность применения текстиля во многих отраслях промышленности, является его горючесть. Известно, что текстильные материалы пожароопасны. Большинство выпускаемых и используемых текстильных материалов характеризуются легкой воспламеняемостью и высокой скоростью распространения пламени. В связи с этим изучение пожароопасных свойств текстильных материалов и изделий с учетом их свойств и структурных особенностей, а также совершенствование методов оценки пожароопасных свойств тканей является **актуальной задачей**, направленной на разработку мероприятий по снижению риска возникновения пожара в жилых и общественных зданиях и на предприятиях текстильного производства.

Степень разработанности темы. Тема исследования пожароопасных свойств текстильных материалов и снижения их пожарной опасности рассмотрена в работах ряда отечественных и зарубежных авторов. Работы A.R. Nogrocks представляют собой обобщенные данные по результатам исследования воспламеняемости необработанных и огнезащищенных текстильных материалов, полученные группой ученых. Исследованием процесса воспламенения тканей занимаются ученые В. Miller, J.R. Martin. Разработкой экологичных антипиренов для тканей занимаются S. Basak, Y. Chena, N.F. Attiaa. Среди отечественных авторов большой вклад в вопрос исследования пожароопасных свойств

текстильных материалов внесли Еремина Т.Ю., Еналеев Р.Ш., Красина И.В., Сабирзянова Р.Н., Болодьян Г.И., Чистов Ю.С., Бешпапошникова В.И., Загоруйко М.В., Хайруллина Л.И. Вопросы огнезащиты текстильных материалов освещены в работах Константиновой Н.И., Зубковой Н.С., Морыганова А.П., Коломейцевой Э.А., Одинцовой О.И., Владимирцевой Е.Л., Болодьян Г.И., Микрюковой О.Н. Анализом нормативных документов в области обеспечения пожарной безопасности текстильных материалов занимался заместитель директора по научной работе «Научно-производственной фирмы «Экохимтехнологии» Самохвалов Е.

Цель и задачи исследования. Целью работы является исследование пожароопасных свойств целлюлозосодержащих текстильных материалов с учетом их структурных особенностей, вида и способа нанесения отделки, проводимое с использованием установленных нормативными документами методик и дополнительно разработанных методов, для оценки поведения тканей в условиях термического нагрева и пламенного воздействия.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **научно-исследовательские и практические задачи:**

- 1) проанализировать основные свойства и систематизировать имеющиеся в научной литературе данные, характеризующие текстильные материалы с точки зрения пожарной опасности;
- 2) провести анализ существующих средств и способов снижения пожарной опасности тканей и изделий из них;
- 3) проанализировать нормативные документы в области пожарной безопасности, содержащие методики оценки пожароопасных свойств текстильных материалов различного назначения, рассмотреть современные методы исследования;
- 4) исследовать пожароопасные свойства текстильных материалов из натуральных целлюлозных волокон без огнезащитной обработки и с нанесенными огнезащитными составами с помощью гостированных методик определения

воспламеняемости, огнестойкости, кислородного индекса, а также с использованием методов термического анализа;

5) разработать и экспериментально обосновать эффективность предлагаемых огнезащитных составов для тканей технического назначения из природных целлюлозных волокон;

6) разработать методы оценки пожароопасных свойств, позволяющие проводить сравнительный анализ образцов текстильных материалов с различными видами обработок и способами их нанесения;

7) создать структуру и основу базы данных по пожароопасным свойствам текстильных материалов различного состава и вида отделки.

Научная новизна:

1. Разработаны методы оценки пожароопасных свойств текстильных материалов, позволяющие предварительно охарактеризовать их горючесть, а также провести сравнительный анализ эффективности огнезащитной отделки вне зависимости от способа нанесения.

2. Предложена рецептура вспучивающегося огнезащитного состава и разработан защитный состав, обеспечивающий одновременное придание материалам водостойкости и устойчивости к огневому воздействию, для тканей технического назначения из природных целлюлозных волокон.

3. На основании полученных экспериментальных данных расширен комплекс показателей пожароопасных свойств текстильных материалов из хлопковых и льняных волокон, необходимый для анализа поведения тканей в условиях пожара (установление места возникновения пожара, путей его распространения, решения прочих технических вопросов).

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Проведена оценка пожароопасных свойств текстильных материалов из натуральных целлюлозных волокон с использованием стандартных и дополнительно разработанных методов исследования, позволившая получить характеристики поведения тканей в условиях термического и огневого воздействия.

2. Получены зависимости пожароопасных свойств тканей от их состава и поверхностной плотности при термическом нагреве и пламенном горении.

3. Показана эффективность защитного состава, разработанного на основе природного полимера и поливинилхлорида, для тканей технического назначения из природной целлюлозы, придающего комплекс водо- и огнезащитных свойств.

4. Расширена база данных по пожароопасным характеристикам текстильных материалов различного назначения с целью обеспечения пожарной безопасности объектов защиты.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России.

Методология и методы исследования. В работе обобщены, систематизированы и проанализированы имеющиеся в литературе данные по теме исследования. На основании этого сформулирована проблема, предложены пути ее решения и проведена проверка достоверности полученных результатов с использованием методов теоретического и эмпирического уровня исследований.

При выполнении работы использовались современные физические и физико-химические методы исследования и математические методы обработки полученных данных: методики определения воспламеняемости и огнестойкости материалов, кислородного индекса, термического анализа, самостоятельно разработанные методы определения пожароопасных свойств тканей. Обработка результатов измерений проводилась методами математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретическое обоснование необходимости применения комплекса методов оценки пожароопасных свойств текстильных материалов различного назначения.

2. Полученные данные по пожароопасным характеристикам и зависимости пожароопасных свойств тканей от их состава и поверхностной плотности при пламенном горении и термическом нагреве.

3. Разработанный вспучивающийся защитный состав для тканей технического назначения из натуральных целлюлозных волокон.

4. Разработанные методы оценки пожароопасных свойств текстильных материалов.

Степень достоверности полученных результатов. Исследование проведено с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа и математической обработки данных. Достоверность результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании обозначенного комплекса методов исследования.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на:

– Международных научно-практических конференциях «Пожарная и аварийная безопасность», Иваново, 2020, 2021 гг.; «Современные пожаробезопасные материалы и технологии», Иваново, 2018, 2019, 2020, 2021 гг.; «Пожарная безопасность: современные вызовы. Проблемы и пути решения», Санкт-Петербург, 2020 г.; «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы», Минск, 2021 г.

– Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2020», Москва, 2020 г.

– Международной конференции и выставке по освоению ресурсов нефти и газа Российской Арктики и континентального шельфа стран СНГ (RAO / CIS Offshore 2021), Санкт-Петербург, 2021 г.

– Международном научно-техническом симпозиуме, посвященном 110-летию А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021») «Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», Москва, 2021 г.

– Междисциплинарной научно-практической конференции с международным участием «Наука как призвание: теория и практика», Москва, 2020 г.

– Межвузовской (с международным участием) молодежной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» (ПОИСК), Иваново, 2018, 2020, 2021, 2022 гг.

– Всероссийских научно-практических конференциях «Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов», Иваново, 2019, 2020, 2021, 2022 гг.; «Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций», Железногорск, 2019 г.; «Молодые ученые в решении актуальных проблем безопасности», Железногорск, 2021 г.

– Научно-практической конференции «Исследование вопросов радиационной, химической и биологической защиты в мирное и военное время», Кострома, 2020 г.

– Научной сессии молодых исследователей Национальной научно-практической конференции молодых ученых, специалистов организаций «Техносферная безопасность», Тольятти, 2021 г.

– Юбилейном X форуме «Школа молодых ученых и специалистов МЧС России», Санкт-Петербург, 2020 г.

Личный вклад автора заключается в выборе направления и методов исследования, получении, научном анализе, обобщении и интерпретации результатов эксперимента. Экспериментальные исследования, разработка оригинальных методов оценки пожароопасных свойств текстильных материалов и технологических составов выполнены автором лично или при его непосредственном участии. Изложенные в диссертации результаты отражают самостоятельные исследования автора и его работы, выполненные в соавторстве.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 27 статьях, 4 тезисах докладов по теме диссертации, среди которых 6 статей в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных действующим перечнем ВАК (в том числе в международной базе данных Scopus – 2 статьи). Получено положительное решение о выдаче Патента РФ на изобретение

«Защитный состав для тканей технического назначения» № 2021127367 от 11.05.2022 г. Подана заявка на государственную регистрацию базы данных «Пожароопасные свойства текстильных материалов из хлопка и льна» № 2022621958/69 от 04.08.2022 г.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, заключения, списка использованной литературы из 167 наименований, приложений. Основная часть диссертации содержит 163 страницы машинописного текста, в число которых входят 56 рисунков и 28 таблиц.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Пожароопасные свойства текстильных материалов

Текстильные материалы представляют собой изделия широкого ассортимента, выработанные из волокон различного происхождения. К текстильным материалам относятся ткани, трикотаж, нетканые полотна, ковры, войлок, сетки, канаты, веревки и другие изделия, производимые из волокон и нитей органического и неорганического происхождения. Большинство текстильных материалов состоят из полимерных волокон органической природы. Вместе с тем, в качестве исходного сырья могут применяться углеродные, стеклянные, базальтовые и другие минеральные волокна. Различные текстильные материалы отличаются друг от друга способами укладки и скрепления между собой волокон и нитей [1]. Текстильное волокно представляет собой протяженное прочное и гибкое тело с малым поперечным сечением ограниченной длины, используемое для изготовления текстильных материалов [2].

В литературе встречается несколько классификационных признаков деления текстильных волокон и материалов. Наиболее часто применяется классификация по происхождению, в соответствии с которой выделяются натуральные и химические волокна. Основные виды текстильных волокон представлены на рисунке 1.1 [3].

Среди наиболее важных характеристик текстильных материалов можно выделить прочность при испытаниях на разрыв, относительное разрывное удлинение, устойчивость к истиранию, свето- и теплостойкость, устойчивость окраски, гидрофильность или гидрофобность, устойчивость к действию микроорганизмов, воздухопроницаемость. Для отдельных видов тканей оценке подлежит ряд органолептических показателей – комфортность, качество окраски, сминаемость [1].

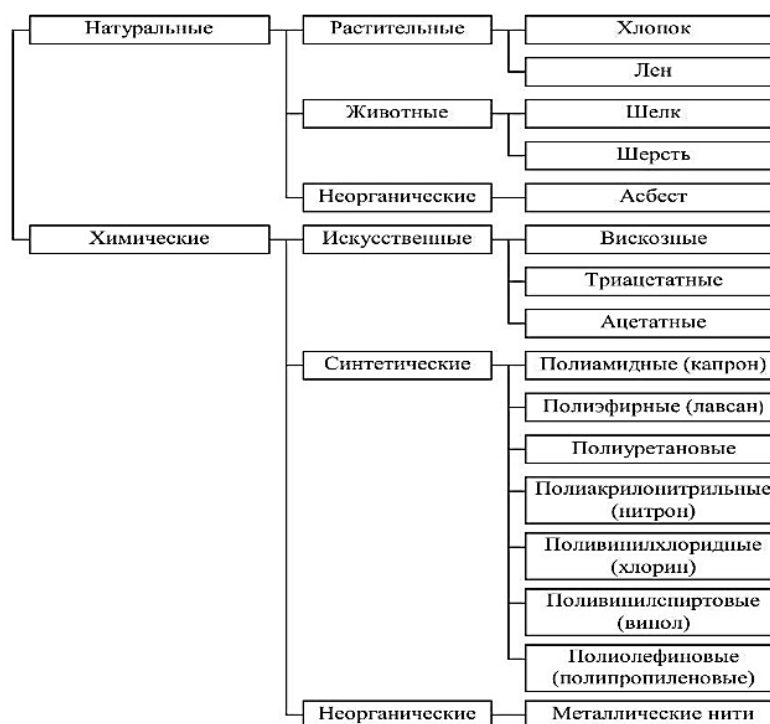


Рисунок 1.1 – Общая классификация текстильных волокон

Требования к текстильным материалам зависят от области их применения и назначения. По назначению текстиль можно подразделить на материалы для одежды, обуви, дома (ткани для интерьера, мебели, напольных покрытий), технические, медицинские, гигиенические, защитные и специальные текстильные материалы [4]. К защитным, техническим и специальным тканям и изделиям из них предъявляются особые требования. Помимо высоких прочностных характеристик, устойчивости к воздействию внешней среды, требуемых гигиенических качеств большинство из них должны обладать низкой пожарной опасностью [1].

При эксплуатации текстильных материалов и изделий из них на промышленных предприятиях с возможностью образования искр, в местах массового пребывания людей в качестве домашнего текстиля и обивки мебели, применении тканей специального назначения для пошива специальной защитной одежды учитываются характеристики пожарной опасности материала.

Пожарная опасность определяется как возможностью возникновения, так и/или развитием пожара. В качестве показателя пожарной опасности выступает величина, количественно характеризующая какое-либо свойство пожароопасности

[5]. Большинство текстильных материалов обладают пожароопасными свойствами, способными приводить к их воспламенению и последующему горению.

Статистика пожаров за 2004 – 2015 гг. свидетельствует о том, что количество возгораний одежды, текстиля, спальных принадлежностей составляет в среднем 12554 пожара в год (7 % от общего числа пожаров), число погибших – 3050 человек (22 % от общего количества), прямой материальный ущерб – 375005,25 тыс. рублей (3 % от общей суммы) [6]. В период с 2016 по 2020 год статистика пожаров, связанных с возгоранием одежды (носильных вещей), указывает на увеличение ежегодного количества пожаров и погибших (рисунок 1.2).

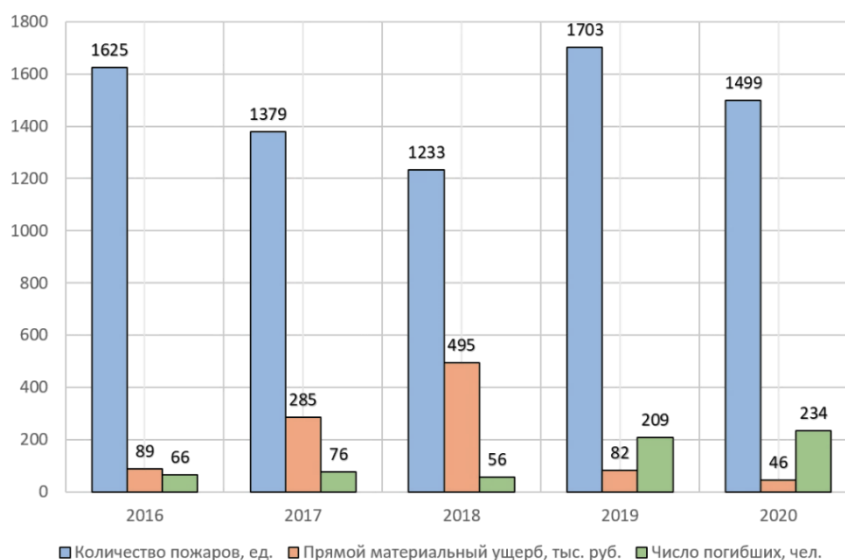


Рисунок 1.2 – Статистика пожаров носильных вещей (вещей на человеке) в Российской Федерации за 2016 – 2020 гг. [7]

Особую опасность представляют пожары на предприятиях и складах готовой продукции текстильной и швейной промышленности. В качестве основных причин пожара выделяют курение в неположенных местах, неправильную установку и эксплуатацию электрооборудования, разряды молний, самовозгорание веществ и материалов, поджоги. Распространению пламени способствуют сложная планировка и отсутствие единой системы управления складскими помещениями [8].

В период с 2014 по 2020 год на территории Ивановской области было зарегистрировано 23 пожара на объектах текстильной промышленности, общее число погибших – 4 человека, травмы получили 6 человек [9]. Крупный пожар, в результате которого погибли 3 человека, произошел 20 февраля 2018 года в цехе по производству текстильной продукции по адресу г. Иваново, ул. Поляковой, д. 12. Наибольший показатель прямого ущерба основным и оборотным фондам в 160 тысяч рублей был достигнут в результате пожара, произошедшего 28 сентября 2015 года на складе готовой продукции по адресу г. Кохма, ул. Ивановская, д. 18.

Для описания пожароопасных свойств текстильных материалов в справочной литературе используются критерии, схематично представленные на рисунке 1.3:

1) Горючесть – способность веществ и материалов к развитию горения (распространению пламени по поверхности, тлению) [10].

2) Воспламеняемость – способность к воспламенению. Оценка воспламеняемости текстильного материала заключается в определении начала пламенного горения (тления) и повреждения образца при воздействии источника зажигания малой мощности – газовой горелки, спички, тлеющей сигареты [10, 11].

3) Огнестойкость – способность ткани не поддерживать горение при воздействии открытого пламени, в том числе после удаления его источника [12].

4) Термостойкость – способность материала реагировать без изменения физических свойств на продолжительные или кратковременные нагревы. Наиболее низкая термостойкость характерна для хлориновых волокон (размягчение наблюдается при температуре 95 – 100 °С). Для натуральных волокон наиболее характерно разложение, проявляющееся в уменьшении их прочности (для шерсти оно возможно при температуре до 235 °С, для шелка – при 150 – 170 °С) [13].

5) Токсичность продуктов горения – свойство летучих химических веществ и материалов выделять токсичные вещества при термическом разложении и горении материалов и оказывать поражающее действие на организм человека. Величина показателя токсичности продуктов горения учитывается при оценке пожарной опасности полимерных материалов на текстильной основе, применяемых для отделки помещений [14].

6) Продолжительность остаточного горения – продолжительность времени, в течение которого текстильный материал продолжает гореть при заданных условиях после удаления источника зажигания [15].

7) Распространение пламени по поверхности – способность текстильного материала воспламеняться, распространять пламя по поверхности и выделять тепло [16].

8) Дымообразующая способность – способность веществ и материалов выделять дым при горении или термическом разложении. Среди текстильных материалов малую дымообразующую способность (Д1) имеют лен и хлопок; умеренную (Д2) – вискозная и полушерстяная ткань для обивки мебели [14,17,18].



Рисунок 1.3 – Пожароопасные свойства текстильных материалов

Помимо указанных свойств, пожарная опасность веществ и материалов может быть охарактеризована с помощью различных температур:

– температура воспламенения – наименьшая температура, при которой в условиях специальных испытаний выделяются горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение веществ и материалов;

– температура тления – температура, при которой происходит резкое увеличение скорости реакции окисления с выделением тепла, в результате чего возникает тление [19];

– температура самовоспламенения – наименьшая температура, при достижении которой скорость экзотермических объёмных реакций резко возрастает, что приводит к возникновению пламенного горения или взрыва [20].

Классификация строительных, текстильных и кожевенных материалов по пожарной опасности содержится в статье 13 Федерального закона от 22.07.2008 №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» и представлена на рисунке 1.4.

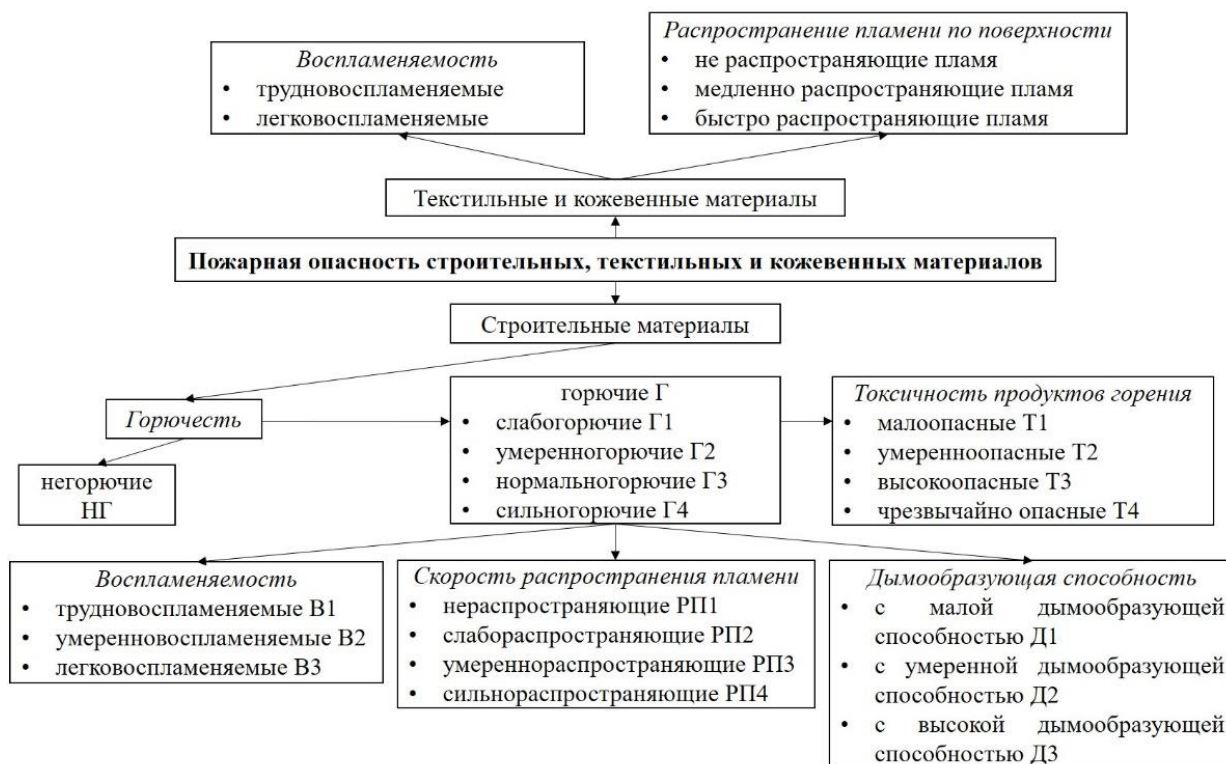


Рисунок 1.4 – Классификация строительных, текстильных и кожевенных материалов по пожарной опасности

Текстильные и кожевенные материалы по воспламеняемости делятся на легковоспламеняемые и трудновоспламеняемые. Способность распространения пламени по поверхности оценивается на основании расчетного значения индекса

распространения пламени (I). Текстильные материалы не распространяют пламя по поверхности, если $I = 0$. Если величина индекса распространения пламени не превышает 20, ткань считается медленно распространяющей пламя. При значении индекса I более 20 материал относится к быстро распространяющим пламя по поверхности [17].

В зависимости от назначения текстильных и кожевенных материалов при оценке пожарной опасности применяются показатели, указанные в таблице 30 [17] и приведенные на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Перечень показателей, необходимых для оценки пожароопасных свойств текстильных и кожевенных материалов и для нормирования требований

Структура и свойства исходного волокна определяют особенности поведения тканей и изделий из них при термическом нагреве и огневом воздействии. Все текстильные материалы в своей основе содержат различные органические полимеры, которые разлагаются при температуре выше 300 °С с выделением газообразных продуктов, часть из которых является горючей и способна поддерживать при определенных условиях горение.

Способность к возгоранию и скорость горения в воздухе большинства тканей и изделий из них отличается и зависит от трех основных параметров:

- химического строения волокнообразующих полимеров;
- физической структуры текстильного волокна и материала в целом;
- условий окружающей среды [21].

Натуральные и химические волокна резко отличаются по термостойкости. Волокнистые вещества животного происхождения ввиду отсутствия пор загораются труднее и представляют меньшую опасность в пожарном отношении, чем волокнистые материалы растительного происхождения [22]. Целлюлозные волокна и материалы быстро распространяют пламя по поверхности; ткани из шерсти горят медленнее, не поддерживают горение при удалении источника зажигания. Многие синтетические волокна при воздействии пламени сначала начинают плавиться и лишь затем гореть [21].

Сухое хлопковое волокно, являющееся натуральным целлюлозным волокном, начинает терять прочность при температуре более 150 °С. Целлюлоза выдерживает кратковременный нагрев до 200 °С. Длительное нагревание при температуре 100 °С вызывает необратимые структурные изменения, вследствие которых теряется прочность волокна, снижается его способность к набуханию и окрашиванию. Волокна сначала приобретают легкую желтизну, затем буреют и обугливаются при температуре 250 °С, когда наступает пиролитическое разложение целлюлозы. При температуре выше 400 °С происходит самовозгорание хлопка [23]. Хлопковое волокно горит желтым пламенем, образуя серый пепел. При протекании процесса горения ощущается запах жженой бумаги.

Льняное волокно при нагревании способно выдерживать более высокие температуры, чем хлопок, так как имеет большую гигроскопичность [24] (в нормальных атмосферных условиях при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 65 % хлопковое волокно содержит 6 – 8 % влаги, льняное – до 12 % [25]).

Шерсть также относится к натуральным волокнам. При огневом воздействии ее волокна спекаются, но в отсутствии пламени горение не поддерживается. На конце волокон образуется спекшийся шарик черного цвета, который легко растирается, при этом ощущается стойкий запах жженого пера. Сухое шелковое волокно начинает терять прочностные свойства при температуре, превышающей 110 °С [24].

Горение натуральных текстильных материалов сопровождается выделением дыма и теплоты, углекислого и угарного газа. Легкость воспламенения, скорость распространения пламени и количество образующейся теплоты и дыма зависят от структуры и отделки материала, а также от конструкции готового текстильного изделия. Частично сгоревшие растительные волокна могут представлять опасность даже после ликвидации пожара. Полусгоревшие волокна следует убирать из очага пожара в те места, где повторное их воспламенение не будет способствовать распространению пламени [26]. В таблице 1.1 представлены характеристики пожарной опасности целлюлозных натуральных волокон [22, 27].

Таблица 1.1 – Характеристики пожарной опасности натуральных волокон

Волокно	Характеристика горючести	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Средства тушения
Лён	Горючее вещество	200	430	Распыленная вода, воздушно-механическая пена
Хлопок	Горючее легковоспламеняющееся вещество	210	407	Распыленная вода со смачивателем, воздушно-механическая пена. Тушение водой неэффективно

Вискозное волокно представляет собой продукт переработки целлюлозы, поэтому процесс его горения схож с хлопком [24]. Термическая устойчивость хлопковой и вискозной ткани различается из-за состава целлюлозы и особенностей молекулярной и надмолекулярной организации [23].

Продуктом сгорания тканей является пористый уголь, который продолжает тлеть или гореть только в условиях сильной тяги. Тление сопровождается выделением светло-серого дыма, вызывающего раздражение дыхательных путей [26].

Пожарную опасность, связанную с синтетическими волокнами, оценить сложнее, так как некоторые из них при нагревании дают усадку, плавятся и стекают [26]. В зависимости от изменений, которые происходят с волокнами при воздействии высоких температур, различают термопластичные и нетермопластичные волокна. Свойство термопластичности присуще ацетатным, полиамидным, полиэфирным и в меньшей степени другим синтетическим волокнам [28]. Натуральные волокна нетермопластичны.

Пожарная опасность готовых тканей напрямую зависит от их состава, способа обработки и сферы применения. Готовые ткани для пошива рабочей одежды, постельных принадлежностей, отделки интерьера должны подбираться для конкретных целей применения с учетом пожароопасных свойств. В таблице 1.2 представлены характеристики пожарной опасности тканей из натуральных и синтетических волокон [27].

Таблица 1.2 – Характеристики пожарной опасности тканей из натуральных и синтетических волокон

Ткань	Состав	Группа горючести	Группа воспламеняемости	Средства тушения
Авизент	хлопок	Г4	В3	Вода в виде компактных и распыленных струй
Вискозная	вискоза	Г4	-	
Ворсовая (полубархат)	сополимер целлюлозы и фосфорнокислой соли	Г2	В2	
Льняная паковочная	лен	Г4	-	
Хлориновая	перхлорвиниловая смола	Г2	-	Вода со смачивателем
Асбестовая	асбестовое волокно	негорючий материал		

Большинство тканей как натурального, так и химического происхождения относятся к группе Г4 (сильногорючие) по горючести. Справочные данные по

воспламеняемости имеются не для всех тканей, при этом имеющиеся результаты испытаний позволяют отнести текстильный материал либо к умеренновоспламеняемым (В2), либо к легковоспламеняемым (В3). Вместе с тем, в соответствии со статьей 13 Федерального закона от 22.07.2008 №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» группы по горючести и воспламеняемости являются показателем пожарной опасности строительных материалов [17].

В таблице 1.3 описано поведение при горении некоторых волокон натурального и химического происхождения при горении [29].

Таблица 1.3 – Поведение волокон при горении

Волокно	Поведение при горении				
	При приближении к пламени	В пламени	При удалении из пламени	Запах	Зола
Хлопок Лен, конопля	горит сразу же при попадании пламени	горит быстро без копоти и плавления	горит быстро и непрерывно, остаточное свечение	жженой бумаги	очень мало, мягкий серый цвет
Шёлк	сжимается и расщепляется в пламени	сжимается и горит	горит с трудом, сжимается, горит вспышками	жженных волос	пузырится до черноты, хрупкая, легко ломается
Шерсть	сжимается и расщепляется в пламени	сжимается и горит	с трудом продолжает гореть, перед сгоранием сжимается	жженого рога	пузырится до черноты, хрупкая, легко ломается
Вискоза	загорается при попадании пламени	горит	горит непрерывно, быстро, без остаточного свечения	горелой бумаги	золы почти не остается
Хлорин	горит и плавится	горит быстро с копотью, плавится	гаснет	хлора	хрупкий черный шарик

Особенности процесса горения различных волокон используют для их идентификации. В процессе горения текстильного волокна отмечают поведение

при воздействии пламени и после его удаления, наличие характерного запаха и вид остатка.

Для определения возможности применения тканей в тех или иных целях все чаще прибегают к использованию универсальных характеристик пожарной опасности, применяемых для широкого спектра веществ и материалов. Таким показателем является кислородный индекс (КИ), определяющий минимальную концентрацию кислорода в струе смеси с азотом, которая будет поддерживать пламенное горение образца. Кислородный индекс позволяет оценить степень горючести летучих продуктов распада полимера, влияние строения и состава текстильного материала на его воспламеняемость. На значения кислородного индекса оказывает влияние масса испытуемого материала, волокнистый состав, температура, влажность окружающей среды и другие параметры.

Для некоторых тканей величина кислородного индекса определена и является справочным значением: акриловые волокна – 18,2 %; хлопковые волокна – 18,4 %; триацетатные волокна – 18,4 %; вискозные волокна – 18,6 %; полиэфирные волокна – 20,6 %; шерстяные волокна – 25,6 %. Наиболее термостойкими из синтетических волокон являются арамидные волокна, для них значение кислородного индекса достигает 50 % [30]. Для льняных волокон справочная величина кислородного индекса составляет 17 % [31].

За рубежом, к примеру, в США и Великобритании, для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов используется понятие Limiting oxygen index – Предельный кислородный индекс (ПКИ). ПКИ является минимальной концентрацией кислорода, выраженной в процентах, которая будет поддерживать горение полимера. Он измеряется путем пропускания смеси кислорода и азота над горящим образцом и снижения уровня кислорода до достижения критического уровня. Материалы с ПКИ выше, чем концентрация атмосферного кислорода, называются огнестойкими материалами [32].

Для комплексной оценки пожарной опасности тканей и изделий из них применяется и такое понятие, как кислородный индекс затухания (КИЗ). КИЗ определяется как концентрация кислорода, при которой ткань не поддерживает

пламенного горения в течение конечного наблюдаемого времени при воздействии источника зажигания ПКИ в верхней части образца в течение определенного времени зажигания.

Для одного слоя хлопчатобумажной ткани значение КИЗ составляет 13,5 %, которое считается независимым от изменяемых параметров воспламенителя. Это хорошо согласуется с полученным кислородным индексом Миллера $(КИ)_0$ [33], равным 13 % для хлопка, и расходится с приводимым в справочной литературе значением ПКИ 18-19 %. Аналогичные значения $[КИЗ]_0$ для термопластичных волокон могут быть определены при отсутствии возможности воспламенения, вызванной сжатием и каплепадением, а также для обработанных замедлителем горения хлопковых волокон без учета влияния обугливания. Величина $[КИЗ]_0$, как и значение ПКИ, увеличивается с повышением поверхностной плотности одно- и многослойной ткани с линейной зависимостью [34].

В настоящее время изготавливается большое количество различных текстильных материалов. Несмотря на широкий выбор текстильных волокон, при пошиве одежды, спальных принадлежностей и изделий, требующих повышенной прочности и особых свойств ткани (тенты, палатки, защитные экраны), предпочтение отдается тканям из натуральных волокон с высокими гигиеническими и механическими свойствами. Вместе с этим большое количество пожаров в жилом секторе, статистика пожаров на объектах текстильной промышленности и складах готовой продукции текстильных материалов и изделий ставят вопрос создания и применения огнезащищенных тканей.

Таким образом, анализ имеющихся в справочной литературе данных по пожароопасным свойствам натуральных и химических текстильных волокон выявил, что основные характеристики получены не для всех материалов, а имеющиеся показатели не дают полного представления о поведении тканей в условиях пожара и не соответствуют требованиям действующих нормативных правовых актов. Для комплексного подхода к оценке пожароопасных свойств текстильных материалов и качественного подбора мероприятий по обеспечению пожарной безопасности объектов защиты требуется изучение дополнительных

свойств, влияющих на поведение тканей в условиях воздействия открытого пламени и высоких температур.

1.2 Технологические составы для огнезащитной обработки текстильных материалов

В зависимости от сферы применения текстильные материалы подвергаются отделке с целью придания необходимых свойств и улучшения имеющихся характеристик. При проведении отделки на ткани и нетканые материалы могут наноситься различные составы, в том числе огнезащитные.

Суровая ткань, полученная на этапе ткачества, направляется в отделочное производство. Отделкой называют совокупность технологических операций, в результате которых из суровья получают готовые ткани с необходимыми эксплуатационными свойствами в зависимости от их ассортимента. Процесс отделки включает в себя три основных этапа: подготовку тканей, их колорирование и заключительную отделку [35].

Под подготовкой понимают комплекс физико-механических и химических операций, проводимых с текстильным материалом, в результате которого из него удаляются природные и технологические примеси, а сам материал приобретает способность смачиваться водой [36]. В зависимости от химической природы волокон, типа тканей и их назначения набор и последовательность операций в цикле подготовки могут отличаться. Наибольшее число операций включает в себя процесс подготовки текстильных материалов из натуральных волокон (хлопок, лен) [37].

Подготовка хлопчатобумажных и льняных тканей включает следующие основные этапы:

механические операции:

1) опаливание – процесс удаления с поверхности ткани выступающих концов волокон скрученной нити. Опаливание осуществляется двумя основными

способами: прикосновением ткани к раскаленным металлическим поверхностям или непосредственным воздействием на ткань газового пламени [38];

2) стрижка – удаление с поверхности ткани выступающих нитей, ворсинок, узелков и уравнивание длины ворса. Стрижку выполняют на продольно-стригальной или поперечно-стригальной машине [39];

3) обработка на наждачной машине проводится для удаления механических примесей только для хлопчатобумажных тканей низких сортов [37];

химические операции:

4) расшлихтовка – процесс удаления примесей для получения мягкой ткани, способной смачиваться, отбеливаться и окрашиваться. Хлопчатобумажные ткани расшлихтовывают в растворах фермента непрерывным потоком при полной сохранности волокна [40];

5) отварка – одна из основных операций для удаления примесей и подготовки ткани к белению и крашению. Отварку проводят в растворах щелочей при атмосферном или повышенном давлении [30];

6) беление – процесс деструкции красящих и гидрофобных примесей природной целлюлозы для повышения гигроскопичности и гигиеничности ткани. Для процесса беления могут применяться гипохлорит, перекись водорода, а также биохимические экотехнологии [41];

7) мерсеризация – обработка ткани концентрированным раствором едкого натра в температурном диапазоне 15 – 18 °С для получения гладкости и блеска, увеличения прочностных характеристик и придания способности к окрашиванию [42].

Последующие два этапа преследуют цель придать ткани заданные колористические свойства: необходимый цвет, получаемый в результате однотонного окрашивания, и узорчатое расцвечивание, получаемое путем одноцветной или многоцветной печати. В текстильной промышленности используются красители, состоящие из восьми классов. Первые из пяти классов (сернистые, прямые и др.) используются для крашения целлюлозных волокон, остальные – кислотные, дисперсные и основные – применимы как для

натуральных, так и синтетических волокон [43]. В процессе печатания текстильных материалов используются композиции из красителя, загустителя и необходимых веществ для фиксации красителя, называемые печатными красками. Основным отличием печатания от крашения является возможность получения на текстильном материале узора с четкими контурами [44].

С целью упрощения технологического процесса и снижения производственных затрат внедряются новые способы крашения целлюлозосодержащих тканей с применением низкотемпературной обработки [45], парофазного крашения [46], водного состава для совмещенного способа беления и крашения [47]. Для печати применяются гибридные машины, позволяющие использовать одно и то же устройство как для рулонной, так и для поштучной подачи ткани [48].

Заключительная отделка представляет собой ряд процессов обработки текстильного материала, улучшающих внешний вид и потребительские свойства ткани. Механический способ заключительной отделки может быть реализован с применением универсальных сушильно-ширильных стабилизационных машин, позволяющих выполнять целый комплекс отделочных операций: термостабилизацию, сушку, ширение, фиксацию термореактивных смол на волокнах, усадку по основе и других [49].

Химическая отделка в совокупности с механическими операциями используется для придания товарного внешнего вида и свойств, соответствующих назначению тканей. К таким видам отделки относятся аппретирование для придания свойств малосминаемости и малоусадочности и специальные виды отделки: противогнилостная, антимикробная (в том числе с применением наноразмерных антимикробных агентов [50]), водоотталкивающая, грязеотталкивающая, антистатическая и огнезащитная отделка [35].

Огнезащитная отделка текстильных материалов проводится специальными препаратами – антипиренами – компонентами, добавляемыми в материалы органического происхождения с целью обеспечения огнезащиты [5]. Выбор антипирена зависит от химического строения текстильного материала и области

его применения. Согласно предъявляемым требованиям огнезащитные составы должны эффективно снижать горючесть тканей и обеспечивать устойчивость огнезащиты к внешним воздействиям; не выделять токсичные вещества при горении; сохранять потребительские свойства [37].

В зависимости от того, какой вид материала подлежит огнезащите, выбирается соответствующий способ нанесения антипирена и его вид (рисунок 1.6 [51]). Для текстильных материалов применяются поверхностный и объемный методы обработки, которые образуют на поверхности труднорастворимые соединения или модифицируют волокна с образованием ковалентных связей между замедлителем горения и макромолекулой волокнообразующего полимера [52].



Рисунок 1.6 – Классификация огнезащитных составов

В качестве третьего способа огнезащитной обработки выделяется процесс, основанный на сополимеризации мономеров или олигомеров с реакционно активным антипиреном в процессе получения полимера, перерабатываемого в дальнейшем в волокна и нити. Такой метод обладает наибольшей эффективностью за счет придания текстильному волокну или материалу долговременной защиты. При обработке большого числа текстильных изделий необходимо учитывать экономическую составляющую нанесения антипиренов, с точки зрения которой

наиболее выгодной является обработка текстильных материалов огнезащитными составами на стадии отделки [53].

Чаще всего антипирены для текстильных материалов выпускаются в виде порошков и растворов, в связи с чем наиболее распространено нанесение объемным способом.

Первые упоминания об использовании веществ для снижения горючести текстильных материалов и изделий из них можно найти в истории Древней Греции и Древнего Рима. Таким веществом был обычный уксус [54].

Вопросы разработки огнезащитных составов напрямую связаны с развитием способов и средств пожаротушения. В 1815 году российский ученый С.П. Власов предложил подход к пожаротушению, основанный на прекращении доступа воздуха к горящему материалу за счет использования в качестве активных реагентов растворов хлористого и сернокислого калия с сульфатом железа, суспензии железного купороса и извести, а также отходов мыловаренного производства [55]. Этот метод положен в основу разработки вспучивающихся огнезащитных составов для обработки древесины, металлических и бетонных конструкций, а также текстильных материалов.

К середине XX века спектр антипиренов значительно расширился. Для обработки текстильных материалов и изделий из них применялись огнезащитные композиции на основе фосфата аммония, брома, мочевины, азота, хлора (рисунок 1.7 [56, 57]).

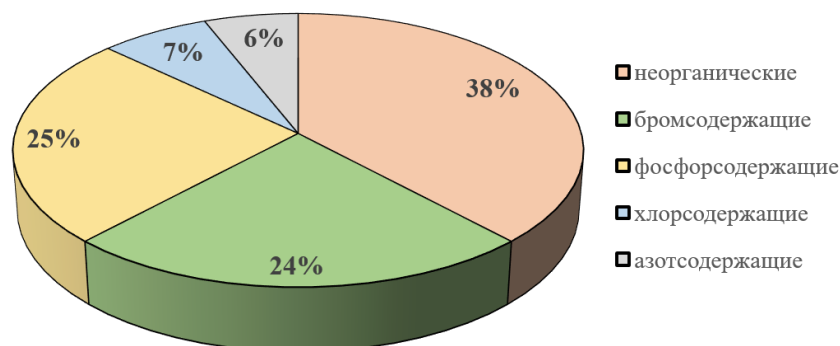


Рисунок 1.7 – Структура потребления антипиренов для текстильных материалов

Вместе с тем, к 1980-м годам начали возникать экотоксикологические проблемы, связанные с антипиренами, которые в настоящее время имеют ещё большую важность. Обнаружено, что галогеносодержащие и азотсодержащие огнезащитные композиции при огневом воздействии могут выделять вещества, повышающие токсичность дыма и влияющие на здоровье человека и окружающую среду [8].

На территории Ивановской области представлены огнезащитные составы для тканей различных торговых марок. Популярными антипиренами являются «Пекофлам», «Пироватекс», «Тезагран», «Фламентол».

В качестве огнезащиты для текстильных материалов применяется не имеющий в составе галогенов препарат «Пекофлам». Продукт наносится на ткань с помощью пропиточных машин непрерывного действия с отжимом (плюсовкой), применяемых для отделки текстиля. Существенным недостатком «Пекофлама» является неустойчивость к стирке.

Огнезащитная обработка целлюлозных тканей составом «Пироватекс» проводится при двухпроцентном содержании препарата. Существенным недостатком данного антипирена является токсичность продуктов его пиролиза. Показано, что при температуре 300 – 400 °С выделяется значительное количество метанола, что исключает возможность нанесения «Пироватекса» на текстильные материалы, эксплуатируемые в замкнутых пространствах [58, 59]. Действие паров метанола выражается в раздражении слизистых оболочек глаз, головных болях,

звоне в ушах, невритах, расстройствах зрения и более высокой подверженности заболеваниям верхних дыхательных путей [60].

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН совместно с ООО «Апотекс» разработали серию огнезащитных составов под общим названием «Тезагран» для различных по природе волокнистых материалов. Ткани, обработанные огнезащитными составами марки «Тезагран», обладают повышенными показателями огнезащищенности и сохраняют огнезащитные свойства при воздействии влаги [61].

Препараты «Фламентол», разработанные ООО «ХимТехник» (г. Иваново), основаны на водорастворимых соединениях азота и фосфора. Отделку этими препаратами отличает низкая стоимость и сравнительно низкое содержание химических веществ в ткани после нанесения антипирена. Однако даже при высоких концентрациях «Фламентол» не всегда обеспечивает необходимый уровень огнезащиты [62].

Процесс обработки текстильных материалов органическими фосфоразотосодержащими и фосфоргалогенсодержащими антипиренами, как правило, проводят в присутствии соединений, способных составлять нерастворимые полимерные комплексы совместно с антипиренами. Для получения огнезащитного эффекта, устойчивого к стирке, между макромолекулой целлюлозы и образовавшимся полимером может образовываться химическая связь. Такими свойствами обладают метилольные соединения или меламиноформальдегидные смолы, однако данные составы не отвечают гигиеническим требованиям, так как при термическом воздействии выделяют высокотоксичные соединения – формальдегид, фосфины и метанол. Напротив, неорганические огнезащитные составы на основе комплексных аммонийных нестехиометрических аморфных металлфосфатов являются нетоксичными, поэтому безопасны в применении. Помимо этого, они обладают не только высокой способностью предотвращать пламенное горение обработанного материала, но и предотвращать его тление [63]. Для придания огнезащитных свойств текстильному сырью применяется обработка водным раствором соединений титана или природным минералом, включающим

хлоридно-магниевый-натриевый комплекс, – бишофитом.

Существует технология пропитки текстильных материалов раствором фосфорсодержащих антипиренов с последующей обработкой потоком лазерного излучения для обеспечения высокого огнезащитного эффекта и улучшения физико-механических свойств готового продукта [64]. Помимо излучения, применяются другие иницирующие воздействия на поверхность и структуру волокон – электрофизическая обработка в коронном тлеющем разряде в газовой среде, обработка высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмой пониженного давления, фотохимическая обработка с использованием УФ-излучения, радиационная обработка [65, 66]. Однако указанные способы требуют больших производственных мощностей и значительных финансовых затрат.

Процесс отделки тканей огнезащитными составами совершенствуется с целью исключения многостадийных пожаровзрыво- и экологически опасных промышленных способов. К примеру, предложен способ нанесения огнезащитного состава «Афламмит SAP» на ткань типа «молескин» с помощью раствора 1,4-дибромбутана в неводном растворителе [67]. Разрабатываются огнезащитные составы, обеспечивающие снижение горючести как текстильных материалов, так и других полимеров. К таким составам относится бесцветный прозрачный лак на основе жидкого стекла, модифицированного глицерином и вольфрамом натрия [68]. Вместе с тем указанные составы не всегда могут обеспечить необходимую устойчивость к внешним воздействиям.

Современные тенденции в области снижения пожарной опасности текстильных материалов направлены на создание составов с комплексом защитных свойств. К примеру, синтезированный огнезащитный состав АСРМРА на основе L-цитруллина для тканей из хлопкового волокна не изменяет структуру материала, не выделяет токсичных веществ при термическом нагреве и теряет меньший процент массы в сравнении с необработанным хлопком.

Иностранные и отечественные предприятия текстильной промышленности активно внедряют технологии создания огнестойких материалов. В результате обработки хлопчатобумажных тканей по технологии PROBAN получается

огнеупорный текстильный материал, обладающий высокими гигиеническими и экологичными свойствами.

Новым перспективным направлением является использование биомакромолекул. Для создания огнезащиты используются растительные, крахмальные, белковые биомакромолекулы различных веществ. Обработанная биомолекулами хлопчатобумажная ткань имеет в 6 раз для ВРР (порошок банановой кожуры), в 8,5 раз для ССЕ (кокосовая скорлупа) и в 12 раз для РРЕ (кожура граната) меньшую вертикальную скорость горения по сравнению с контрольным необработанным образцом [66, 69 – 72].

К 1990-м годам демонстрация возможностей нанокompозитных полимеров с улучшенными огнеупорными характеристиками привела к появлению новых огнезащитных разработок для текстильных материалов [34]. В настоящее время нанотехнологии получили широкое развитие благодаря разработкам наночастиц, нанокompозитов и нанопокровов в дополнение к обычным галогеновым, фосфорсодержащим и азотсодержащим составам с огнезащитными свойствами. Огнестойкость тканей из льняных волокон может быть повышена путем нанесения покрытия на основе нанотрубок галлуазита. Кроме того, повышается защита от воздействия ультрафиолетовых лучей и прочность на растяжение, достигаются высокие антибактериальные показатели [73]. Несмотря на эффективность, использование биомакромолекул и нанотехнологий предполагает наличие сложного дорогостоящего оборудования.

Наряду с химическими веществами, снижающими способность к воспламенению и горению, производятся высокоэффективные огнезащитные волокна: кевлар, номекс [74]. Немецкая компания SchumerSecan занимается производством материала, состоящего из трудновоспламеняющегося хлопка и легких нитей Nartex. Высокой термической стойкостью и прочностными характеристиками отличается волокно Vasofil [66, 70]. Вместе с созданием новых многофункциональных текстильных волокон разрабатываются инновационные текстильные материалы – «умные ткани». Их особенность заключается в возможности придать ткани необходимые свойства, а также способности изменять

их в зависимости от условий окружающей среды [75]. Однако придаваемые «умным тканям» свойства чаще направлены на комфорт человека, нежели на его безопасность.

Таким образом, усилия исследователей сосредоточены на разработке экологически безопасной огнезащиты для текстильных материалов с низким или нулевым содержанием токсичных веществ, таких как формальдегид и бром, присутствующих в защитных покрытиях, наносимых, к примеру, на ткани для обивки мебели. Современные разработки направлены на получение многофункциональных составов, благодаря которым специальная отделка тканей может быть сведена к нанесению минимального числа покрытий.

Одними из наиболее современных антипиренов для деревянных, бетонных и металлических конструкций являются интумесцентные (вспучивающиеся) огнезащитные составы. Развитие технологий в области огнезащиты позволило разрабатывать и применять вспучивающиеся огнезащитные составы для текстильных материалов и изделий из них.

Механизм действия вспучивающихся огнезащитных составов основан на двух принципах: защите в виде барьера из пенококса, позволяющей снизить скорость нагрева поверхности материала и повысить предел огнестойкости, и выделении инертных газов (двуокись углерода, азот, аммиак), снижающих интенсивность горения. Достоинства вспучивающихся огнезащитных композиций заключаются в простоте нанесения, малом весе и толщине покрытия. В зависимости от условий эксплуатации вспучивающимся антипиренам могут придаваться дополнительные свойства: способность выдерживать отрицательные температуры и воздействие влаги.

В состав интумесцентной огнезащитной системы обычно входят следующие компоненты: фосфорсодержащие соединения (обычно полифосфаты аммония), гидроксид алюминия или магния, борат цинка, меламин [76]. Вспучивающиеся агенты подбираются с определенными температурами плавления и деструкции с таким расчетом, чтобы они реагировали в заданной последовательности, обеспечивая условия для целенаправленных превращений покрытия при

воздействии открытого пламени [77].

При создании вспучивающейся огнезащиты для текстильных материалов традиционно используются полифосфат аммония, пентаэритрит и меламин в соотношении 2:1:1 [76]. Однако такой состав антипирена не всегда позволяет снизить пожарную опасность тканей до необходимого уровня [78].

Значительно возрос интерес к изучению новых химических веществ и технологий нанесения, которые могут обеспечить приемлемый уровень огнестойкости, не влияя на эстетические, механические и прочностные свойства ткани. В данном контексте на передний план выходит эффективная атмосферная плазменная обработка, при которой функционализированная глина, полисилоксан или смесь данных веществ осаждаются на активированные плазмой поверхности волокон. Результаты исследований показали, что поверхностные покрытия способны добавить дополнительные огнезащитные свойства к уже имеющимся характеристикам [79].

Текстильные материалы с различными полимерными покрытиями получили широкое распространение в связи с высокими эксплуатационными свойствами. К примеру, полимерные составы наносятся на изнаночную сторону ковровых покрытий, что позволяет придать им свойство водонепроницаемости, укрепить материал и сохранить физическую структуру в процессе эксплуатации [80]. Наиболее часто встречаются ткани с нанесенным покрытием на основе поливинилхлорида (ПВХ), которое может быть дополнено различными наполнителями, стабилизаторами, пластификаторами, красителями в зависимости от требований, предъявляемых к готовому изделию [81, 82].

В качестве дисперсионной среды для создания пластизоля на основе порошкообразного эмульсионного ПВХ применяется пластификатор (диоктилфталат) [83]. Покрытия из композиций на основе ПВХ могут быть нанесены на волокнистую основу прямым, переносным или каландровым способом [84].

Образование пленки достигается либо сушкой материала при использовании растворов полимеров, либо сушкой с последующей желатинизацией

(желированием) для уменьшения вязкости пластизоля ПВХ [83]. Желирование представляет собой физико-химический процесс перехода жидких полимерных систем в твердообразное состояние геля [85]. На скорость протекания процесса желирования оказывают влияние молекулярный вес ПВХ, размер частиц, интенсивность тепломассопереноса, тип и дозировка пластификаторов и наполнителей [86, 87]. В промышленном производстве желирование проводится в диапазоне температур от 160 до 220 °С в течение 2 – 5 минут в многозонных термокамерах. Для интенсификации процесса желирования может применяться нагрев токами высокой частоты, позволяющий сократить продолжительность стадии тепловой обработки до нескольких секунд [88].

Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов в настоящее время является приоритетным направлением. Процесс создания антипиренов для тканей прошел длинный путь от использования примитивных веществ, таких как уксус, до внедрения нанотехнологий и применения плазменной обработки.

Вопросы экологичности и безопасности наносимых огнезащитных композиций заставляют отечественных и зарубежных исследователей постоянно совершенствовать разрабатываемые составы. В то же время с целью определения эффективности антипиренов для текстильных материалов и изделий из них разрабатываются различные методики, основанные на современных методах исследования пожароопасных свойств.

1.3 Современные методы исследования пожароопасных свойств материалов

При оценке пожарной опасности текстильных материалов и изделий из них важно провести исследование, в рамках которого будут получены несколько показателей, позволяющих сделать вывод о поведении ткани при термическом нагреве и огневом воздействии. Современные методы исследований направлены на всестороннее изучение свойств материала и позволяют либо наиболее полно рассмотреть один из показателей исследуемого образца, либо получить несколько значимых параметров в рамках одного эксперимента. К первой группе методов

относятся испытания на кислородный индекс, ко второй – термические исследования.

В нормативных правовых актах [17] указана обязательная классификация текстильных материалов, на основании которой должны быть проведены испытания на воспламеняемость. Методики исследований на воспламеняемость закреплены в нормативных документах и выбираются в зависимости от назначения испытываемого текстильного материала или изделия.

Под воспламенением понимается пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления [14]. Общий принцип закрепленных в нормативных документах методов определения воспламеняемости заключается в воздействии пламени горелки на текстильный материал в течение определенного времени и фиксации таких параметров, как: время пламенного горения; прогорание до кромки; загорание хлопчатобумажной ваты; распространение поверхностной вспышки; средняя длина обугливающегося участка [17].

Помимо общепринятых методов, указанных в национальных и межгосударственных стандартах, для определения воспламеняемости могут быть применены другие методики: метод испытания на открытое пламя, стандартный метод нагрева тепловым излучением, исследовательские стенды [89]. Ряд авторов указывает на необходимость применения комплексной оценки пожароопасности полимерных материалов. В связи с этим возникает необходимость изучения процесса зажигания текстильных материалов как сложного нестационарного физико-химического процесса, однако без знания таких характеристик воспламенения, как время воспламенения и температура поверхности в момент зажигания, провести анализ механизма зажигания не представляется возможным [90].

С целью исследования воспламеняемости текстильных материалов разрабатываются новые методики. Оценка воспламеняемости может быть проведена на установке ОПГТМ (определение показателей горючести текстильных материалов), которая позволяет определить характеристики показателей

горючести и теплофизических свойств материалов и их систем в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным [91]. В рамках исследования воспламеняемости текстильных материалов испытания предполагают воздействие на текстильный материал теплового потока различной плотности. Фиксируются такие показатели, как:

- время до воспламенения, с;
- время остаточного горения, с;
- время до начала внешних изменений, с;
- высота и ширина, см, обугленного участка пробы;
- время достижения 37 °С в пододежном пространстве, с;
- максимальная температура на поверхности пробы, °С;
- потеря массы образца при максимальной температуре, %.

Данная методика позволяет оценить как воспламеняемость текстильного полотна, так и температуру пододежного пространства при воздействии теплового потока разной плотности [92], что актуально при проведении испытаний специальной защитной одежды, в том числе боевой одежды пожарного.

Основным показателем горючести полимерных материалов, влияющим на характеристики нераспространения горения полимеров, является кислородный индекс. Кислородный индекс характеризуется минимальным содержанием кислорода в кислородно-азотной смеси, при которой возможно устойчивое горение материала в условиях испытаний. В настоящее время испытания материалов на кислородный индекс находят широкое распространение во всех развитых странах. Следует отметить, что чем выше значение кислородного индекса материала, тем меньше его горючесть. Поэтому для обеспечения требований пожарной безопасности по нераспространению горения следует использовать полимерные материалы и композиции с высокими значениями кислородного индекса [93].

Термический анализ – одна из отраслей физико-химического анализа, получившая широкое распространение в настоящее время в качестве высокочувствительного и универсального экспериментального метода.

Термические свойства материалов отражают их поведение при изменении температуры. Большинство физических и химических процессов, химических реакций сопровождается тепловыми эффектами, то есть поглощением или выделением тепла, поэтому применение методов термического анализа практически не ограничено [94]. В таблице 1.4 представлены общие методы термического анализа и измеряемые в процессе их проведения свойства [95].

Таблица 1.4 – Методы термического анализа и основные измеряемые свойства

Измеряемое свойство	Метод термического анализа	Общепринятое сокращение
Масса	Термогравиметрия	ТГ / ТГА
Магнитная восприимчивость	Термомагнетометрия	ТМ
Летучие вещества	Термическая десорбция	ЕГА
Радиоактивный распад	Тепловой анализ эманиции	ЕТА
Температура	Дифференциальный термический анализ	ДТА
Теплота / тепловой поток	Дифференциальная сканирующая калориметрия	ДСК
Размеры	Термодилатометрия	ТД
Механические свойства	Термомеханический анализ Динамический механический анализ Термоизометрия	ТМА ДМА ДМТА
Акустические свойства	Термоакустиметрия	ТС
Электрические свойства	Термоэлектрометрия	ДЕТА / ДЕА
Оптические свойства: спектроскопия эмиссия структура	Термопараметрический анализ Термооптометрия Термолюминесценция Термомикроскопия	ТРА

Совместное использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) одного и того же образца на одном инструменте называют синхронным термическим анализом (СТА). Для изучения газовой среды при проведении испытаний дополнительно может быть использована система анализа газовой фазы (ГТА) – инфракрасная спектроскопия или масс-спектрометрия.

Общим свойством методов термического анализа является то, что измеряемый параметр образца фиксируется в зависимости от изменения температуры. Нагрев или охлаждение исследуемого вещества или материала

происходит в соответствии с заранее заданной программой – непрерывным увеличением или уменьшением температуры с постоянной скоростью, либо серией измерений при определенной температуре. При необходимости могут применяться более сложные температурные профили, к примеру, изменяющие скорость нагрева в ответ на изменение свойств системы.

Помимо изменения температурных профилей, методы термического анализа позволяют проводить испытания в различных средах. Измерения могут выполняться в воздушной среде или в среде инертного газа (гелий, аргон, азот). Также используется восстановительная или химически активная газовая среда, образцы могут находиться в воде или другой жидкости.

Практическое применение методов термического анализа почти не ограничено: немногие методы инструментального анализа могут быть применены в научно-исследовательской работе и в промышленности. Практически каждое соединение под влиянием повышенной температуры подвергается характерным физическим и химическим превращениям. Набор характеристик и полученных превращений можно использовать для качественного и количественного анализа [94]. В настоящее время значительное количество исследований веществ, материалов и их составляющих не включают в себя методы термического анализа.

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. Метод ДТА позволяет зафиксировать даже незначительные изменения температуры и исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

К недостаткам ДТА относятся наличие точечного контакта между термопарой и тиглем; значительное влияние конвекции излучения на теплообмен; низкая воспроизводимость базовой линии. Преимущества ДТА заключаются в возможности использования больших масс навесок (до 50 г) и легкости позиционирования образца [96].

Кривая ДТА показывает наличие фазовых переходов в образце. Если кривая ДТА параллельна оси абсцисс, фазовые переходы отсутствуют. Если образец

поглощает энергию из системы, пик кривой ДТА имеет эндотермический характер. При выделении энергии на кривой ДТА отмечается экзотермический пик (рисунок 1.8). Диапазон массы образца обычно составляет от 0,1 до 10 мг, скорость нагрева находится в диапазоне от 3 до 5 °/мин [97].

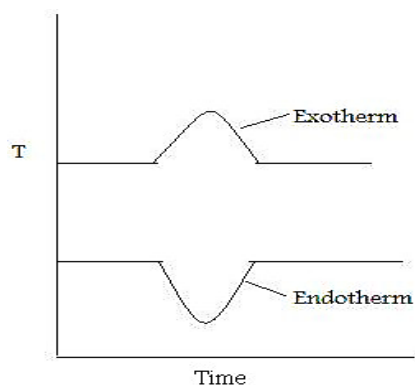


Рисунок 1.8 – Упрощенное представление кривых ДТА для эндотермических и экзотермических реакций

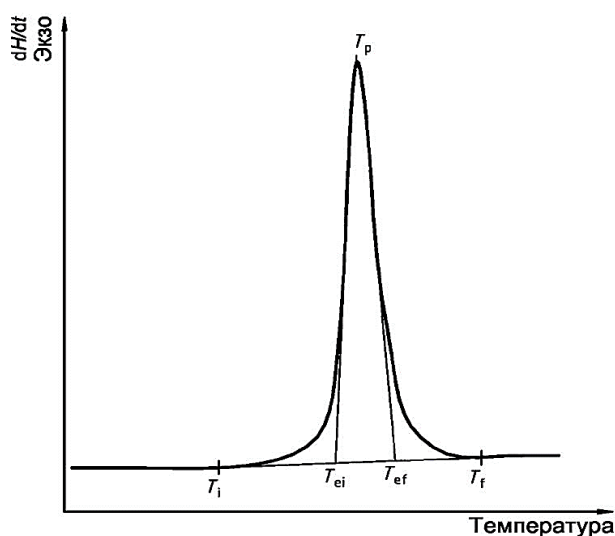
При проведении термических исследований фиксируется скорость изменения массы образца, отображаемая путем построения дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой. Кривая ДТГ дает более полную и правильную картину происходящих в пробе термических превращений. На основании кривой ДТГ можно установить момент времени и значение температуры, при котором изменение массы образца происходит наиболее быстро, то есть максимум кривой ДТГ соответствует температуре максимальной скорости деструкции образца [98].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – термоаналитическая методика, в которой в качестве функции температуры измеряется разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона. В течение всего эксперимента образец и эталон поддерживаются при практически одинаковой температуре.

Тепловой поток – поток энергии, подводимой или отводимой от образца, в зависимости от температуры или времени, – является основным свойством,

измеряемым при помощи ДСК. Фактическое значение полученного теплового потока индивидуально для каждого прибора и не может быть принято за абсолютную величину. Поэтому при проведении эксперимента должен быть создан стабильный инструментальный отклик или базовый уровень, по которому можно фиксировать изменения в системе. Значимость измеренного при проведении термических исследований показателя теплового потока заключается в том, что его величина позволяет определять диапазон различных переходов, происходящих в образце при нагреве или охлаждении [95]. Общий вид кривой ДСК с экзотермическим пиком представлен на рисунке 1.9.

ДСК позволяет определять и исследовать температуру и теплоту плавления и кристаллизации; фазовые переходы в твердом состоянии; наличие или отсутствие примесей в образце; термокинетику [99]. Основное отличие ДСК от ДТА заключается в том, что в методе ДСК используются индивидуальные нагреватели для калориметрических камер образца и эталона, а также применяется принцип сбалансированного нуля, что позволяет устранить недостатки метода ДТА.

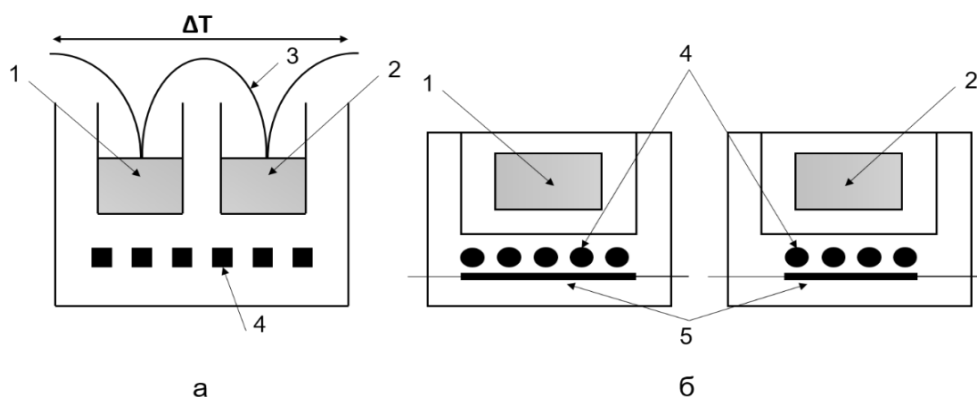


T_i – температура начала реакции; T_{ei} – температура точки пересечения экстраполированной базовой линии в низкотемпературной части и касательной к кривой ДСК в точке перегиба;

T_p – температура максимальной скорости реакции; T_{ef} – температура точки пересечения экстраполированной базовой линии в высокотемпературной части и касательной к кривой ДСК в точке перегиба; T_f – температура окончания реакции

Рисунок 1.9 – Кривая ДСК с экзотермическим пиком [100]

Отличие в схемах проведения экспериментов с применением методов ДСК и ДТА представлено на рисунке 1.10 [95, 101].



1 – образец; 2 – эталон; 3 – дифференциальная термопара; 4 – нагреватели;
5 – индивидуальные датчики

Рисунок 1.10 – Схематичное изображение калориметрических камер в ДТА (а) и ДСК (б)

Термогравиметрический анализ (ТГА) позволяет изучать зависимость массы образца от температуры среды, в которую он помещен. Термогравиметрическая кривая (ТГ) имеет вид плато, горизонтальный участок свидетельствует об отсутствии химических превращений в исследуемом веществе или материале (при этом в соединении могут происходить физические превращения); вертикальный участок кривой соответствует реакции химического разложения.

Термогравиметрические исследования относятся к методам количественного анализа. По кривой ТГ можно определить, какую массу теряет образец при нагревании (Δm), а также наличие примесей в исследуемом образце [102]. Общий вид кривой ТГ представлен на рисунке 1.11.

На основании полученных результатов можно оценить термоустойчивость вещества или материала и его состав в начале термического воздействия, при увеличении температуры и после термического воздействия. Данные показатели позволяют оценить поведение образца при нагреве и степень его пожарной опасности. Метод термогравиметрического анализа эффективен тогда, когда

исследуемый образец способен выделять летучие вещества в результате химических или физических процессов в нем.

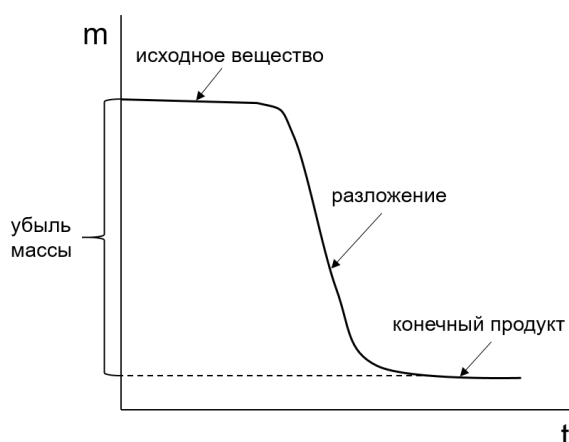


Рисунок 1.11 – Общий вид кривой ТГ при термогравиметрии

Таким образом, в настоящее время существуют различные современные методы, позволяющие провести оценку пожароопасных свойств текстильных материалов и изделий из них. Вместе с тем, большинство методов исследования позволяют оценить только один показатель пожарной опасности, тогда как для наиболее полной оценки требуется комплексный подход.

1.4 Нормативное регулирование в области оценки пожароопасных свойств текстильных материалов

Сферы деятельности человека, связанные с воздействием опасных факторов, должны регламентироваться нормативными правовыми актами и нормативными документами. При воздействии на текстильные материалы опасных факторов пожара (факторов пожара, воздействие которых может привести к травме, отравлению или гибели человека и/или материальному ущербу [17]) пламенное горение и тление тканей способны наносить вред жизни и здоровью человека, что ограничивает сферу применения определенных материалов в условиях повышенной пожарной опасности. В связи с этим разрабатываются

межгосударственные и национальные стандарты, на основании которых проводится оценка пожароопасных свойств текстильных материалов и делается вывод о возможности их применения в тех или иных условиях.

Системный подход к вопросу оценки пожарной опасности текстильных материалов давно присутствует в США и ряде европейских стран. В 1954 году в США были впервые опубликованы законодательные предписания по обращению с горючими текстильными материалами, которые были дополнены в 1967 году таким документом, как «Постановление о горючих тканях» (№1 и №2). Аналогичные документы были разработаны в Великобритании – «Предписания по безопасности ночной одежды 167N839», в Швейцарии – «Предписание по обращению с продовольствием и предметами потребления» и в Германии – ДИН 23325. В 1977 году подобные нормативные документы появились в таких странах, как Австралия, Австрия, Ирландия, Канада, Франция, Швеция, ЮАР и Япония [103].

К концу XX века темпы развития нормативной правовой базы для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов стали увеличиваться. Методы испытаний было предложено разделять в зависимости от сферы применения исследуемых материалов. Это привело к тому, что появились отдельные международные и национальные стандарты для большинства текстильных изделий, применяемых в быту.

В 1975 году в Калифорнии началось внедрение технического бюллетеня 117 (ТБ 117), который требовал, чтобы такие материалы, как пенополиуретан, используемый для заполнения мебели, были способны выдерживать небольшое открытое пламя, эквивалентное свече, в течение не менее 12 секунд. Распространение огнезащитных составов, особенно галогенированных органических антипиренов для мебели по всей территории США, тесно связано с ТБ 117. Требовалось, чтобы тканевая обивка мягкой мебели соответствовала испытанию на тление, заменяющему испытание на открытое пламя [104].

Для оценки воспламеняемости штор и занавесей в 1984 году были приняты два нормативных документа: ISO 6940:1984 Текстильные материалы – поведение при горении – определение легковопламеняемости вертикально ориентированных

образцов (Textile fabrics – Burning behaviour – Determinations of ease of ignition of vertically oriented specimens) [105] и ISO 6941:1984 Текстильные материалы – измерение способности к распространению пламени вертикально ориентированных образцов (Textile fabrics – Measurement of flame spread properties of vertically oriented specimens) [106]. Некоторые методики предполагают расположение образца при проведении испытаний под углом 45°. Например, согласно методике стандарта DIN 54331-74 Материалы текстильные. Определение характеристик горения с применением полукруглого испытательного прибора (Prüfung von Textilien. Bestimmung des Brennverhaltens Bodenprüfverfahren) направление распространения пламени постепенно изменяется снизу вверх, от вертикального к горизонтальному, а затем сверху вниз к вертикальному [107].

Для оценки пожарной опасности текстильных материалов, используемых в качестве постельных принадлежностей, был разработан ряд отдельных методик. Наиболее часто применялись методы испытания, закрепленные в стандарте ISO 12952-2:1998 Текстильные материалы. Поведение постельных принадлежностей при горении (Textiles-Burning behavior of bedding items) [108].

Исследования текстильных материалов и изделий из них на воспламеняемость являются предметом многих стандартных тестов. Причем воспламеняемость в данном случае определяется как время воспламенения ткани, подвергнутой воздействию пламени, часто имитирующему пламя обыкновенной спички, а другие меры определения воспламенения включают либо время воспламенения при воздействии только лучистого теплового потока, либо температуру, при которой образец воспламеняется [109]. Хорошо зарекомендовавшим себя и простым средством определения температуры воспламенения для полимерных материалов является печь Сетчкина [110].

К специальной защитной одежде рабочих предъявляются особые требования. В зависимости от назначения материалов защитной одежды определяются устойчивость к воздействию теплового излучения – метод определения теплозащитной эффективности ткани (ISO 6942:2002) [111]; устойчивость к воздействию пламени, теплопередаче при воздействии открытого пламени – метод

косвенно связан с определением условий, исключающих возможность нагрева внутренней поверхности одежды до температуры 45 – 50 °С (ISO 9151:2016) [112].

Развитие норм в области пожарной безопасности в европейских странах и США происходило поступательно. Необходимость разработки методик исследования образцов текстильных материалов на воспламеняемость и закрепления их в нормативных документах определялась частотой пожаров конкретных текстильных изделий и величиной нанесенного ущерба. В первую очередь внимание обращалось на предметы из текстиля, применяемые в жилых помещениях (занавеси, шторы, постельное белье, ночная одежда, обивка мебели), и элементы специальной защитной одежды.

В Советском Союзе основные методики по определению пожарной опасности материалов были разработаны Всесоюзным научно-исследовательским институтом пожарной охраны. Для проведения испытаний по определению пожароопасных свойств текстильных материалов был разработан метод «огневой трубы», по которому огнестойкость материала оценивалась по проценту потери массы образца. Однако данная методика не всегда предполагала получение достоверного результата [31].

С целью определения воспламеняемости текстильных материалов применяется ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация». Исходя из полученных результатов испытуемые образцы могут быть определены как легковоспламеняемые или трудновоспламеняемые. Испытания на воспламеняемость для постельных принадлежностей, штор и занавесей, а также мягких элементов мебели проводятся в соответствии с ГОСТ Р 53294-2009 «Материалы текстильные. Постельные принадлежности. Мягкие элементы мебели. Шторы. Занавеси. Методы испытаний на воспламеняемость».

Ковровые напольные изделия и покрытия испытываются в соответствии с другим нормативным документом – ГОСТ 32088-2013 «Материалы текстильные. Покрытия и изделия ковровые напольные. Воспламеняемость. Метод определения и классификация».

Специальная пожарная одежда для защиты от тепла и пламени оценивается с использованием ГОСТ Р ИСО 9151-2007 «Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от тепла и пламени. Метод определения теплопередачи при воздействии пламени» – в части, касающейся определения теплозащитной эффективности при воздействии пламени, и ГОСТ Р ИСО 15025-2019 «Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от тепла и пламени. Метод испытаний на ограниченное распространение пламени» – в части, касающейся определения воспламеняемости материалов специальной защитной одежды.

Оценка способности распространения пламени по поверхности текстильных материалов проводится с помощью определения значения индекса распространения пламени I в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». На основании проведенных результатов испытанные образцы могут быть охарактеризованы как не распространяющие, медленно распространяющие или быстро распространяющие пламя по поверхности [113].

Испытания специальной одежды проводятся с учетом дополнительных требований. Методика исследования образцов текстильных материалов для пошива специальной одежды на огнестойкость закреплена в ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний». При проведении испытаний фиксируются сразу несколько показателей, позволяющих классифицировать ткань как огнестойкую или неогнестойкую: длительность остаточного горения, длительность остаточного тления, длина обугленного участка и наличие термической усадки [12]. Такой подход позволяет получить наиболее полные данные о поведении материала в условиях воздействия открытого огня, что, в свою очередь, положительно сказывается на обеспечении безопасности специальной защитной одежды для человека.

Общая методика проведения испытаний на кислородный индекс для

полимерных материалов приведена в ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [14]. Помимо этого, порядок определения кислородного индекса для материалов верха специальной защитной одежды пожарного и средств защиты рук пожарного, а также материалов накладок боевой одежды пожарного указан в ГОСТ Р 53264-2019 «Техника пожарная. Одежда пожарного специальная защитная. Общие технические требования» [114].

Перечисленные нормативные документы включены в Перечень национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований и измерений, утвержденный Распоряжением Правительства РФ от 10.03.2009 № 304-р [115]. Помимо вышеперечисленных стандартов, в данном Перечне содержится ряд нормативных документов, включающих методы и способы испытаний, позволяющие получить дополнительные данные:

- огнестойкость льняных, полульняных и воздухо непроницаемых полизащитных тканей, подвергнутых биоцидной, свето- и огнезащитной обработке [116];
- воспламеняемость вертикально ориентированных текстильных и промышленных изделий, состоящих из одной или нескольких тканей [117];
- оценку защитных свойств материалов, применяемых для изготовления теплозащитной одежды, при воздействии теплового излучения [118].

В процессе оценки пожароопасных свойств ткани должна учитываться не только сфера применения готового изделия, но и вид отделки. В целях обеспечения пожарной безопасности огнезащитной обработке подлежат декоративные драпировки, обивка мебели и сидений общественного транспорта, гардины, занавеси, обои, ковровые покрытия, специальная защитная одежда, технические ткани и нетканые материалы (изолирующие, кошмы, тенты, брезент) [52].

Нормативные документы в области пожарной безопасности являются основой для создания комплексных методик, в рамках которых можно оценивать как каждый показатель пожарной опасности в отдельности, так и спектр пожароопасных характеристик в целом. Коллективом специалистов ВНИИПО

МЧС России в дополнение к существующим методикам и системе безопасности труда внесено предложение по использованию комплексной оценки огнезащитной эффективности рабочей одежды. В качестве основных показателей в комплексном подходе предлагается использовать:

- 1) устойчивость к прожигу расплавленной каплей;
- 2) устойчивость к воздействию электрической дуги;
- 3) воспламеняемость;
- 4) устойчивость к воздействию лучистого теплового потока;
- 5) устойчивость к непосредственному воздействию пламени [19].

Методология комплексной оценки показателей пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов для штор, занавесей, мягких элементов мебели, постельных принадлежностей, ковровых покрытий в зависимости от сферы применения приведена в рекомендациях ФГБУ ВНИИПО МЧС России «Комплексная оценка пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов» [119].

Таким образом, отдельно взятые методики, закрепленные в нормативных документах, не всегда позволяют получить полные данные по пожароопасным свойствам текстильных материалов различного состава и области применения, в том числе и обработанных огнезащитными составами.

Выводы по главе 1:

1. Анализ данных, имеющихся в научной, правовой и нормативной литературе, позволяет сделать вывод, что с точки зрения обеспечения пожарной безопасности наиболее значимыми для текстильных материалов свойствами являются горючесть, воспламеняемость, способность к распространению пламени по поверхности, токсичность и дымообразующая способность. Вместе с тем, в справочной литературе по пожароопасным свойствам текстильных материалов характеристика в соответствии с указанными параметрами приведена не для всех тканей.

2. Поведение текстильного материала в условиях воздействия открытого пламени и высокой температуры зависит от происхождения и химической природы

волокон, входящих в его состав. На основании данных по пожароопасным свойствам текстильных волокон можно сделать вывод о том, как получаемые из них ткани и нетканые материалы без специальной обработки будут вести себя при горении. Большинство натуральных волокон горят с образованием угольного остатка; синтетические волокна являются термопластичными, поэтому в условиях нагрева могут плавиться с образованием падающих капель, приводящих к получению травм и ожогов. Приведенные данные по пожароопасным свойствам тканей указывают на необходимость применения огнезащиты.

3. В зависимости от особенностей поведения текстильного материала в условиях нагрева с целью снижения пожарной опасности применяются различные огнезащитные составы. В качестве огнезащитных композиций применяют соединения на основе фосфата аммония, брома, мочевины, азота. Часто используются такие составы отечественного производства, как «Пекофлам», «Пироватекс», «Тезагран». Вместе с тем, применяемые галогеносодержащие антипирены способны выделять токсичные продукты горения, что недопустимо для составов, применяемых в местах проживания и массового скопления людей. В настоящее время для придания огнезащитных свойств используются нанотехнологии, технологии с применением плазмы и биомакромолекул, что требует приобретения и установки дорогостоящего оборудования. В качестве альтернативы имеющимся антипиренам разрабатываются эффективные вспучивающиеся огнезащитные составы.

4. Для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов и изделий из них применяются различные методы, позволяющие получить только один из значимых параметров, – воспламеняемость, кислородный индекс. Современные методы исследований должны обеспечивать комплексный подход, позволяющий провести оценку нескольких показателей, в частности, термические исследования. Несмотря на большое количество методов оценки пожароопасных свойств тканей и изделий из них, отсутствует комплексная методика, объединяющая указанные методы.

5. Ряд методов испытаний текстильных материалов закреплен в

нормативных документах. Нормативные документы формируются исходя из имеющихся методов исследования и на основании назначения текстильных материалов и изделий из них.

На основании действующих ГОСТов можно оценить воспламеняемость и огнестойкость текстильных материалов. Стоит отметить, что несмотря на простоту методик и доступность описанных методов проведения испытаний, существует ряд нерешенных задач:

1) описанные в справочной литературе данные по пожароопасным свойствам натуральных текстильных материалов из целлюлозных волокон не дают полного представления о поведении тканей в условиях термического нагрева и огневого воздействия;

2) несмотря на широкий спектр выпускаемых огнезащитных составов для текстильных материалов, применение ряда антипиренов ограничено из-за выделения токсичных продуктов горения, неустойчивости к внешним воздействиям, необходимости сложного и дорогостоящего оборудования для нанесения состава на материал;

3) отсутствует нормативная база для классификации текстильных материалов технического назначения в соответствии с действующими нормативными правовыми актами;

4) методы испытаний, закрепленные в нормативных документах, не позволяют получить итоговые данные в сравнимых численных величинах, недостаточны при оценке пожароопасных свойств текстильных материалов с нанесенной огнезащитой и не позволяют выбрать наиболее эффективный огнезащитный состав.

Представленная научная работа призвана разрешить существующие противоречия путем создания структуры базы данных по пожароопасным свойствам текстильных материалов с применением разработанных методов оценки пожароопасных свойств текстильных материалов, нормативных и современных методов исследования, а также разработки вспучивающихся огнезащитных составов для тканей технического назначения из целлюлозных волокон.

ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика объектов и методов исследования

Для проведения исследований по определению пожароопасных свойств текстильных материалов с использованием различных методов испытаний были отобраны образцы тканей из натуральных целлюлозосодержащих (хлопковых и льняных) волокон, представленных на рынке Ивановской области: текстильные материалы «миткаль» и «бязь», применяемые для пошива широкого спектра изделий, и ткани технического назначения «брезент» и «авизент».

С целью оценки эффективности наносимой огнезащиты в качестве объектов исследования были выбраны находящиеся в широком обращении составы с объемным способом нанесения «Пекофлам NPP», «Пироватекс», «Тезагран», «Нортекс» и разработанные вспучивающиеся огнезащитные композиции на основе замедлителя горения природного происхождения, наносимые на текстильный материал поверхностным способом. Основные характеристики объектов исследования приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Основные характеристики исследуемых текстильных материалов

Наименование материала	Состав материала	Поверхностная плотность, г/м ²
брезент	55% хлопок + 45% лен	280
брезент	55% хлопок + 45% лен	380
брезент	60% хлопок + 40% лен	330
брезент	45% хлопок + 55% лен	500
брезент	55% хлопок + 45% лен	580
авизент	100% хлопок	393
бязь	100% хлопок	140
миткаль	100% хлопок	103

Таблица 2.2 – Основные характеристики исследуемых огнезащитных составов для текстильных материалов

Название огнезащитного состава	Характеристика, состав
Пекофлам NPP	Олигомерный фосфатный эфир
Пироватекс	Азот-фосфорсодержащий антипирен

Продолжение таблицы 2.2

Название огнезащитного состава	Характеристика, состав
Тезагран	Безгалогенный замедлитель горения
Нортекс	Формула «НОРТ», огнегасящая добавка, антисептики, органический растворитель
ПТМ-121	Пекофлам NPP + Тезагран + мочевины в соотношении 1:2:1
ПТМ-5123	Пекофлам 250 г/кг + Тезагран 600 г/кг + мочевины 150 г/кг
I состав	Сульфат аммония 350 г/л + мочевины 150 г/л
II состав	Сульфат аммония 250 г/л + мочевины 100 г/л + Нортекс 150 г/л
III состав	Нортекс 150 г/л
Вспучивающийся огнезащитный состав	Танин $C_{76}H_{52}O_{46}$ + NaOH в соотношении 5:1
Вспучивающийся водоотталкивающий защитный состав	ПВХ эмульсионный + диоктилфталат + танин в соотношении 10:7:1

С целью придания огнезащитных свойств образцам наносился загущенный состав на основе танина с добавлением щелочи. Для придания комплекса дополнительных водоотталкивающих свойств использовался состав, состоящий из поливинилхлорида (эмульсионный поливинилхлорид (ПВХ) и диоктилфталат) и антипирена (танин). С целью получения текстильных материалов с полимерным пленочным покрытием использовались ПВХ и пластификатор, основные характеристики которых приведены в таблице 2.3 [82, 120].

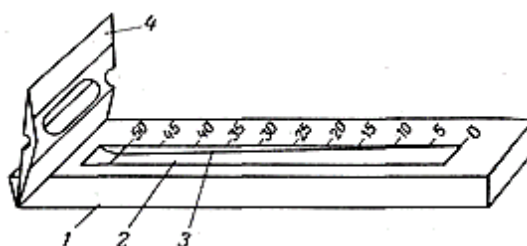
Таблица 2.3 – Характеристика основных компонентов для получения полимерного покрытия на основе ПВХ

Название	Формула	Агрегатное состояние	Область применения
Поливинилхлорид (ПВХ) эмульсионный	$-(CH_2 - CHCl)_n-$	твердый порошок	полимерное покрытие
Диоктилфталат (ДОФ)	$C_{6}H_4(COOC_8H_{17})_2$	вязкая жидкость	пластификатор

Защитный вспучивающийся состав для тканей технического назначения из натуральных волокон на основе ПВХ подготавливался в лабораторных условиях. Для приготовления композиции смешивали поливинилхлорид (ПВХ)

эмульсионный и диоктилфталат при комнатной температуре до получения однородной пасты, после чего помещали в термощкаф с температурой 30 – 35 °С на 0,5 – 1 час при условии постоянного перемешивания. Готовый состав охлаждался в течение 15 – 20 минут при комнатной температуре.

Для увеличения однородности пасты осуществлялся перетир ПВХ-пластизоля. Определение степени перетира и вязкости ПВХ-состава осуществлялось при помощи прибора «Клин» (рисунок 2.1).



1 – плита, 2 – паз, 3 – шкала, 4 – скребок (нож)

Рисунок 2.1 – Прибор «Клин» для определения степени перетира

«Клин» устанавливается горизонтально, клинообразный паз полностью заполняется пастой, скребок проводится по ее поверхности с равномерной скоростью. Степень перетира пасты определяется по шкале прибора [121]. На текстильный материал полученный ПВХ-пластизоль наносился с помощью ручной ракля и выдерживался при температуре 145 – 150 °С в течение 4 – 5 минут. После этого определялась степень желирования ПВХ-пленки.

Экспресс-метод определения степени желирования ПВХ-пленки заключался в помещении образца материала в бокс, содержащий 10 мл смеси этилацетата и ацетона в соотношении 9:1 на 1 минуту. Затем образец извлекался из бокса, помещался на стекло, где испытывалась прочность полученного покрытия при помощи пятикратного проведения по нему стеклянной палочки с наконечником из резины. Если изменения в покрытии не отмечались, время выдерживания пробы текстильного материала в смеси растворителей увеличивалось на 1 минуту. Степень желирования ПВХ-пленки определяется по формуле:

$$X = \frac{\tau}{\tau_{max}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где X – степень желирования по отношению к лучшему образцу, %;

τ – время пребывания образца в смеси растворителей, мин;

τ_{max} – время, выдерживаемое образцом в смеси растворителей с положительной пробой, мин [122].

Нанесение огнезащитных составов на основе препаратов «Пекофлам», «Пироватекс», «Тезагран», «Нортекс» проводилось объемным способом согласно инструкции, указанной заводом-изготовителем.

Исследования эффективности представленных огнезащитных составов проводились с использованием нескольких методов исследования. С целью определения первичных данных образцы испытывались на воспламеняемость и огнестойкость, использовались методы термического анализа, проводились испытания в соответствии с разработанными методами оценки пожароопасных свойств текстильных материалов.

2.2 Метод определения влажности текстильных материалов

Для определения влажности текстильных материалов в сушильном шкафу было отобрано 2 пробы массой 8 – 10 грамм. Температура для высушивания составляла (107 ± 2) °С. Пробы помещались в тарированные стаканчики и взвешивались с погрешностью не более 2 мг. Тарированные стаканчики со снятыми крышками помещались в сушильный шкаф на одну полку на 2 часа, после чего проводилось первое взвешивание. Перед взвешиванием каждый стаканчик закрывался крышкой, вынимался из шкафа и помещался для охлаждения в эксикатор с хлористым кальцием на 10 минут. Взвешивание проводилось с погрешностью не более 2 мг.

Высушивание считается законченным, если разность между двумя последними взвешиваниями каждой пробы не превышает 2 мг. Продолжительность

высушивания между последующими взвешиваниями составляет не менее 20 минут. Фактическую влажность вычисляют для каждой пробы в отдельности по формуле:

$$W_{\phi} = \frac{m - m_c}{m_c} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где m – масса пробы перед высушиванием, г;

m_c – масса пробы после высушивания до постоянной массы, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов определения влажности в двух пробах [123].

Для получения наиболее полных данных о пожароопасных свойствах исследуемых материалов были проведены следующие испытания: испытание на воспламеняемость и огнестойкость; определение кислородного индекса; термические исследования в условиях воздуха и инертной среды; испытания в соответствии с разработанными методами оценки пожароопасных свойств.

2.3 Оценка воспламеняемости и огнестойкости текстильных материалов и изделий из них

Выбор нормативных документов для оценки пожарной опасности текстильных материалов осуществляется исходя из сферы применения. Отобранный для исследований материал «брезент» является тканью технического назначения и может применяться для изготовления спецодежды, тентов, палаток и других изделий технического назначения [124]. В связи с наличием пробелов в нормативной правовой базе методика оценки воспламеняемости для текстильных материалов технического назначения, на основании которой полученный образец можно классифицировать в соответствии с Федеральным законом от 22.07.2008 №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», отсутствует.

2.3.1 Оценка воспламеняемости

Выбранные для проведения испытаний текстильные материалы имеют техническое назначение, однако могут использоваться и в декоративных целях. В связи с этим в качестве универсальной методики оценки воспламеняемости применялся ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная опасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация» [125].

В качестве аппаратуры для проведения испытаний используется прибор для испытания на воспламеняемость – камера для испытания на горение (воспламеняемость) материалов Gibitre Flame Resistance (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Камера для испытания на горение (воспламеняемость) материалов Gibitre Flame Resistance

Схема проведения испытания с поверхности представлена на рисунке 2.3. Каждый образец подвергался воздействию пламени горелки в течение 4 секунд. Если устойчивое горение текстильного образца отсутствовало, испытания проводились на следующем образце с соблюдением тех же условий испытания. Время воздействия пламени на образец увеличивалось до 15 секунд.

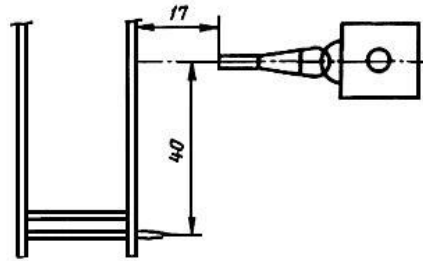


Рисунок 2.3 – Схема испытания образцов с поверхности

При отсутствии устойчивого горения испытываемого образца горелку располагают под углом 60° к горизонтали так, чтобы пламя касалось нижней кромки образца. Время воздействия пламени на новый образец составляет 5 секунд. При отсутствии устойчивого горения время воздействия пламени увеличивается до 15 секунд.

Во время проведения испытаний подлежит регистрации в качестве показателей время остаточного горения, наличие пробежки пламени по поверхности образца, наличие загорания или тления хлопчатобумажной ваты от падающих частей или горящих капель испытываемого образца. По окончании испытаний измеряют длину обугленного участка испытанных образцов [125].

Испытываемый образец можно классифицировать как легковоспламеняемый, если выполняются следующие условия:

- у любого из образцов, испытанных при зажигании с поверхности, наблюдалось остаточное пламенное горение более 5 секунд;
- у любого из образцов, испытанных при зажигании с поверхности, наблюдалось прогорание до одной из кромок образца;
- под любым из испытанных образцов произошло загорание хлопчатобумажной ваты;
- у любого из испытанных образцов наблюдалась поверхностная вспышка, распространившаяся более чем на 100 мм от точки зажигания;
- у любого из испытанных при воздействии пламени с поверхности или кромки образцов средняя длина обугливающегося участка более 150 мм [17].

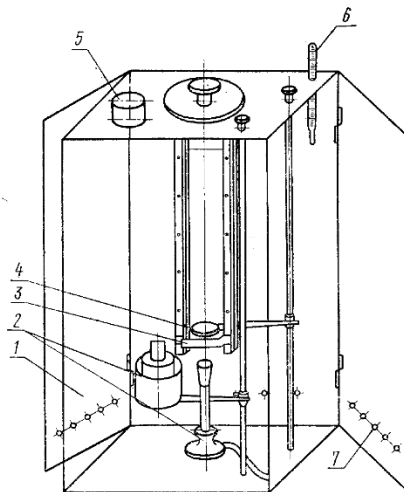
В случае, когда только один из испытанных образцов удовлетворяет одному

или более из вышеперечисленных требований, проводятся повторные испытания на пяти образцах. Если повторные испытания подтверждают полученные результаты, испытываемый материал классифицируется как легковоспламеняемый. Если при испытаниях текстильного материала не соблюдаются указанные условия, то материал относят к трудновоспламеняемым [125].

2.3.2 Оценка огнестойкости

Параметр «огнестойкость» используется для оценки пожарной опасности тканей, прошедших огнезащитную обработку. Испытания на огнестойкость проводились для текстильного материала «брезент», состоящего из хлопковых и льняных волокон, с разными видами нанесенной огнезащиты в соответствии с ГОСТ 15898-70 «Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости» [116].

Для проведения испытаний использовался прибор ОТ-68 (рисунок 2.4) с газовой горелкой.



1 – металлический корпус; 2 – горелка; 3 – рамка и иглами; 4 – экран; 5 – труба для создания тяги; 6 – термометр; 7 – отверстия для циркуляции воздуха

Рисунок 2.4 – Прибор ОТ-68

Из образцов текстильных материалов подготавливались 8 элементарных проб (4 – в направлении основы и 4 – в направлении утка). Размер образцов составляет 50 на 170 мм. Две подготовленные элементарные пробы испытывают при контактировании с пламенем в течение 10 секунд и отмечают наличие остаточного горения или тления. Две другие элементарные пробы вводят в пламя горелки на 30 секунд. По завершении эксперимента производится фиксация длительности остаточного горения и тления после того, как образец был удален из пламени горелки.

По итогам испытаний в протокол заносились следующие сведения:

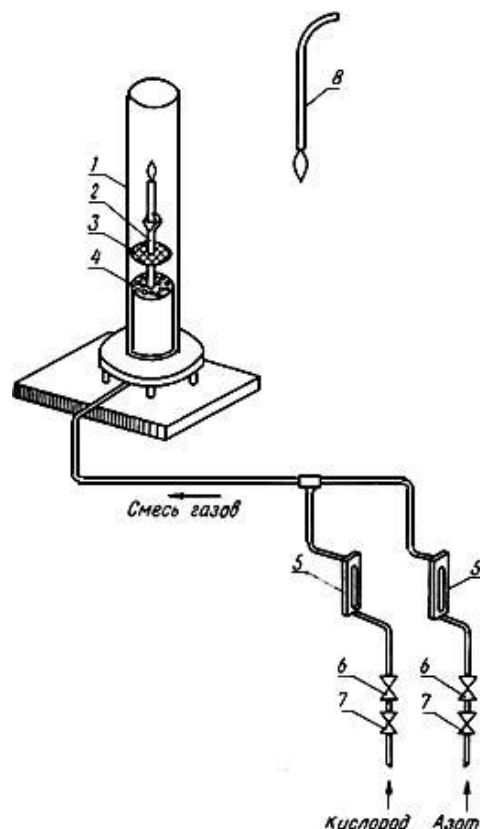
- длительность остаточного горения образца, секунды;
- длительность остаточного тления образца, секунды;
- длина обугленного участка образца после 30-секундного контактирования образца с пламенем и окончания остаточного горения и тления, мм.

Окончательный результат испытаний огнестойких свойств определяют по наибольшим показателям длительности остаточного горения и тления [116].

2.4 Методика определения кислородного индекса

Сущность метода определения кислородного индекса заключается в нахождении минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого сверху.

Основным нормативным документом, регламентирующим проведение испытаний по определению кислородного индекса, является ГОСТ 12.1.044-89 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [14]. Схема установки для определения кислородного индекса представлена на рисунке 2.5 [126].



1 – прозрачная кварцевая труба; 2 – держатель для жестких образцов; 3 – проволочная сетка;
4 – стеклянные шарики; 5 – средства измерения (ротаметры); 6, 7 – вентили запорные
игольчатые; 8 – горелка с наконечником для подачи пламени

Рисунок 2.5 – Схема установки для определения кислородного индекса

Для испытания применяют не менее 15 образцов. Гибкие листы и пленки толщиной до 10,5 мм относятся к 5 типу образцов. На держатель образца или сам образец наносят метки на расстоянии 20 и 100 мм от верхнего края.

Испытания проводят при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Начальную концентрацию кислорода выбирают на основе опыта работы с материалами, аналогичными исследуемому. В противном случае один из подготовленных образцов сжигают на воздухе и наблюдают за горением. Устанавливают начальную концентрацию кислорода: около 18 % об., если образец горит быстро; около 21 % об., если образец горит медленно или неустойчиво; не менее 25 % об., если образец затухает.

В качестве держателя гибких образцов для закрепления их в вертикальном положении в трубе рекомендуется применять рамку (рисунок 2.6) [114].

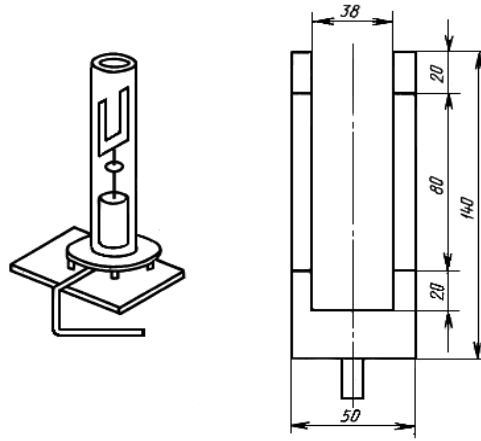


Рисунок 2.6 – Схема рамки для фиксации гибких образцов

Длительность воздействия пламени на образец составляет 30 секунд с короткими перерывами через каждые 5 с или до момента, когда горение доходит до верхней метки на рамке. После воспламенения образца включают секундомер и наблюдают за распространением горения.

Если горение прекращается и не возобновляется в течение 1 с, фиксируют время горения и измеряют максимальную длину сгоревшей части образца. Если хотя бы один из указанных показателей горения образца превосходит приведенные в таблице 2.4 критерии, то результат испытания записывают как Х. В противном случае результат испытания записывают как 0.

Таблица 2.4 – Критерии показателей горения образца

Тип образца	Вариант зажигания	Критерии	
		Время после зажигания, с	Длина сгоревшей части образца, мм
5	Б	180	80 ниже верхней метки

По ходу испытания отмечают процессы, сопровождающие горение, такие как, например, падение частиц, обугливание, неравномерное горение, тление. При испытании последующего образца выбирают концентрацию кислорода таким образом: уменьшают концентрацию кислорода, если для предыдущего образца записан Х; увеличивают концентрацию кислорода, если записан 0.

Кислородный индекс вычисляется по формуле:

$$\text{КИ} = C_k + Kd, \quad (2.3)$$

где C_k – конечное значение концентрации кислорода, округленное до десятичного знака, %;

K – коэффициент, определяемый по таблице 13 п. 4.14.4.2 [14];

d – разница между значениями концентрации кислорода, %.

За результат испытания принимают значение кислородного индекса, определенного по формуле (2.3), если стандартное отклонение удовлетворяет соотношению:

$$2/3\sigma < d < 3/2\sigma, \quad (2.4)$$

где σ – оценка стандартного отклонения концентрации кислорода, вычисляемая для последних шести испытаний по формуле:

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(V_i - KI)^2}{n-1} \right]^{0,5}, \quad (2.5)$$

где V_i – последовательные значения концентраций кислорода, полученные в последних шести испытаниях, $n=6$.

Если условие неравенства (2.4) не выполняется и $2/3\sigma > d$, то повторяют испытания с увеличением значения d . Если $d > 3/2\sigma$, то повторяют испытания с уменьшенным значением d . При этом значение d не должно быть меньше 0,2 % об [14].

Испытания по определению кислородного индекса могут быть проведены на установке Limiting Oxygen Index Chamber, внешний вид которой представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Установка для определения кислородного индекса Limiting Oxygen Index Chamber

Методика определения кислородного индекса показательна как для тканей с нанесенными огнезащитными составами, так и для суровых тканей. Несмотря на то, что метод определения кислородного индекса закреплен в нормативных документах, классификация материалов по пожарной опасности в зависимости от результатов испытаний и величины кислородного индекса отсутствует.

2.5 Термические исследования. Термогравиметрический анализ

Термические исследования проводились на термическом анализаторе SETSYS Evolution и термоанализаторе STD Q600, представленных на рисунке 2.8.

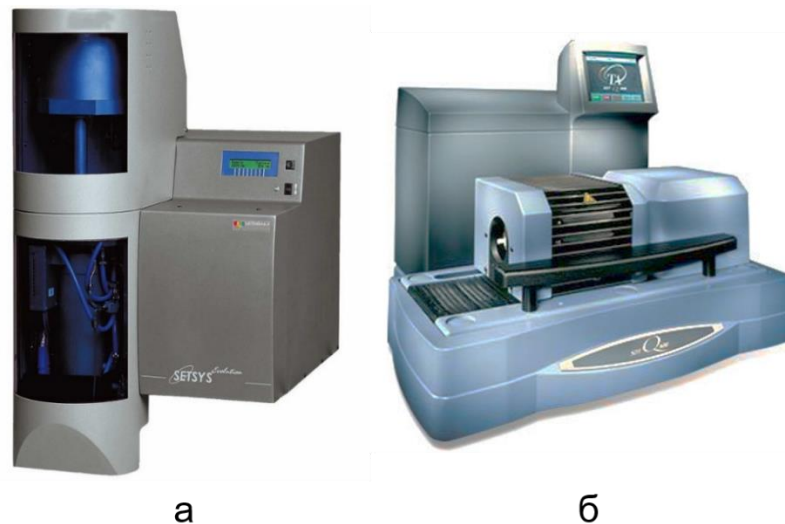


Рисунок 2.8 – Термический анализатор SETSYS Evolution (а)
и термоанализатор STD Q600 (б)

Общий порядок проведения термического анализа описан в ГОСТ Р 53293-2009 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа». Термический анализ включает в себя термогравиметрический метод (ТГ), термогравиметрический метод по производной (ДТГ), дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК). Указанный стандарт распространяется на

текстильные материалы, а также средства огнезащиты. Значимыми идентификационными характеристиками термического анализа признаются:

- значения температуры, °С, при фиксированных потерях массы;
- потеря массы Δm , %, при фиксированных значениях температуры;
- скорость потери массы и амплитуда ДТГ-максимумов;
- коксовый остаток, %.

К качественным характеристикам термического анализа относятся интервалы температур процессов термодеструкции, значения температур начала и окончания процесса термического разложения, тепловые эффекты в абсолютных единицах, Дж/г [127].

Термогравиметрический анализ позволяет получить данные об убыли массы образца в зависимости от достигнутой температуры. Для непрерывного измерения массы образца при нагревании и охлаждении в зависимости от поставленной задачи в конструкцию прибора для проведения термогравиметрического исследования входят термовесы. Схема установки для проведения термогравиметрии представлена на рисунке 2.9.

Возможность воспроизведения эксперимента, а также точность получаемых результатов зависит от характеристик образца: масса; растворимость выделяющихся газов; размер частиц; теплота реакции; плотность упаковки частиц; состав; теплопроводность [128].

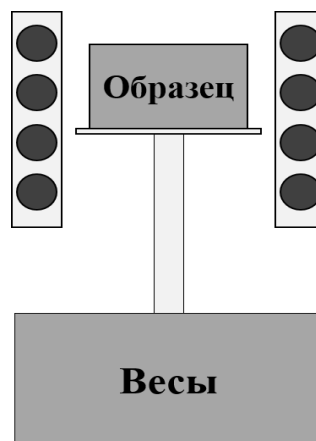


Рисунок 2.9 – Схема установки для проведения термогравиметрического анализа

Процесс проведения термогравиметрического анализа подробно описан в нормативном документе ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87) «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре» [129]. Стандарт устанавливает основные условия для выполнения термогравиметрических измерений полимеров.

Данные термогравиметрического анализа использовались для определения начальной и конечной температуры разложения, процента потери массы в результате термодеструкции и скорости разложения полимеров. Температурный интервал исследований находился в пределах от комнатной температуры до 600 – 1000 °С. В рамках испытания регистрируется изменение массы образца как функция от температуры при нагревании образца с постоянной скоростью.

В результате проведения испытаний фиксируются следующие основные показатели:

1) Потеря массы:

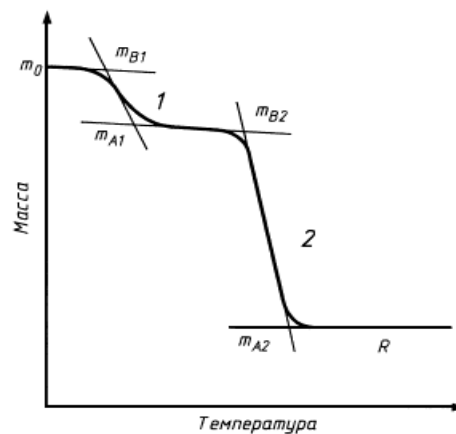
$$m_L = \frac{m_B - m_A}{m_0} \cdot 100, \quad (2.6)$$

где m_B – масса пробы перед потерей;

m_A – масса пробы после потери;

m_0 – начальная масса пробы.

На рисунке 2.10 приведена кривая для двухступенчатой потери массы.



m_{B1} и m_{B2} – массы образца перед первой и второй ступенью потери массы;

m_{A1} и m_{A2} – массы образца после первой и второй ступени потери массы

Рисунок 2.10 – Кривая для двухступенчатой потери массы

2) Остаток:

$$R = \frac{m_A}{m_0} \cdot 100. \quad (2.7)$$

3) Температура разложения (рисунок 2.11)

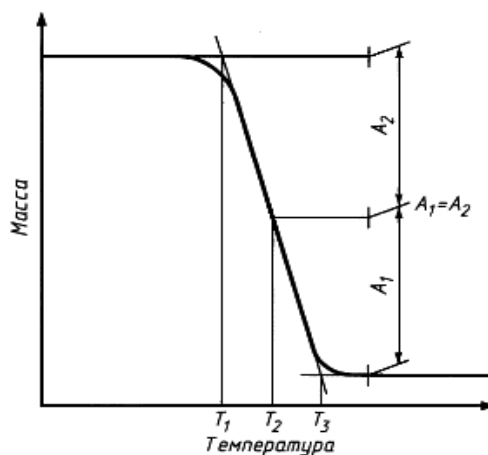


Рисунок 2.11 – Температура разложения образца

Начальная температура разложения T_1 соответствует пересечению касательной, проведенной в точке перегиба, характеризующей степень разложения, с горизонтальной нулевой линией. Температура полупериода этапа разложения T_2 — температура, соответствующая середине кривой, характеризующей степень потери массы. Завершающая температура ступени разложения T_3 соответствует пересечению продолжаемой квазигоризонтальной линии ступени разложения с касательной в точке перегиба [129].

Термогравиметрический анализ позволяет получить температурные диапазоны, которые характеризуют происходящие в веществе или материале процессы при нагреве до определенных температур. Разработка соответствующих нормативных документов для текстильных материалов, в том числе с нанесенной огнезащитой, позволит расширить спектр рассматриваемых данных при оценке пожароопасных свойств.

2.6 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Калориметрия представляет собой метод физико-химического анализа, предназначенного для измерения теплоты химических реакций и фазовых переходов. В методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) теплота определяется через тепловой поток – производную теплоты от времени. Данная величина является дифференциальной. Величина тепловых потоков измеряется на основании разниц температур в двух точках измерительной системы одновременно (2.8):

$$\Phi \sim \Delta T = T(x_2) - T(x_1) = f(x). \quad (2.8)$$

Измерения проводятся как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры нагревателя. Современные приборы позволяют устанавливать различные температурные программы.

В рамках проведения испытаний с применением метода ДСК устанавливалось линейное нагревание с заданной скоростью (2.9):

$$T_F = T_0 + \beta t, \quad (2.9)$$

где T_F – температура нагревателя;

T_0 – начальная температура измерительной системы;

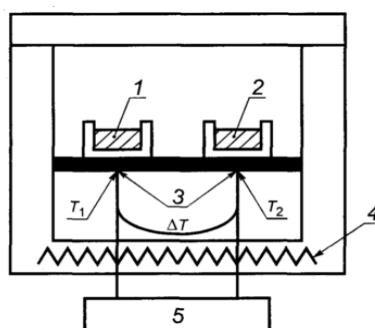
β – скорость изменения температуры нагревателя;

t – время.

Скорость измерения температуры нагревателя может находиться в диапазоне от 0,001 до 100 °/мин [130]; при проведении испытаний использовался диапазон скорости изменения температуры нагревателя от 5 до 20 °/мин в зависимости от среды проведения ДСК (инертная среда и воздух).

Для проведения ДСК используются две измерительные ячейки – с исследуемым образцом *S* (sample) и ячейка сравнения *R* (reference). В качестве ячейки сравнения применяется либо пустой тигель, либо образец сравнения (эталон) со схожими теплофизическими свойствами [130]. Общая схема ДСК приведена на рисунке 2.12 [131].

В результате проведения ДСК формируются экспериментальные кривые, пики на которых формируются при протекании в исследуемых образцах процессов, связанных с выделением или поглощением теплоты.



1 – исследуемый образец; 2 – эталонный образец; 3 – термопары; 4 – нагреватель;
5 – измерительный контур для фиксации температуры исследуемого образца (T_1), эталонного образца (T_2) и их разницы (ΔT)

Рисунок 2.12 – Схема проведения ДСК

Для описания кривой ДСК используются три температуры: T_{onset} – начальная температура; T_{peak} – температура пика; T_{end} – конечная температура.

T_{onset} и T_{end} соответствуют пересечению экстраполированной базовой линии (виртуальной линии, проведенной через предполагаемый интервал, когда теплота процесса равна нулю) и касательных, проведенных через точку перегиба. Площадь пика на кривой ДСК, ограниченная экспериментальной кривой и базовой линией, пропорциональна теплоте протекаемой реакции [130].

Направление пика на кривой ДСК зависит непосредственно от типа прибора. В ДСК по тепловому потоку поглощение энергии сопровождается поглощением тепла, поэтому пик на кривой ДСК направлен вниз. Обратный порядок применяется при рассмотрении экзотермических событий, при которых происходит высвобождение энергии. Современные программные продукты для проведения ДСК позволяют переворачивать кривые по своему усмотрению [132].

2.7 Разработанные методы оценки пожароопасных свойств огнезащитных текстильных материалов

С целью получения предварительных данных по пожароопасным характеристикам текстильных материалов с нанесенной различными способами огнезащитой и без нее используются оригинальные методы оценки пожароопасных свойств при воздействии высоких температур (нихромовый тест) и действии открытого пламени газовой горелки. В результате проведения нихромового теста фиксируется время прожигания ткани в секундах для каждой из заданных температур. Наиболее эффективным признается огнезащитный состав, выдерживающий более высокую температуру в течение наиболее длительного времени.

С помощью разработанных методов может быть оценена устойчивость тканей, пропитанных раствором огнезащитного препарата, к действию открытого пламени – испытания на горение и тление и испытания на распространение пламени по поверхности. В результате проведения испытаний дополнительно фиксируются изменение цвета текстильного материала, величина площади прогорания образца, наличие дымообразования.

На основании разработанных методов оценки пожароопасных свойств текстильных материалов с нанесенными антипиренами можно сравнить эффективность нескольких огнезащитных композиций и сделать вывод о необходимости проведения дальнейших испытаний [58].

2.8 Методика построения классической парной линейной регрессии

Регрессионный анализ является одним из математических методов установления зависимости между одной (X_1) или несколькими независимыми переменными ($X_1, X_2 \dots X_n$) и зависимой переменной Y . В представленной работе регрессионный анализ использован для расчета показателей кислородного индекса

в зависимости от значений поверхностной плотности тканей из природных целлюлозных волокон на основе полученных экспериментальных данных.

Наиболее простая модель парной регрессии соответствует случаю, когда функция $f(x)$ является линейной:

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \varepsilon, \quad (2.10)$$

где α_0, α_1 – параметры модели.

Специфичным показателем для парной линейной регрессии является линейный коэффициент парной корреляции, рассчитываемый по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}. \quad (2.11)$$

Если значение $r_{xy} > 0$, то связь между переменными прямая, напротив, если значение $r_{xy} < 0$, то связь между переменными обратная.

Для линейной зависимости коэффициент детерминации равен квадрату коэффициента корреляции (2.12):

$$R^2 = r_{xy}^2. \quad (2.12)$$

Чем ближе значение коэффициента детерминации к единице, тем качественнее построено уравнение регрессии: при $R^2 = 0$ наблюдается полное отсутствие детерминированного влияния объясняющих переменных на результирующую переменную; при $R^2 = 1$ значения результирующей переменной формируются только исключительно под воздействием объясняющих переменных.

Статистическая значимость может быть оценена с помощью F-критерия Фишера. Для этого сравнивается наблюдаемое и табличное значение F-статистики: если наблюдаемое значение превышает табличное, регрессия является статистически значимой при заданном уровне значимости.

Доказательство действительной статистической значимости коэффициента корреляции, а, следовательно, и существенность связи между переменными осуществляется с помощью t-критерия Стьюдента.

Если $|t_r| > t_{\text{табл}}$, то коэффициент корреляции статистически значим и взаимосвязь между переменными существенная. Это же свидетельствует о

значимости линейной регрессии в целом [133 – 135]. Для построения множественной линейной регрессии целесообразно использовать программные средства. К таким средствам относится пакет прикладных программ Excel.

Выводы по главе 2:

1. Среди методов исследования пожароопасных свойств текстильных материалов наиболее показательным является метод определения кислородного индекса. Кислородный индекс является универсальным показателем и может применяться для широкого спектра материалов, в том числе тканей как с огнезащитной обработкой, нанесенной объемным способом, так и суровых. Несмотря на наглядность результатов и возможность их практического применения, в нормативной базе отсутствует классификация веществ и материалов по пожарной опасности в зависимости от величины кислородного индекса.

2. Методы термического анализа широко применяются для исследования поведения веществ и материалов в условиях термического нагрева. Несмотря на широкий спектр данных, получаемых в результате проведения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, результаты исследований не используются для оценки пожарной опасности текстильных материалов в соответствии со ст. 13 Технического регламента о требованиях пожарной безопасности [17].

3. Испытания на воспламеняемость проводятся в соответствии с действующими нормативными документами, однако являются наименее информативными и показательными среди представленных методик. Результаты, получаемые в рамках исследования на воспламеняемость, не подлежат сопоставлению между собой, что является существенным недостатком в случае необходимости выбора наименее пожароопасного материала. Вместе с тем, несмотря на то, что нормативные документы в области оценки воспламеняемости делятся в зависимости от назначения тканей, для тканей технического назначения выбрать ГОСТ не представляется возможным. Проведение стандартных испытаний на огнестойкость в соответствии с ГОСТ 15898-70 «Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости» для текстильных материалов с нанесенной

огнезащитой из льняных волокон позволяет получить результат в сравниваемых величинах, однако спектр применения данного документа ограничен тканями, имеющими в составе льняные волокна.

Таким образом, для оценки пожароопасных свойств текстильного материала и эффективности действия огнезащитного состава необходимо вносить изменения в нормативную базу и параллельно с этим разрабатывать и внедрять методы оценки пожароопасных свойств текстильных материалов, позволяющие получить данные по пожароопасным свойствам исследуемых образцов вне зависимости от вида и способа нанесения отделки на ткань.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Обоснование необходимости применения дополнительных методов оценки пожароопасных свойств полимерных материалов на текстильной основе

Методики определения пожароопасных свойств текстильных материалов, представленные в нормативных документах, необходимы для исполнения требований ст. 13 Федерального закона № 123-ФЗ от 22.07.2008 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» по классификации текстильных и кожевенных материалов. При выборе метода исследования следует применять Распоряжение Правительства РФ № 304-р от 10.03.2009, включающее Перечень национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [17] и осуществления оценки соответствия. Перечень показателей, используемых для оценки пожарной опасности текстильных материалов в зависимости от функционального назначения, приведен в таблице 30 [17]. В таблице 3.1 представлены показатели пожарной опасности, определяемые для текстильных и кожевенных материалов в зависимости от сферы применения, в соответствии с Федеральным законом «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

В ст.13 Технического регламента о требованиях пожарной безопасности не приводится ссылка на таблицу 30, содержащуюся в этом же нормативном правовом акте и разъясняющую порядок применения показателей пожарной опасности. Согласно таблице 30 [17] при оценке пожароопасных свойств текстильного и кожевенного материала могут применяться не все классификационные показатели, приведенные в статье 13 [17].

Таблица 3.1 – Показатели пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов, определяемые в соответствии с Техническим регламентом о требованиях пожарной безопасности

Статья 13 ФЗ № 123 от 22.07.2008 г.		Таблица 30 ФЗ № 123 от 22.07.2008 г.	
назначение текстильного материала	показатель пожарной опасности	назначение текстильного материала	показатель пожарной опасности
текстильные и кожевенные материалы	•горючесть	шторы и занавесы	•воспламеняемость •токсичность продуктов горения •дымообразующая способность
	•воспламеняемость	постельные принадлежности	•воспламеняемость
	•способность распространения пламени по поверхности	элементы мягкой мебели	•воспламеняемость •распространение пламени •токсичность продуктов горения •дымообразующая способность
	•дымообразующая способность	специальная защитная одежда	•воспламеняемость •устойчивость к воздействию теплового потока •теплозащитная эффективность
	•токсичность продуктов горения	ковровые покрытия	•воспламеняемость •распространение пламени •токсичность продуктов горения •дымообразующая способность

Перечень параметров, необходимых для оценки пожароопасных свойств текстильного материала, зависит от его функционального назначения. Показатель «горючесть» не применяется для оценки и нормирования требования по пожарной опасности текстильных материалов. Наибольшее число показателей для оценки пожарной опасности используется при испытаниях элементов мягкой мебели и ковровых покрытий, способствующих распространению пламени в соседние помещения и блокированию путей эвакуации при возникновении и развитии пожара [6]. Постельные принадлежности оцениваются только по показателю «воспламеняемость». Вместе с тем, статистика пожаров на территории Российской Федерации за 2021 год свидетельствует о том, что и в городской, и в сельской местности основной причиной пожара является неосторожное обращение с огнем, в том числе неосторожное обращение с огнем при курении в постели [136].

В Распоряжении Правительства РФ № 304-р от 10.03.2009 г. содержится перечень нормативных документов, содержащих правила и методы испытаний, необходимые для применения и исполнения Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» и проведения оценки соответствия [115]. До изменений, внесенных 26 апреля 2022 года Распоряжением Правительства РФ №1014-р, рассматриваемый Перечень национальных стандартов состоял из нескольких разделов. В разделе «Классификация строительных, текстильных и кожевенных материалов по пожарной опасности» содержалось 13 национальных стандартов, 10 из которых применимы для исследования текстильных и кожевенных материалов. После внесенных изменений деление на разделы было упразднено, в перечне из 229 национальных стандартов 14 нормативных документов используются для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов [137].

В таблице 3.2 представлено соответствие показателей пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов в зависимости от функционального назначения, содержащихся в нормативных правовых актах и нормативных документах.

Помимо указанных параметров, в Перечне [115] содержатся нормативные документы, применяемые вне зависимости от конкретного функционального назначения текстильного материала:

- ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация»;
- ГОСТ 15989-70 «Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости»;
- ГОСТ Р ИСО 6940-2011 «Материалы текстильные. Характеристики горения. Метод определения воспламеняемости вертикально ориентированных образцов».

Таблица 3.2 – Перечень показателей, необходимых для оценки пожароопасных свойств текстильных и кожевенных материалов в зависимости от функционального назначения в соответствии с нормативными документами

Таблица 30 ФЗ № 123 от 22.07.2008 г.		Распоряжение Правительства РФ № 304-р от 10.03.2009 г.	
назначение текстильного материала	показатель пожарной опасности	назначение текстильного материала	показатель пожарной опасности
шторы и занавесы	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость •токсичность продуктов горения •дымообразующая способность 	шторы и занавесы	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость
постельные принадлежности	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость 	постельные принадлежности	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость
элементы мягкой мебели	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость •распространение пламени •токсичность продуктов горения •дымообразующая способность 	элементы мягкой мебели	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость •распространение пламени
специальная защитная одежда	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость •устойчивость к воздействию теплового потока •теплозащитная эффективность 	специальная защитная одежда	<ul style="list-style-type: none"> •распространение пламени •устойчивость к воздействию теплового потока •теплопередача •стойкость к выплеску расплавленного металла •огнестойкость •термостойкость
ковровые покрытия	<ul style="list-style-type: none"> •воспламеняемость •распространение пламени •токсичность продуктов горения •дымообразующая способность 	ковровые покрытия	<ul style="list-style-type: none"> •распространение пламени

Данные таблицы 3.2 показывают, что полный перечень требуемых показателей пожарной опасности на основании действующих нормативных документов можно определить только для постельных принадлежностей. Следовательно, провести все испытания для оценки пожароопасных свойств и нормирования требований не представляется возможным.

Закрепленные в нормативных документах методики не всегда позволяют получить полные данные по пожароопасным свойствам текстильных материалов, обработанных огнезащитными составами. Для выбора методов исследования был проведен анализ действующих нормативных документов по следующим критериям: 1) исследуемый параметр пожарной опасности текстильного материала; 2) область применения текстильного материала; 3) наличие особых условий испытаний для тканей с нанесенным огнезащитным составом; 4) формат получаемых результатов (таблица 3.3 [114, 138, 139-142]).

Таблица 3.3 – Анализ нормативных документов, применяемых для определения пожароопасных свойств текстильных материалов

Нормативный документ	Определяемый параметр	Вид текстильного материала	Учет наличия / способа нанесения огнезащиты	Общий вид получаемых результатов
нормативные документы, содержащиеся в Распоряжении Правительства № 304-р от 10.03.2009 г.				
<i>декоративные, бельевые и обивочные текстильные материалы</i>				
ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Методы испытания на воспламеняемость и классификация»	воспламеняемость	горючие декоративные текстильные материалы	да (в части, касающейся подготовки к испытаниям) / нет	легковоспламеняемый трудновоспламеняемый
ГОСТ 15898-70 «Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости»	огнестойкость	льняные и полульняные ткани с огнезащитной обработкой	да / нет	продолжительность остаточного горения и тления, с длина обугленного участка, мм
ГОСТ Р 53294-2009 «Материалы текстильные. Постельные принадлежности. Мягкие элементы мебели. Шторы. Занавеси. Методы испытаний на воспламеняемость»	воспламеняемость	постельные принадлежности, шторы, занавеси, элементы мягкой мебели	да (в части, касающейся подготовки к испытаниям) / нет	легковоспламеняемый трудновоспламеняемый
ГОСТ Р ИСО 6940-2011 «Материалы текстильные. Характеристики горения. Метод определения воспламеняемости вертикально ориентированных образцов»	воспламеняемость	текстильные изделия, состоящие из одной или нескольких тканей	нет (не используется для огнестойких материалов)	среднее время воспламенения, с

Продолжение таблицы 3.3

Нормативный документ	Определяемый параметр	Вид текстильного материала	Учет наличия / способа нанесения огнезащиты	Общий вид получаемых результатов
текстильные материалы для средств защиты (в т. ч. тентов, палаток, шатров)				
ГОСТ Р ИСО 6941-99 «ССБТ. Материалы текстильные для средств индивидуальной защиты. Метод определения способности распространения пламени на вертикально ориентированных пробах»	распространение пламени на вертикально ориентированных образцах в строго контролируемых условиях	ткани из одного или нескольких компонентов для изготовления средств защиты (кроме одежды пожарных)	да / нет	время распространения пламени на расстояние между маркировочными нитями, с
текстильные материалы для специальной защитной одежды				
методы испытаний				
ГОСТ Р 12.4.200-99 «ССБТ. Одежда специальная для защиты от тепла и огня. Метод испытаний при ограниченном распространении пламени»	распространение пламени на вертикально ориентированных пробах	текстильные материалы и специальная одежда (кроме одежды пожарных)	да / нет	время остаточного горения и послесвечения, с
ГОСТ Р ИСО 6942-2007 «ССБТ. Одежда для защиты от тепла и огня. Методы оценки материалов и пакетов материалов, подвергаемых воздействию источника теплового излучения»	защитные свойства материалов при воздействии теплового излучения	однослойные или многослойные материалы, используемые в защитной одежде	да / нет	изменение внешнего вида образца, плотность пропущенного теплового потока, кВт/м ²
ГОСТ Р ИСО 9151-2007 «ССБТ. Одежда для защиты от тепла и пламени. Метод определения теплопередачи при воздействии пламени»	теплопередача	материалы или пакеты материалов защитной одежды	да / нет	показатель передачи тепла, с
ГОСТ Р ИСО 9185-2007 «ССБТ. Одежда специальная защитная. Метод оценки стойкости к выплеску расплавленного металла»	стойкость к выплеску расплавленного металла	материалы для защитной одежды	да / нет	индекс выплеска расплавленного металла, г
ГОСТ 11209-2014 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды. Технические условия»	огнестойкость	х/б материалы для спецодежды (кроме одежды для пожарных)	да / нет	огнестойкая ткань неогнестойкая ткань
ГОСТ ИСО 15025-2019 «ССБТ. Одежда специальная для защиты от тепла и пламени. Метод испытаний на ограниченное распространение пламени»	распространение пламени на вертикально ориентированных материалах	гибкие материалы из одного или нескольких компонентов	да / нет	время остаточного горения и тления, с длина повреждения, мм
общие технические требования				
ГОСТ Р ИСО 11611-2011 «ССБТ. Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла при сварочных и аналогичных работах. Технические требования»	ограниченное распространение пламени (ГОСТ ИСО 15025-2019) воздействие брызг расплавленного металла (ISO 9150) тепловое излучение (ГОСТ Р ИСО 6942-2007)	специальная одежда и другие защитные средства для сварочных и аналогичных работ	да / нет	класс защиты от рисков при сварке и аналогичных работах

Продолжение таблицы 3.3

Нормативный документ	Определяемый параметр	Вид текстильного материала	Учет наличия / способа нанесения огнезащиты	Общий вид получаемых результатов
ГОСТ ИСО 11612-2020 «ССБТ. Одежда специальная для защиты от кратковременного воздействия открытого пламени, теплового излучения, конвективной теплоты, выделений расплавленного металла, контакта с нагретой поверхностью. Технические требования и методы испытаний»	термостойкость (ИСО 17493) ограниченное распространение пламени (ГОСТ Р ИСО 15025-2019) теплопередача (ГОСТ Р ИСО 9151-2007 и ISO 12127-1) тепловое излучение (ГОСТ Р ИСО 6942-2007) выплеск расплавленного металла (ГОСТ Р ИСО 9185-2007)	специальная одежда из гибких материалов для защиты тела пользователя от тепла и/или пламени	да / нет	эксплуатационный уровень по каждому испытываемому показателю
ГОСТ Р 53264-2019 «Техника пожарная. Одежда пожарная специальная защитная. Общие технические требования. Методы испытаний»	устойчивость к контакту с нагретыми поверхностями, воздействию открытого пламени, теплового потока, температуры кислородный индекс	специальная защитная одежда пожарного и материалы для ее изготовления	нет / нет	соответствие общим техническим требованиям
действующие нормативные документы, исключенные Распоряжением Правительства № 1014-р от 26.04.2022 г.				
ГОСТ 19297-2003 «Ткани хлопчатобумажные с огнезащитной отделкой. Технические условия»	сохранность огнезащитных свойств	х/б ткани с огнезащитной отделкой	да (огнезащита на основе H_3PO_4) / нет	стойкость огнезащитных свойств при эксплуатации (отсутствие горения и тления)
ГОСТ 12.4.049-78 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Метод определения устойчивости к мокрой обработке»	устойчивость к мокрой обработке	х/б и смешанные ткани для спецодежды с пропиткой и без пропитки	да / нет	разность величин, характеризующих защитные свойства тканей до и после мокрой обработки
ГОСТ 32088-2013 «Материалы текстильные. Покрытия и изделия ковровые напольные. Воспламеняемость. Метод определения и классификация»	воспламеняемость	текстильные ковровые изделия и покрытия	нет / нет	легковоспламеняемый трудновоспламеняемый

Представленный анализ нормативных документов показывает, что в настоящее время существует значительное количество методов исследования пожароопасных свойств текстильных материалов. Большая часть национальных и межгосударственных стандартов направлена на оценку пожароопасных свойств текстильных материалов, применяемых для пошива специальной защитной

одежды: способность к распространению пламени по поверхности, устойчивость к воздействию теплового потока, стойкость к выплеску расплавленного металла, термостойкость. При этом ни один стандарт не содержит методики оценки обязательного показателя пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов – воспламеняемости тканей для спецодежды [17].

Для текстильных материалов, предназначенных для пошива постельных принадлежностей, обивки мебели, штор, занавесей и декоративных элементов, основным показателем является воспламеняемость. Ткани технического назначения, предназначенные для пошива тентов и палаток и прошедшие огнезащитную обработку, такие как «брезент», в соответствии с нормативными документами могут быть испытаны на способность распространения пламени на вертикально ориентированных пробах и огнестойкость – способность изделия, конструкции сопротивляться воздействию пожара и препятствовать распространению опасных факторов пожара [143]. Стоит отметить, что в действующих нормативных правовых актах понятие «огнестойкость» не фигурирует в качестве показателя пожарной опасности текстильных материалов. Данное понятие применяется только для строительных конструкций (ст. 58) [17].

Методы испытаний, включенные в Перечень [115], не всегда учитывают наличие и способ нанесения огнезащитной обработки текстильного материала. В большинстве случаев отличается лишь процесс подготовки огнезащитных образцов к испытаниям, а именно ткани с нанесенными объемным способом антипиренами должны быть подвергнуты ускоренному гидролизу, проводимому в водопроводной воде. Однако методика проведения испытаний и анализ полученных результатов идентичен варианту для материалов без обработки. Вместе с тем, использование методов испытаний, предполагающих воздействие пламени горелки под углом к кромке образца, некорректно для тканей, нанесение огнезащитных композиций на которые осуществлялось поверхностным способом.

В рамках методов исследования пожарной опасности текстильных материалов, содержащихся в ряде нормативных документов, в которых указана возможность проведения испытаний для огнезащитных образцов, в качестве

результата может быть дана лишь оценка по следующим характеристикам: легковоспламеняемый или трудновоспламеняемый, огнестойкий или неогнестойкий. Однако для материалов с нанесенными огнезащитными составами такие результаты не позволяют провести сравнение и выбрать наиболее эффективный антипирен [138].

Внесенные Распоряжением Правительства РФ №1014-р от 26.04.2022 [137] изменения исключили три нормативных документа, один из которых был направлен на оценку стойкости огнезащитных свойств для хлопчатобумажных тканей с огнезащитной отделкой, то есть позволял учитывать изменение пожароопасных свойств ткани в процессе эксплуатации. Еще один исключенный нормативный документ – ГОСТ 32088-2013 «Материалы текстильные. Покрытия и изделия ковровые напольные. Воспламеняемость. Метод определения и классификация» – устанавливает порядок проведения испытаний ковровых напольных покрытий на воспламеняемость, являющуюся обязательным показателем пожарной опасности текстильных материалов в соответствии с Техническим регламентом о требованиях пожарной безопасности [17].

Таким образом, анализ показателей пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов, содержащихся в нормативных правовых актах и нормативных документах, показал, что провести оценку по всем требуемым параметрам не представляется возможным. Требования расходятся как в рамках одного нормативного правового акта (ст. 13 и табл. 30 Федерального закона № 123-ФЗ от 22.08.2007 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»), так и при рассмотрении двух нормативных правовых актов, ссылающихся друг на друга (табл. 30 Федерального закона № 123-ФЗ от 22.08.2007 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» и Распоряжение Правительства РФ № 304-р от 10.03.2009 «Об утверждении перечня национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» и осуществления оценки соответствия»). Полный

перечень требуемых характеристик по пожарной опасности определяется только для постельных принадлежностей.

Действующие методы оценки не всегда учитывают эксплуатационные изменения текстильных материалов и возможность нанесения специальной обработки, в том числе огнезащитной. Для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов требуется применение универсальных методик, применяемых для текстильных и кожевенных материалов различного функционального назначения и позволяющих получить числовые значения исследуемых параметров в сравниваемых величинах.

3.2 Оценка пожароопасных свойств натуральных целлюлозосодержащих текстильных материалов без огнезащитной обработки

Оценка пожарной опасности текстильных материалов позволяет определить возможность применения тканей для конкретных целей в определенных внешних условиях. Натуральные целлюлозосодержащие текстильные материалы обладают высокими пожароопасными свойствами, являются горючими и легковоспламеняемыми, не выдерживают воздействия высоких температур. Применение таких материалов без использования различных пропиток, повышающих огнезащитные свойства, в большинстве случаев нецелесообразно [144]. Определение пожароопасных характеристик необработанных тканей актуально при оценке эффективности нанесенных огнезащитных составов. В связи с этим проведенные испытания должны содержать результаты в численных сравниваемых величинах. Данному требованию соответствует метод определения кислородного индекса и термические исследования.

3.2.1 Оценка величины кислородного индекса тканей из природных целлюлозных волокон

Кислородный индекс используется в сертификационных целях для сравнительной оценки горючести различных материалов, так как результат испытаний записывается в числовом виде в процентах. В связи с этим результаты оценки кислородного индекса можно сопоставить между собой и выявить наименее пожароопасный материал из рассматриваемых.

В рамках исследования пожароопасных свойств текстильных материалов из натуральных волокон была определена величина кислородного индекса целлюлозосодержащих тканей различного вида, состава и поверхностной плотности. На первом этапе проведения испытаний были выбраны 3 вида текстильных материалов из хлопковых волокон: «миткаль» (поверхностная плотность 103 г/м²); «бязь» (поверхностная плотность 140 г/м²); «авизент» (поверхностная плотность 393 г/м²).

Рассмотрим порядок проведения испытаний на кислородный индекс в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 [14] для текстильных материалов на примере «авизента» с поверхностной плотностью 393 г/м².

Для проведения расчета были определены концентрации, при которых образец не поддерживает горение (0) – 21 % и соответствует критерию X – 22 %. Изменение концентрации кислорода d было принято равным 0,2 %. Первый отличный результат X был получен для концентрации 21,6 %. Для следующих четырех испытанных образцов наблюдалась следующая комбинация результатов: XX0X.

Конечное значение концентрации кислорода C_k составило 21,2 %. Разница между значениями концентрации кислорода 0 (21 %) и первым отличным результатом (21,6 %) – 0,6 %. Коэффициент k равен 0,19.

Кислородный индекс вычисляется по формуле (2.3):

КИ = $21,2 + (0,6 \times 0,19) = 21,314 \approx 21,3 \%$ (кислородный индекс округляют до десятичного знака в сторону уменьшения).

Принимаем полученную (2.3) величину кислородного индекса, если выполняется условие (2.4). Найдем σ – оценку стандартного отклонения концентрации кислорода (2.5).

$$\sigma = \left[\frac{(21,2 - 21,3)^2}{6 - 1} + \frac{(21,0 - 21,3)^2}{6 - 1} + \frac{(21,2 - 21,3)^2}{6 - 1} + \frac{(21,4 - 21,3)^2}{6 - 1} + \frac{(21,6 - 21,3)^2}{6 - 1} + \frac{(21,4 - 21,3)^2}{6 - 1} \right]^{0,5} = 0,2098.$$

Тогда:

$$\frac{2}{3} 0,2098 < 0,2 < \frac{3}{2} 0,2098;$$

$$0,1399 < 0,2 < 0,3147.$$

Неравенство верное, следовательно, величина кислородного индекса для ткани «авизент» с поверхностной плотностью 393 г/м² составляет 21,3 %. При доверительной вероятности 95 % сходимость метода не превышала 0,5 % об., воспроизводимость – 1,4 % об [14].

Результаты испытаний образцов ткани «миткаль», «бязь» и «авизент» представлены на рисунке 3.1.

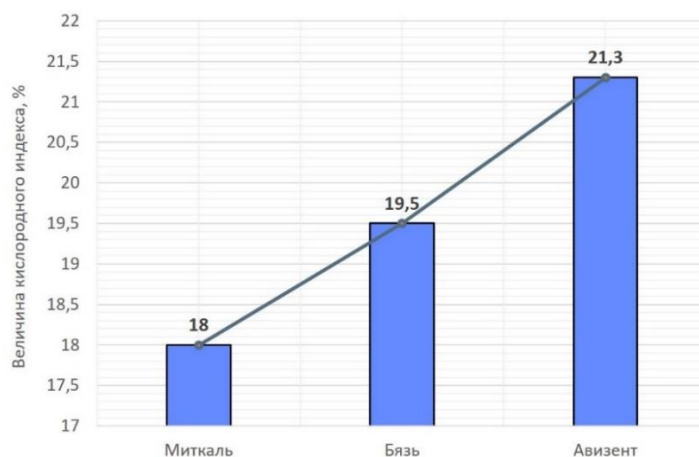


Рисунок 3.1 – Результаты определения кислородного индекса для образцов ткани «миткаль», «бязь», «авизент»

По результатам исследования образцов на кислородный индекс можно сделать вывод, что из трех образцов хлопчатобумажных тканей различной

поверхностной плотности «авизент» является более устойчивым к действию открытого пламени, так как имеет более высокий показатель кислородного индекса – 21,3 %. Данный факт связан с тем, что толщина и плотность крутки нитей у «авизента» выше, чем у «миткаля» и «бязи». Это означает, что механическая структура единичного объема рассмотренных тканей существенно различается по соотношению «волоконобразующий полимер : воздух». Таким образом, объемная плотность «миткаля» будет ниже, чем у «авизента», следовательно, в структуре ткани содержится больше свободного пространства, занятого воздухом. Именно этим может быть объяснено различие в показателях КИ для тканей с различной поверхностной плотностью и одинаковым видом ткацкого переплетения [145].

В процессе проведения испытания было отмечено, что обугленные участки материала сохраняли общую структуру ткани до огневого воздействия, присутствовало опадение частиц (рисунок 3.2).

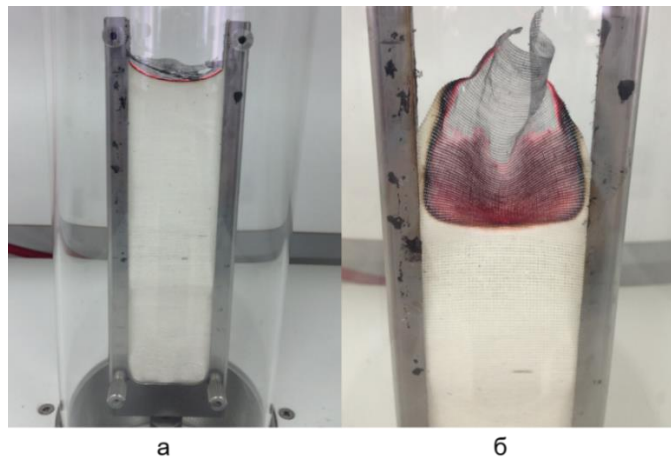


Рисунок 3.2 – Тление материала «миткаль» (а) и пламенное горение образца «бязь» (б) при проведении испытаний на кислородный индекс

Стоит отметить, что все три текстильных материала имеют схожие особенности процесса горения, характерные для тканей из натуральных целлюлозных волокон.

В рамках следующего этапа испытаний была проведена серия экспериментов для образцов ткани «брэзент» различной поверхностной плотности – 280, 380, 500

и 580 г/м² (рисунок 3.3). Расчеты величины кислородного индекса осуществлялись аналогично «авизенту» [146].

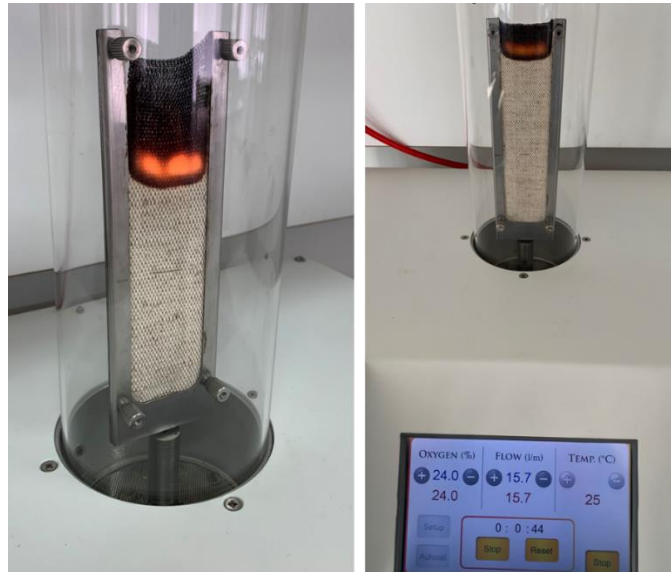


Рисунок 3.3 – Проведение испытаний на кислородный индекс для образцов текстильного материала «брезент»

Результаты испытаний представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты определения кислородного индекса текстильного материала «брезент» различной поверхностной плотности

Материал	Поверхностная плотность, г/м ²	Величина кислородного индекса, %
Брезент 1	280	20,2
Брезент 2	380	21,5
Брезент 3	500	22,2
Брезент 4	580	22,8

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что с увеличением поверхностной плотности хлопко-льняного текстильного материала «брезент» возрастает значение кислородного индекса.

Общие результаты испытаний на кислородный индекс для текстильных целлюлозосодержащих материалов различной поверхностной плотности представлены на рисунке 3.4.

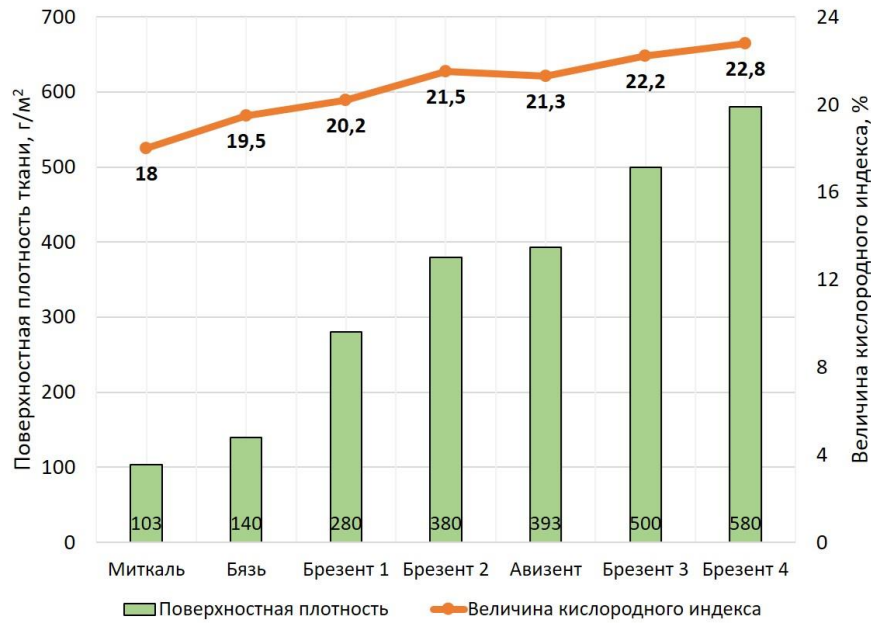


Рисунок 3.4 – Результаты определения кислородного индекса целлюлозосодержащих текстильных материалов в зависимости от поверхностной плотности

Исходя из представленных данных видно, что кислородный индекс возрастает с увеличением поверхностной плотности материала. Как уже отмечалось ранее, такая зависимость связана с наличием кислорода между волокнами в структуре материала: при низкой поверхностной плотности материала в межволоконном пространстве содержится большее количество кислорода воздуха, которое способствует более быстрому распространению пламени. Полученные данные коррелируют с известными результатами исследования влияния поверхностной плотности и состава ткани из натуральных волокон на линейную скорость распространения пламени по поверхности от воздействия малокалорийного источника зажигания [147]. У тканей с более высокой поверхностной плотностью кислорода воздуха в межволоконном пространстве меньше, поэтому процесс горения материала идет медленнее.

На величину кислородного индекса также оказывает влияние соотношение различных волокон в материале (хлопковых и льняных), об этом свидетельствует

тот факт, что «авизент», на 100 % состоящий из хлопкового волокна, «выбивается» из прямо пропорциональной зависимости КИ для хлопко-льняного «брезента».

Для оценки количественного изменения величины кислородного индекса по мере изменения поверхностной плотности текстильного материала был проведен регрессионный анализ. Уравнение линейной зависимости, коэффициент детерминации и полученная линия регрессии представлены на рисунке 3.5.

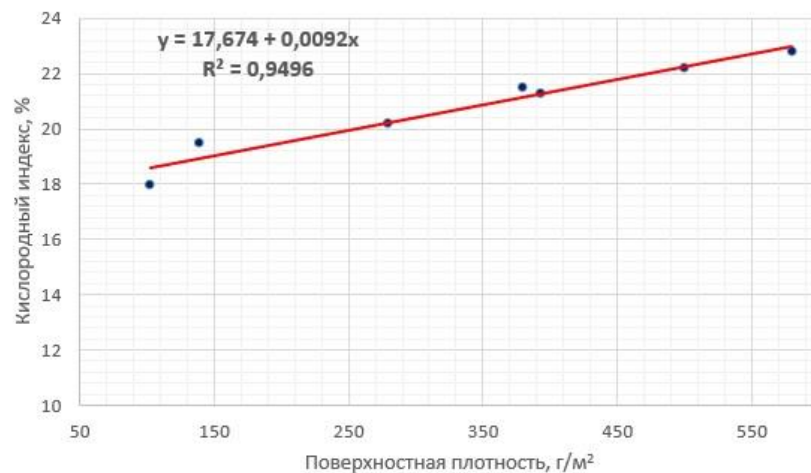


Рисунок 3.5 – Линейный регрессионный анализ зависимости величины кислородного индекса от поверхностной плотности текстильного материала

Коэффициент детерминации в данном случае равен 0,95, что свидетельствует об удовлетворительной точности аппроксимации. Значимость критерия Фишера составляет 0,0002, что меньше 0,05, следовательно, достоверность результатов высокая, модель является значимой. Значение $t_t=9,71$ больше $t_{табл}=2,45$; взаимосвязь между переменными существенная. Расчетное значение коэффициента корреляции составило 0,974. Для оценки силы связи в теории корреляции применяется шкала Чеддока, согласно которой в данном случае отмечается очень высокая корреляция между переменными.

Таким образом, полученная математическая модель позволит рассчитать величину кислородного индекса для тканей из природных целлюлозных волокон в зависимости от их поверхностной плотности без постановки длительного материало- и трудоемкого эксперимента.

Кислородный индекс является важным показателем пожарной опасности материалов. На основании величины кислородного индекса можно сделать вывод о возможности пламенного горения материала в условиях кислорода воздуха и оценить необходимость применения огнезащиты. Результаты экспериментального определения кислородного индекса для текстильных материалов из натуральных волокон различной поверхностной плотности показали, что между величиной кислородного индекса и поверхностной плотностью материала существует прямо пропорциональная зависимость.

В информационных источниках приводятся следующие данные: «полимеры, имеющие КИ < 27 , считаются легкогорючими. У материалов с КИ = 20-27 горение в воздухе протекает медленно, если КИ < 20 – такие материалы в воздухе горят быстро. Полимеры считаются трудногорючими материалами и являются самозатухающими при выносе их из огня, если их КИ > 27 » [148]; «1) Негорючие материалы: КИ ≥ 75 % 2) Трудногорючие материалы: КИ = 60-70 % 3) Горючие трудновоспламеняемые (самозатухающие материалы): КИ = 40-60 % 4) Горючие: КИ = 20-40 % 5) Горючие легковоспламеняемые: КИ < 20 %» [149], но ссылки на нормативные правовые акты или нормативные документы не приводятся [146].

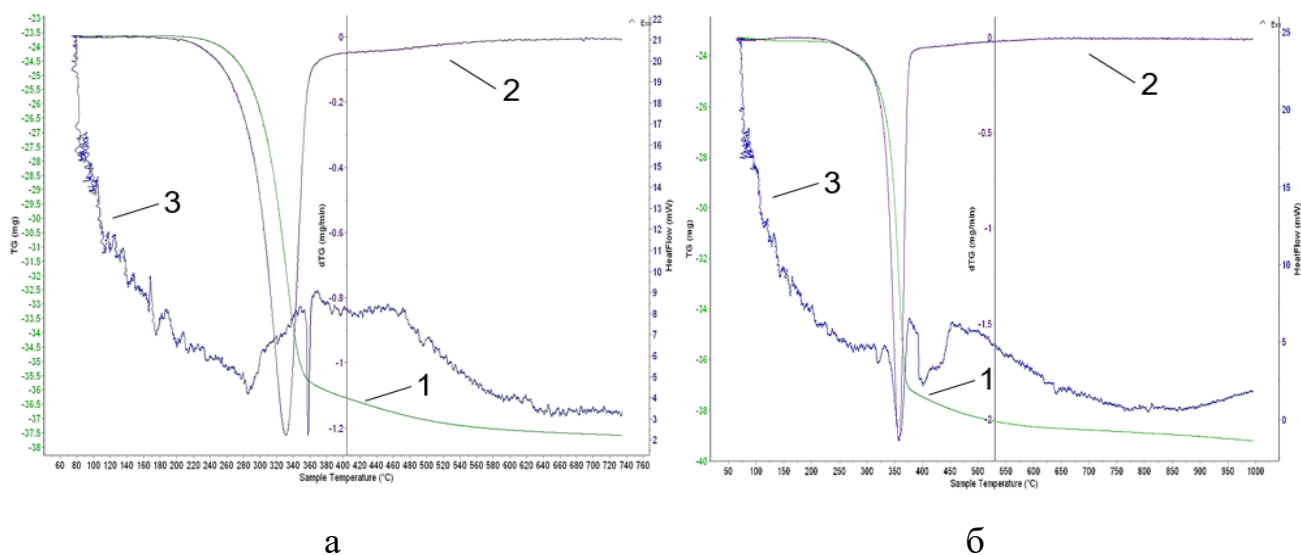
Следовательно, не представляется возможным соотнести значение кислородного индекса с иными показателями пожарной опасности. Вместе с тем, величина кислородного индекса, выраженная в процентах, может подвергаться сравнению как со справочными величинами [30], так и между несколькими испытываемыми образцами. Такой подход позволит выбрать текстильный материал с более низкими пожароопасными свойствами или огнезащитный состав, обладающий наиболее высокой эффективностью.

3.2.2 Термические исследования хлопковых и льняных волокон

Полученные в ходе термических исследований экспериментальные данные позволят пополнить базу данных по пожароопасным свойствам текстильных материалов из природных целлюлозных волокон, прошедших различные стадии

физико-механической и химической отделки. В результате проведения термического анализа были получены соответствующие кривые, каждая из которых отображает следующие параметры: термогравиметрическая зависимость (TG, мг), дифференциальная термогравиметрическая зависимость (DTG, мг/мин), тепловой поток (мВт).

Для оценки пожароопасных свойств целлюлозосодержащих тканей был проведен термический анализ (в инертной среде) входящих в их состав хлопковых и льняных волокон. Результаты термических исследований представлены на рисунке 3.6.



1 – термогравиметрическая зависимость; 2 – дифференциальная термогравиметрическая зависимость; 3 – тепловой поток

Рисунок 3.6 – Результаты термических исследований (в инертной среде) для хлопкового (а) и льняного (б) волокна

Полученные кривые имеют схожий характер для хлопкового и льняного волокна. Кривая ТГ имеет одну ступень потери массы, при этом горизонтальное плато сохраняется до 250 °С, что указывает на отсутствие существенных изменений в исследуемых образцах. Вертикальный участок термогравиметрической кривой соответствует интенсивной термодеструкции целлюлозы, являющейся основой хлопковых и льняных волокон. Термическое разложение хлопкового волокна

завершается при температуре 350 °С, льняного волокна – при 375 °С. Полученные результаты объясняются тем, что целлюлоза льна имеет большую степень полимеризации, т.е. ее макромолекулы значительно длиннее, чем у целлюлозы хлопка, следовательно, для полного разрушения требуются более жесткие условия. Характер изменения дифференциальной термогравиметрической кривой свидетельствует о том, что максимальная скорость термодеструкции имеет место при температуре 330 °С для хлопкового волокна и при 355 °С для льняного волокна.

Совместное применение методов ТГА и ДСК позволяет фиксировать реакции, сопровождающиеся поглощением или выделением тепловой энергии, т.е. тепловыми эффектами. Минимальные значения на кривых теплового потока при температурах 280 – 360 °С свидетельствуют о том, что наряду с деполимеризацией происходят химические изменения элементарного звена макромолекулы целлюлозы и сопутствующих примесей [150, 151].

Сравнение термогравиметрических кривых для хлопкового и льняного волокна представлено на рисунке 3.7. Представленные термогравиметрические кривые показывают, что начало процесса разложения хлопка и льна происходит практически одинаково, кривые накладываются друг на друга. Термодеструкция хлопка происходит быстрее и заканчивается при меньшей температуре, хлопковый образец теряет больший процент массы. Общий процент потери массы для хлопкового волокна составил 76,4 %, для льняного волокна – 75,5 % [150].

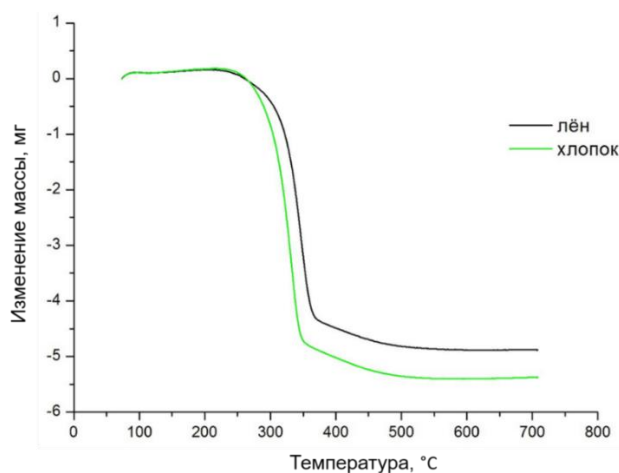


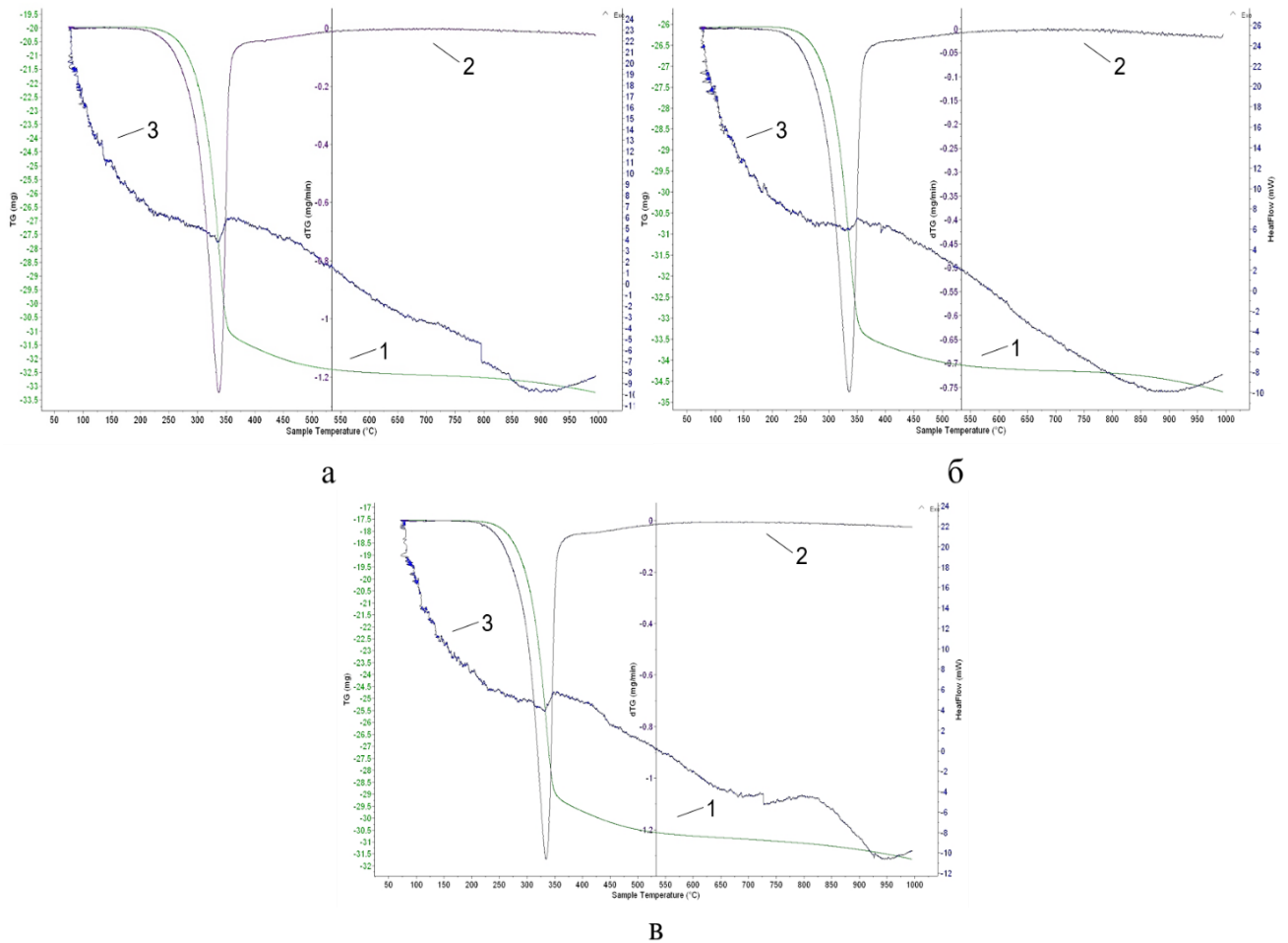
Рисунок 3.7 – Термогравиметрические кривые для волокон хлопка и льна

Таким образом, процесс термического разложения хлопковых и льняных волокон имеет схожие параметры. Термодеструкция льна протекает медленнее и завершается при температуре выше, чем у хлопка. Данный факт свидетельствует о большей по сравнению с хлопком термостойкости льняного волокна, что объясняется более высокой степенью полимеризации целлюлозы льна (длина макромолекул целлюлозы льна в 2 – 3 раза больше, чем у хлопковой целлюлозы) и более высокой степенью кристалличности льняной целлюлозы.

3.2.3 Термические испытания хлопчатобумажных тканей различного ассортимента

Термические исследования в инертной среде проводились для тканей «миткаль» (поверхностная плотность 103 г/м²), «бязь» (поверхностная плотность 140 г/м²) и «авизент» (поверхностная плотность 393 г/м²), состоящих из хлопковых волокон. Как было отмечено в п. 3.2.1, величина кислородного индекса указанных текстильных материалов зависит от их поверхностной плотности прямо пропорционально. Поскольку основой всех вышеперечисленных тканей является хлопок, то на данном этапе представляло интерес проанализировать влияние поверхностной плотности ткани на скорость термической деструкции образцов. Полученные кривые представлены на рисунке 3.8.

Анализ термогравиметрических кривых показал, что и для хлопкового волокна, и для тканей из хлопка процент потери массы практически одинаковый. Точка перегиба на термогравиметрической кривой для хлопка, «миткаля» и «авизента» наблюдается при 350 °С, для «бязи» – при 357 °С. Из анализа хода кривых, представленных на рисунке 3.8, можно сделать вывод, что поверхностная плотность и толщина текстильного полотна не играет существенной роли при выявлении температурных переходов в полимере [145].



1 – термогравиметрическая зависимость; 2 – дифференциальная термогравиметрическая зависимость; 3 – тепловой поток

Рисунок 3.8 – Результаты термических исследований (в инертной среде) для текстильных материалов «миткаль» (а), «бязь» (б), «авизент» (в)

Результаты оценки полной потери массы образцов свидетельствуют о том, что поверхностная плотность и толщина ткани оказывают незначительное влияние на данный параметр. Полный процент потери массы для миткаля составил 78,5 %, для авизента – 78,7 %.

Полученные данные также свидетельствуют о том, что чем ниже поверхностная плотность ткани, тем при более высоких температурах наблюдается максимальная скорость деструкции хлопкового волокна (рисунок 3.9). Данный факт может быть объяснен особенностями тепломассообменных процессов, протекающих в материалах, имеющих одинаковый химический состав, но

отличающихся по структуре и плотности. Исходя из того, что в межволоконном пространстве и порах «миткаля» содержится большее количество воздуха, чем у «авизента» и «бязи», на нагрев системы «воздух-миткаль» до температуры термодеструкции целлюлозы требуется большее количество тепла. Следовательно, пики на кривых, характеризующих скорость деструкции, с уменьшением поверхностной плотности смещаются в область более высоких температур.

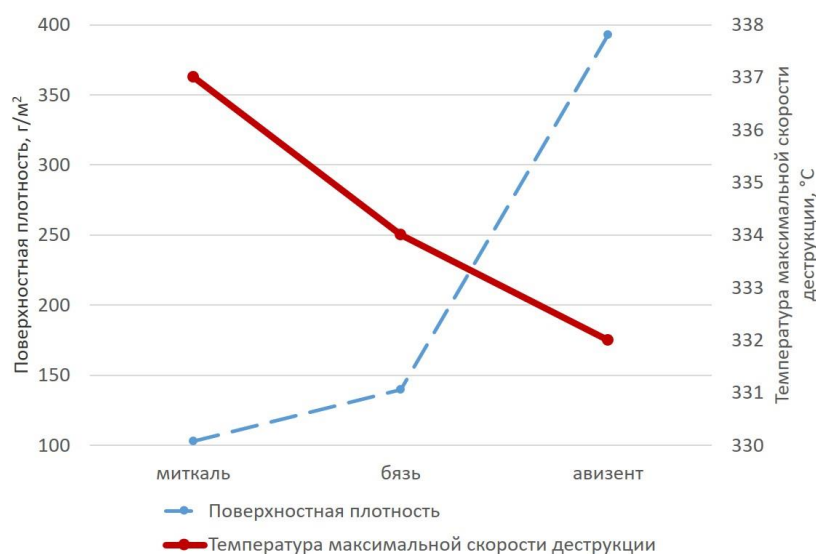


Рисунок 3.9 – Зависимость температуры максимальной скорости деструкции от поверхностной плотности для хлопчатобумажных тканей

Тепловые эффекты, полученные в процессе термодеструкции материалов из природной целлюлозы, приведены в таблице 3.5 [145].

Таблица 3.5 – Тепловые эффекты текстильных материалов «миткаль», «бязь», «авизент»

Материал	Heat, Дж/г	Peak Max
Авизент	1904,6 (300-350 °C)	331,691 (300-350 °C)
Бязь	2137,7 (300-350 °C)	336,695 (300-350 °C)
Миткаль	2995,2 (300-360 °C)	337,415 (300-360 °C)

Сравнение результатов термического анализа для хлопкового волокна и хлопчатобумажных тканей позволяет сделать вывод о том, что на процесс термодеструкции существенное влияние оказывает состав текстильного материала. Полученные термогравиметрические кривые для «авизента» говорят о том, что потеря массы образца ткани сравнима с потерей массы хлопкового волокна. Точка перегиба на кривой потери массы для «авизента» наблюдается при 350 °С. Максимальный тепловой эффект для материала «авизент» отмечается при температуре 331 °С. В результате испытания потеря массы «авизента» составила 78,7 %, а входящего в его состав хлопкового волокна – 76,4 % [150]. Следовательно, волокно, входящее в состав текстильного материала, оказывает основополагающее влияние на пожароопасные свойства готовой ткани.

Таким образом, полученные результаты термических исследований текстильных материалов одинакового состава, но разной поверхностной плотности свидетельствуют о том, что на характер получаемых данных в большей степени влияет природа и состав волокнообразующего полимера [145].

Вместе с тем, в условиях пламенного воздействия на текстильный материал при проведении испытаний на кислородный индекс, наблюдаются значительные различия в результатах для тканей одного волокнистого состава, но разных поверхностных плотностей. С увеличением поверхностной плотности минимальное процентное содержание кислорода, при котором возможно горение материала, возрастает.

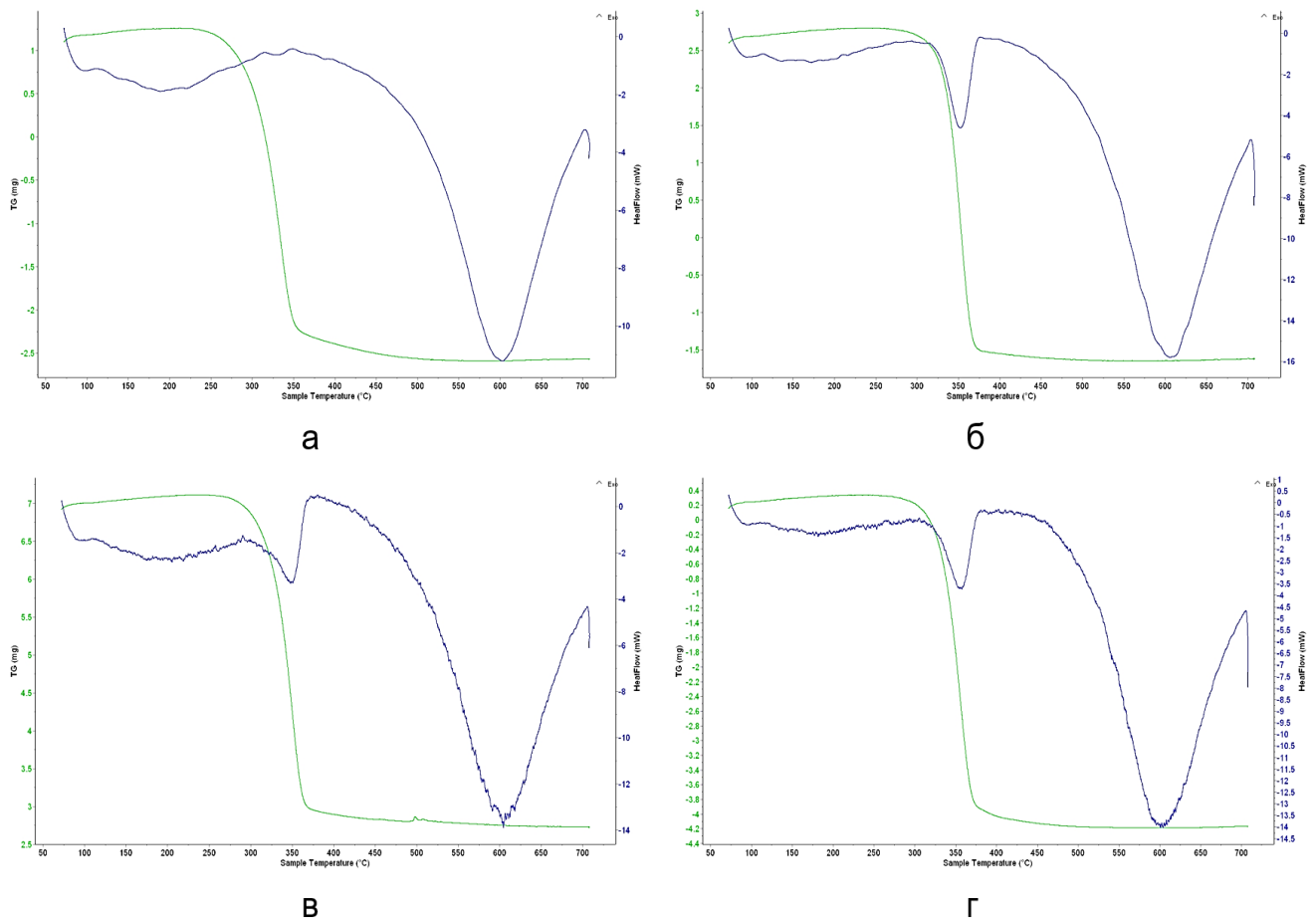
3.2.4 Влияние вида отделки на пожароопасные свойства ткани

Под отделкой тканей в широком значении понимаются процессы беления, крашения и печатания [39]. В рамках представленной работы с использованием методов термического анализа проведено исследование пожароопасных свойств хлопчатобумажной ткани «бязь», прошедшей перечисленные этапы отделки (отбеленная, гладкокрашенная, напечатанная), и сурового образца материала (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 – Образцы текстильного материала «бязь» различных видов отделки: суровая, отбеленная, гладкокрашенная, напечатанная

Общий вид полученных термических кривых представлен на рисунке 3.11. Термогравиметрическая зависимость и кривая теплового потока имеют одинаковый характер для четырех испытанных образцов вне зависимости от вида отделки.



зеленая кривая – термогравиметрическая зависимость, синяя кривая – тепловой поток
Рисунок 3.11 – Общий вид термических кривых для ткани «бязь» а) суровой; б) отбеленной; в) гладкокрашенной; г) напечатанной

Сводный график термогравиметрических кривых для суровой, отбеленной, гладкокрашеной и напечатанной «бязи» приведен на рисунке 3.12.

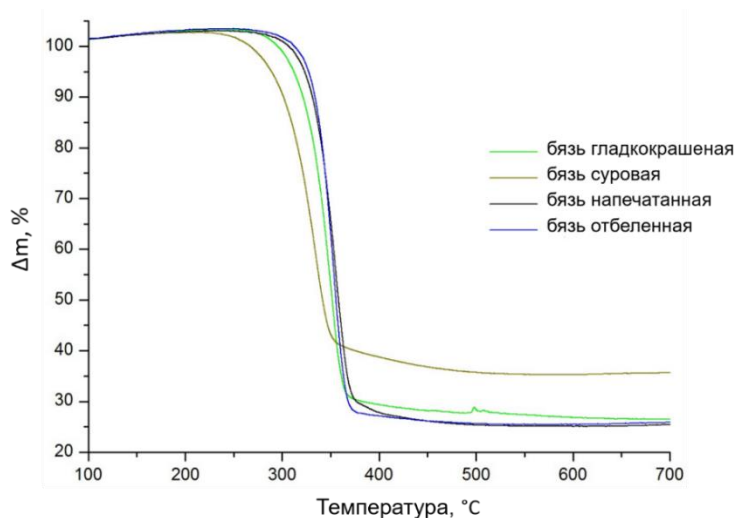


Рисунок 3.12 – Термогравиметрические кривые для образцов текстильного материала «бязь» различного вида отделки

Из представленного графика видно, что отличие наблюдается только для термогравиметрической кривой, соответствующей суровой «бязи». Необработанный материал начинает и заканчивает разлагаться раньше, при этом процент потери массы для него меньше. Кривые потери массы для гладкокрашеной, напечатанной и отбеленной «бязи» имеют перегибы в одном температурном диапазоне (начало процесса разложения – 263,31; 269,51 и 264,99 °C соответственно; окончание процесса разложения – 370,03; 375,06 и 373,90 °C соответственно) и частично накладываются друг на друга. Процент потери массы гладкокрашеной «бязи» составил 76,08 %; напечатанной – 77,88 %; отбеленной – 77,96 %. Суровая «бязь» сохранила наибольший процент от первоначальной массы – 32,61 %, что связано с наличием органических природных примесей, которые также разлагаются до угольного остатка.

На рисунке 3.13 представлены дифференциальные термогравиметрические кривые для испытываемых образцов «бязи», характеризующие скорость потери массы в процессе термического разложения.

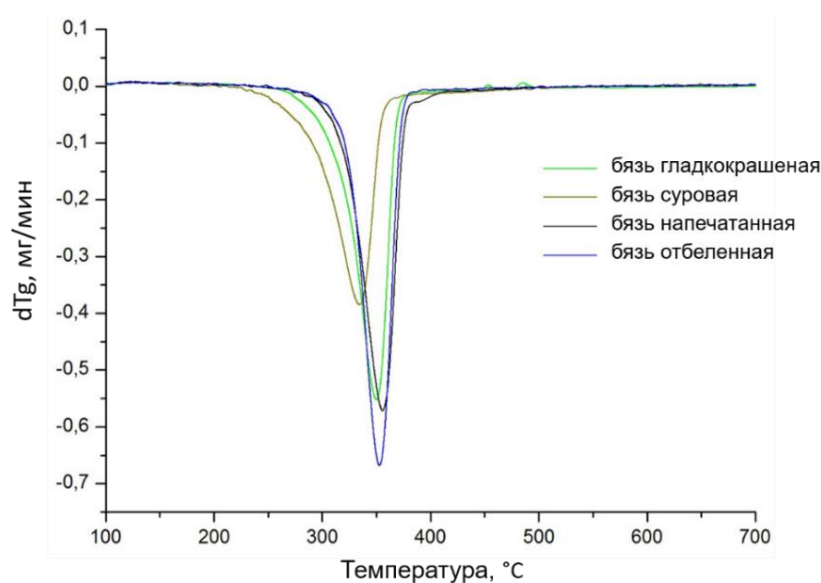


Рисунок 3.13 – Дифференциальные термогравиметрические кривые для образцов текстильного материала «бязь» различных видов отделки

Наибольшая скорость термического разложения для суровой «бязи» наблюдается при температуре 334 °С, что соответствует данным о том, что процесс разложения начинается и заканчивается для данного материала раньше. Температуры пика дифференциальной термогравиметрической кривой для образцов с отделкой имеют близкие значения – 349 °С для гладкокрашеной «бязи»; 352 °С для отбеленной «бязи» и 356 °С для напечатанной «бязи».

Кривая теплового потока для отбеленной, гладкокрашеной и напечатанной «бязи» имеет два ярко выраженных пика, характеризующих реакции, идущие с поглощением тепла (рисунок 3.14). Появление первого пика в диапазоне температур 350 – 370 °С можно объяснить «плавлением» кристаллических структур целлюлозы [152], то есть разрушением кристаллических зон химически облагороженной целлюлозы. С другой стороны, для колорированных образцов появление данного пика можно также связать с разложением красителей, зафиксированных в волокне, которые начинают деструктурироваться при более низких температурах, нежели целлюлоза.

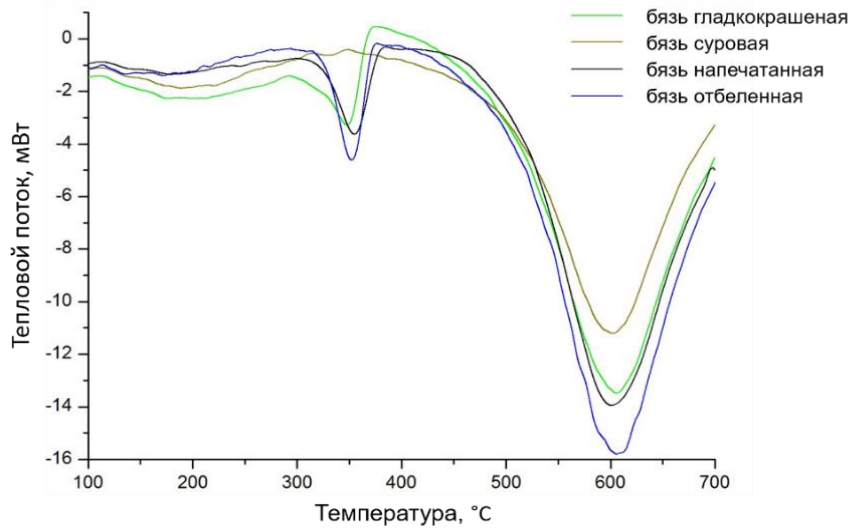


Рисунок 3.14 – Графики теплового потока для ткани «бязь» с различными видами отделки

Для суровой ткани на начальном этапе в более широком диапазоне температур 130 – 270 °C также прослеживается эндоэффект, который можно связать с разрушением примесей, имеющих относительно невысокую степень полимеризации, но высокую степень полидисперсности. При температурах порядка 600 °C характер кривых теплового потока для всех испытуемых образцов одинаков и соответствует полной термической деструкции целлюлозы [153].

Таким образом, отделка текстильных материалов из натуральных волокон оказывает влияние на изменение пожароопасных свойств. В сравнении с суровым материалом для тканей, прошедших этап отделки, термическое разложение начинается позже, максимальная скорость деструкции достигается при большей температуре, процент потери массы в результате термодеструкции выше. Полученные экспериментальные данные представляют интерес с научной точки зрения, однако проведенные испытания для гладкокрашенной, напечатанной и отбеленной «бязи» показали, что непосредственно вид отделки (крашение, печатание, отбеливание) не оказывает существенного влияния на пожарную опасность готового материала.

3.2.5 Термический анализ ткани «брезент» различной поверхностной плотности

С целью определения влияния поверхностной плотности ткани одного вида на процесс термического разложения была проведена серия испытаний текстильного материала «брезент». Были выбраны образцы с поверхностной плотностью 280, 380 и 580 г/м² одинакового состава (55 % хлопка + 45 % льна).

Перед проведением термических испытаний была определена фактическая влажность исследуемых образцов, поскольку наличие и количество влаги в материале может повлиять на результаты термических исследований. В результате проведенных в соответствии с методикой [123] испытаний, получены следующие данные: наибольшую влажность имеет «брезент» с поверхностной плотностью 280 г/м² – 3,3 %; фактическая влажность «брезента» с поверхностной плотностью 380 г/м² составила 3,25 %; «брезента» с поверхностной плотностью 580 г/м² – 2,9 %.

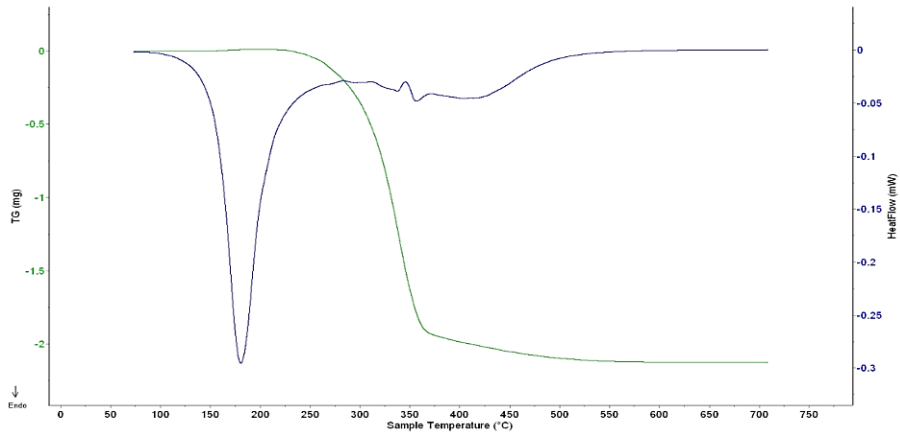
Испытания проводились как в инертной среде (аргон), так и в среде воздуха. Термическое разложение всех исследуемых образцов брезента проходит в 3 ступени (таблица 3.6):

Таблица 3.6 – Температурные пределы этапов термического разложения образцов материала «брезент» с различной поверхностной плотностью, °С (инертная среда)

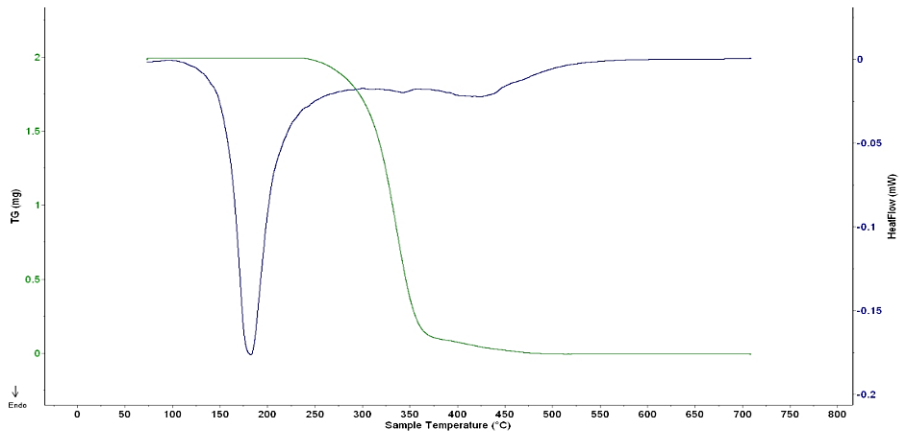
Поверхностная плотность брезента, г/м ²	1 ступень	2 ступень	3 ступень
280	227,92	227,92-368,3	368,3-519,89
380	237,09	237,09-370,55	370,55-521,46
580	239,77	239,17-372,89	372,89-525,06

Из представленных данных по температурам разложения в таблице 3.6 можно сделать вывод, что диапазоны достаточно близки и совпадают с диапазонами разложения хлопковых и льняных волокон. Вместе с тем, «брезент» с наибольшей поверхностной плотностью начинает и заканчивает разлагаться при большей температуре, чем образцы с меньшей плотностью.

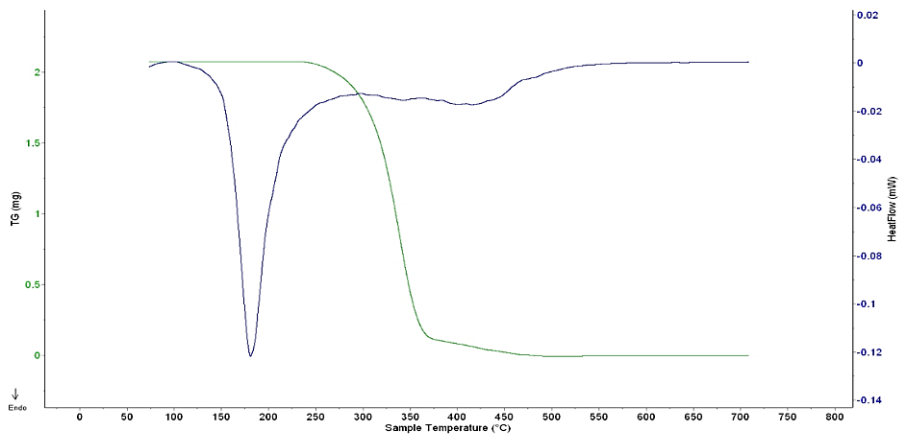
Результаты термических исследований в инертной среде представлены на рисунке 3.15.



а



б



в

зеленая кривая – термогравиметрическая зависимость, синяя кривая – тепловой поток
 Рисунок 3.15 – Результаты термических испытаний в инертной среде для текстильного материала «брезент» с поверхностной плотностью 280 (а), 380 (б) и 580 (в) г/м²

На рисунке 3.16 представлены данные по процентам потери массы исследуемых образцов.

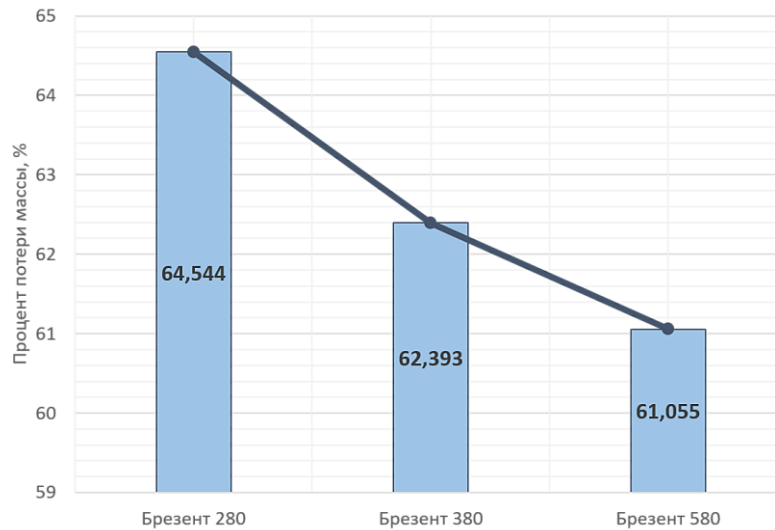


Рисунок 3.16 – Процент потери массы образцов ткани «брезент» различной поверхностной плотности (инертная среда)

Процент потери массы при нагреве и поверхностная плотность имеют обратно пропорциональную зависимость – «брезент» с поверхностной плотностью 580 г/м² сохраняет больший процент массы в сравнении с другими образцами, что объясняется незначительным количеством кислорода воздуха в порах волокна и межволоконном пространстве, то есть практически отсутствует термоокисление целлюлозы. При этом для всех трех образцов наблюдается угольный остаток, имеющий определенную структуру, схожую с волокнистой структурой исходного материала.

В процессе термического разложения на кривой теплового потока наблюдаются два пика для каждого исследуемого образца: 180,813 и 422,206 °С для материала «брезент» 280 г/м²; 182,215 и 426,475 °С для «брезента» 380 г/м²; 180,559 и 425,671 °С для «брезента» 580 г/м² (рисунок 3.17). Из представленных графиков видно, что значения температур пиков на кривой теплового потока для рассматриваемых образцов «брезента» близки.

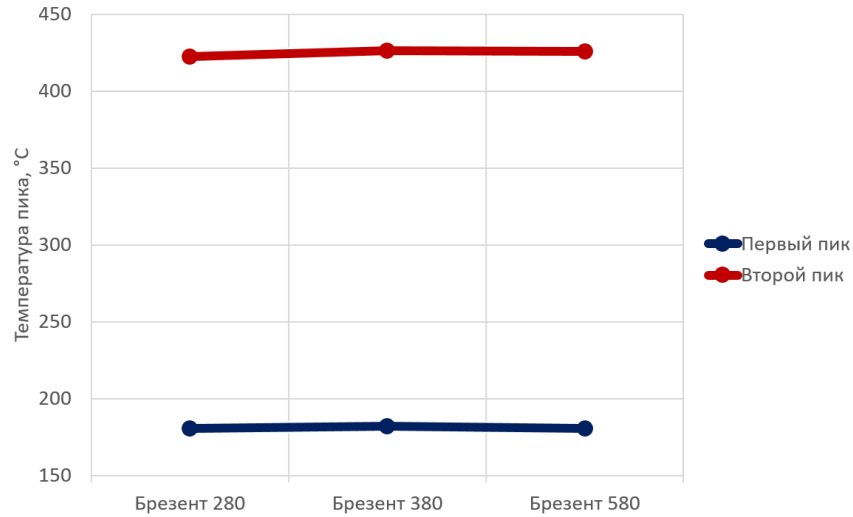


Рисунок 3.17 – Температуры пиков на кривой теплового потока для текстильного материала «брезент» различной поверхностной плотности (инертная среда)

Кривые тепловых потоков для ткани «брезент» с поверхностной плотностью 280, 380 и 580 г/м² представлены на рисунке 3.18.

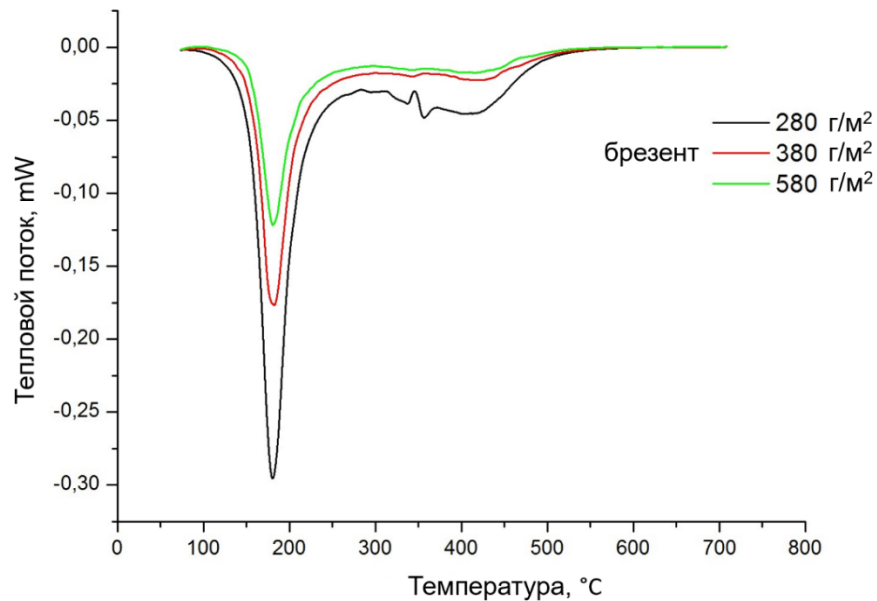


Рисунок 3.18 – Кривые тепловых потоков по результатам термических испытаний в инертной среде для «брезента» разной поверхностной плотности

Общий характер кривых теплового потока одинаков для трех исследуемых образцов. Наиболее выраженный пик на кривой теплового потока наблюдается для

«брезента» с поверхностной плотностью 280 г/м^2 , наименее выраженный – для «брезента» с поверхностной плотностью 580 г/м^2 .

Величина тепловых эффектов для исследуемых образцов составила:

«Брезент» 280 г/м^2 – $7526,9 \text{ Дж/г}$;

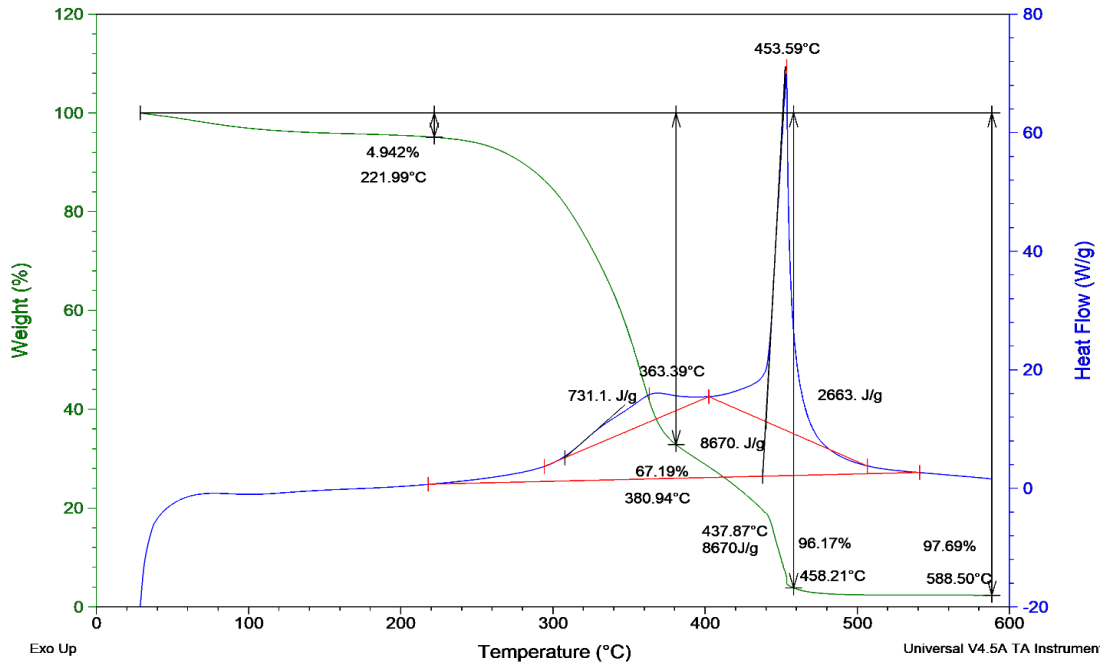
«Брезент» 380 г/м^2 – $4531,2 \text{ Дж/г}$;

«Брезент» 580 г/м^2 – $3068,2 \text{ Дж/г}$.

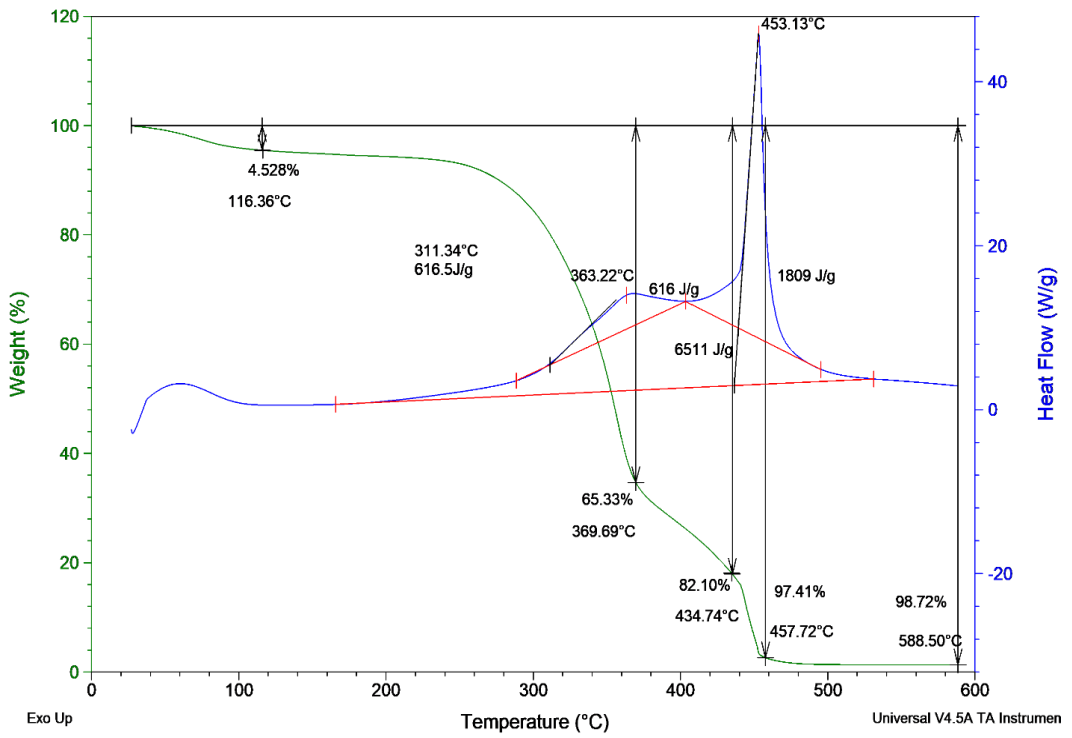
Основными факторами, влияющими на количество тепловых эффектов при деструкции, являются содержание кислорода в материале и выход летучих веществ, то есть термическая стойкость материала, зависящая от элементного состава и молекулярной структуры [154]. Исходя из значений величины тепловых эффектов видно, что для разложения более плотного материала требуется меньшее количество энергии. На кривой теплового потока наблюдается эндоэффект – реакция, сопровождаемая поглощением тепла. Данные эффекты обусловлены удалением влаги гидратации [155]. В связи с этим для ткани «брезент» с большей фактической влажностью (280 г/м^2) наблюдается больший тепловой эффект, чем для брезентов с меньшей влажностью (380 и 580 г/м^2).

С целью имитации термического разложения материалов из природных целлюлозных волокон в реальных условиях высокотемпературного воздействия проведена серия экспериментов в воздушной среде. Результаты термогравиметрических исследований в условиях воздуха представлены на рисунке 3.19.

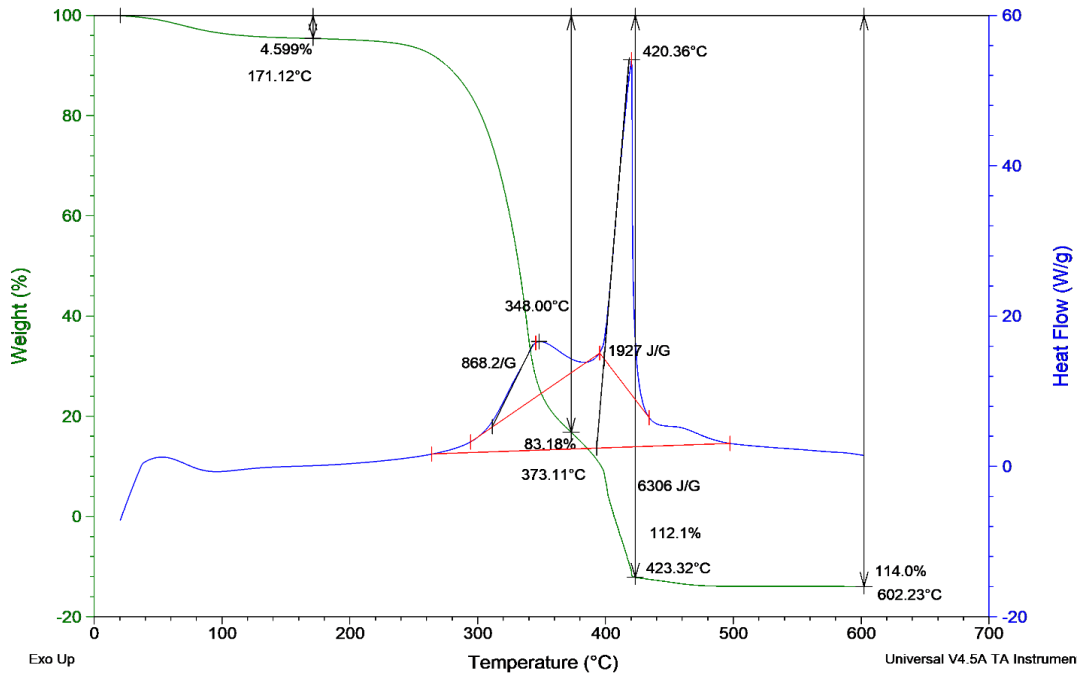
Тепловые эффекты при исследованиях в воздухе имеют схожие закономерности. Фиксация экзотермического эффекта в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика указывает на «взрывной» характер превращения [156]. Наибольший тепловой эффект был отмечен для «брезента» с поверхностной плотностью 280 г/м^2 и составил 8670 Дж/г ; для «брезента» 380 г/м^2 – 6511 Дж/г ; для «брезента» 580 г/м^2 – 6306 Дж/г (рисунок 3.20). Характер поведения в условиях нагрева для исследуемых образцов в инертной среде и воздухе совпадает.



a



b



В

зеленая кривая – термогравиметрическая зависимость, синяя кривая – тепловой поток
 Рисунок 3.19 – Результаты термических испытаний в условиях кислорода для текстильного материала «брезент» с поверхностной плотностью 280 (а), 380 (б), 580 (в) г/м²

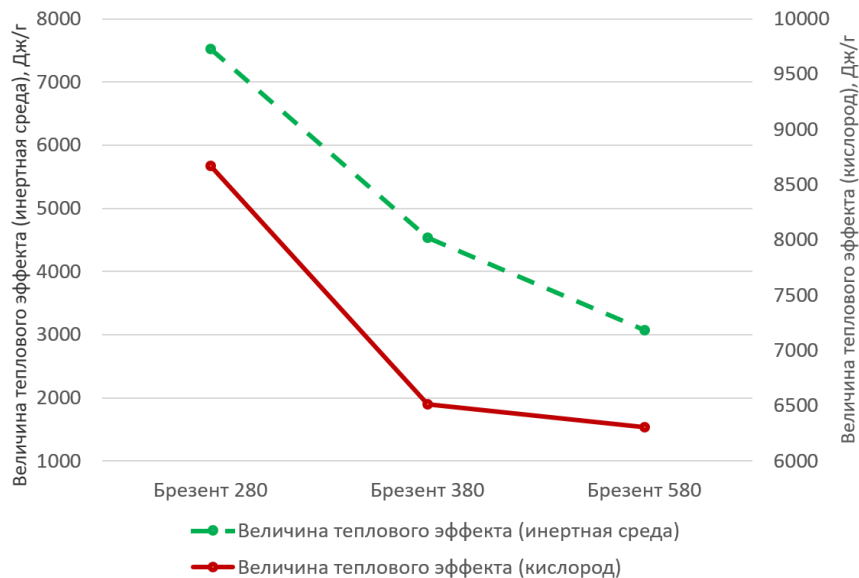


Рисунок 3.20 – Величины тепловых эффектов для ткани «брезент» различной поверхностной плотности при проведении термических испытаний в разных средах

В данном случае протекает термоокислительный процесс, сопровождающийся выделением тепла, полностью или частично компенсирующего затраты на эндотермические реакции разложения [154]. При этом, чем меньше значение поверхностной плотности, тем больше величина выделяющегося тепла. Данный факт можно объяснить тем, что менее плотный материал изначально содержит большее количество кислорода воздуха в межволоконном пространстве, способствующего более интенсивному окислению целлюлозы. Кривая теплового потока аналогично с инертной средой имеет два пика, температуры которых приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Температуры пиков тепловых эффектов для образцов «брезента» различной поверхностной плотности, °С

Поверхностная плотность брезента, г/м ²	Пик 1	Пик 2
280	363,39	453,59
380	363,22	453,13
580	348,00	420,36

Отмечено, что в результате термического анализа можно установить значения величин с высокой точностью, что отражено в разнице показателей для образцов с плотностями 280 и 380 г/м², где отличия между значениями составляют десятые доли градуса. Проценты потери массы для образцов при испытаниях в условиях кислорода представлены на рисунке 3.21.

В отличие от результатов, полученных при проведении испытаний в инертной среде, максимальный процент потери массы отмечается для образца с наибольшей поверхностной плотностью (брезент 580 г/м²). В данном случае, поскольку плотность образца высокая, процесс термоокисления ткани и входящих в ее состав примесей происходит интенсивнее. Величину потери массы 114 % можно обосновать тем, что в процессе термодеструкции образуются продукты разложения целлюлозы, взаимодействующие с кислородом.

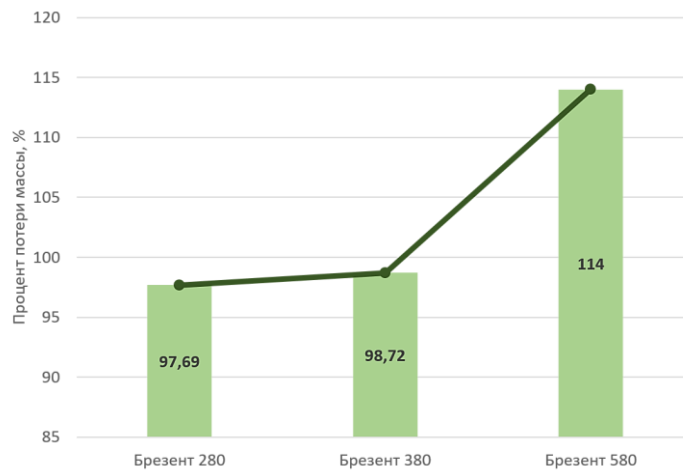


Рисунок 3.21 – Процент потери массы для образцов ткани «брезент» при проведении термических испытаний в условиях воздушной среды

Из представленных данных видно, что закономерности поведения исследуемых текстильных материалов при термических исследованиях в условиях инертной среды и воздуха противоположны для полученных термогравиметрических зависимостей (рисунок 3.16 и 3.21) и схожи для тепловых потоков (рисунок 3.20). Вместе с тем, термические процессы протекают в пределах схожих диапазонов температур, зависимости в условиях одной среды имеют идентичный характер. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что поверхностная плотность влияет на температурные показатели термических процессов при нагреве материала, но не более, чем состав материала. Текстильные материалы, выработанные из одинаковых по природе волокон и отличающиеся только поверхностной плотностью, имеют близкие термические показатели.

Таким образом, термические исследования позволяют получить данные о пожароопасных свойствах необработанных текстильных материалов и их изменении в зависимости от условий проведения испытаний, в частности, среды. Тем не менее, изменение поверхностной плотности ткани одного состава и структуры не изменяет общих зависимостей протекания термических реакций и не оказывает существенного влияния на температурные диапазоны отмечаемых явлений. Следовательно, в дальнейшем отпадает необходимость в проведении

детального термического анализа для текстильных полотен одинакового химического состава, но разной поверхностной плотности.

3.3 Оценка пожароопасных свойств натуральных целлюлозосодержащих текстильных материалов с огнезащитной обработкой

Ассортимент текстильных материалов широко представлен тканями технического назначения, которые применяются для пошива тентов, палаток, защитных экранов, укрывных материалов. Использование готовых изделий на открытых пространствах, в сложных климатических условиях, на пожаровзрывоопасных производствах, в местах с круглосуточным пребыванием людей требует от текстильных материалов повышенных эксплуатационных показателей, в том числе наличия огнезащитной обработки. Поэтому, в рамках представленной работы, проведены исследования для тканей технического назначения. Для проведения испытаний выбран натуральный целлюлозосодержащий текстильный материал «брезент», сфера применения которого предполагает нанесение огнезащитной пропитки.

Анализ пожароопасных свойств тканей с нанесенным огнезащитным составом позволяет сделать вывод о возможности применения ткани в конкретных условиях и эффективности огнезащитной композиции. Закрепленные в нормативных документах методы испытаний не всегда учитывают наличие и способ нанесения огнезащиты, в связи с чем требуется разработка и выбор универсальных методик оценки пожароопасных свойств текстильных материалов.

3.3.1 Оценка устойчивости тканей из натуральных целлюлозных волокон к действию открытого пламени

Исходя из анализа показателей пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов, представленных в нормативных правовых актах и нормативных документах (таблица 3.1, 3.2), для оценки устойчивости тканей к

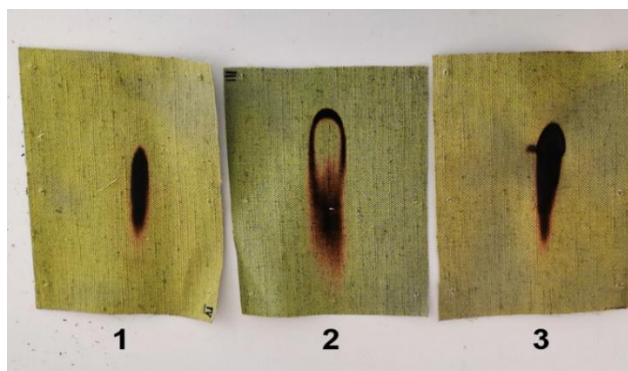
действию открытого пламени в качестве универсального показателя можно выбрать воспламеняемость. Испытания на воспламеняемость проводятся для текстильных материалов в зависимости от функционального назначения, за исключением тканей для специальной защитной одежды, для которой используется параметр «огнестойкость» на основании ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний» [12]. Для тканей иного функционального назначения из льняных волокон, прошедших огнезащитную обработку, огнестойкость определяется в соответствии с ГОСТ 15898-70 «Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости» [116].

Испытания на воспламеняемость и огнестойкость проводились как для образцов без огнезащитной обработки, так и для тканей с нанесенной огнезащитой. В качестве образцов для испытаний был выбран материал «брезент» – ткань технического назначения, которая может применяться в том числе для пошива аксессуаров и оформления интерьеров.

В ходе работы получены данные по воспламеняемости материала «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м^2 , обработанного огнезащитными составами «Пекофлам», «Тезагран» и «Пироватекс». Образцы испытывались в соответствии с ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация» [125]. После проведения первого этапа испытаний при воздействии открытого пламени горелки под углом 90° к исследуемому образцу у ткани без огнезащитной обработки наблюдалось самостоятельное горение в течение 48 секунд, а также прогорание до кромки. Образец без огнезащитной обработки был классифицирован как легковоспламеняемый.

При проведении второго этапа испытаний на воспламеняемость при воздействии открытого пламени горелки под углом 60° к исследуемому образцу в течение 15 секунд ни один из образцов с огнезащитными обработками не показал времени самостоятельного горения, прогорания до кромки, воспламенения

образца, поверхностной вспышки. Длина обугленного участка для первого образца составила 96 мм, для второго – 130 мм, для третьего – 122 мм (рисунок 3.22).



1 – «Пекофлам»; 2 – «Пироватекс»; 3 – «Тезагран»

Рисунок 3.22 – Внешний вид образцов материала «брезент» с нанесенной огнезащитой при испытании на воспламеняемость

Все испытываемые образцы с огнезащитной пропиткой являются трудновоспламеняемыми [157]. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 3.8 [158].

Таблица 3.8 – Результаты испытаний на воспламеняемость ткани «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м², обработанной огнезащитными составами

Обработка	Время самостоятельного горения, с	Прогорание до кромки	Воспламенение	Поверхностная вспышка	Длина обугленного участка, мм
Пекофлам	-	-	-	-	96
Пироватекс	-	-	-	-	130
Тезагран	-	-	-	-	122
без обработки	48	да	-	-	-

Примечание – Знак «-» означает, что испытание проведено, данный параметр для образца не наблюдался.

Аналогичные результаты были получены для ткани «брезент» с поверхностными плотностями 280, 500 и 580 г/м². Необработанные образцы были отнесены к категории «легковоспламеняемые» (ЛВ), образцы с огнезащитой – к категории «трудновоспламеняемые» (ТВ) (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Результаты испытаний на воспламеняемость для образцов ткани «брезент» различной поверхностной плотности и вида обработки

Поверхностная плотность, г/м ²	Обработка	Время самостоятельного горения, с	Прогорание до кромки	Воспламенение	Поверхностная вспышка	Длина обугленного участка, мм	Результат
280	Пекофлам	-	-	-	-	113	ТВ
	Пироватекс	-	-	-	-	144	ТВ
	Тезагран	-	-	-	-	139	ТВ
	без обработки	32	да	-	-	-	ЛВ
500	Пекофлам	-	-	-	-	88	ТВ
	Пироватекс	-	-	-	-	123	ТВ
	Тезагран	-	-	-	-	114	ТВ
	без обработки	45	да	-	-	-	ЛВ
580	Пекофлам	-	-	-	-	82	ТВ
	Пироватекс	-	-	-	-	119	ТВ
	Тезагран	-	-	-	-	107	ТВ
	без обработки	47	да	-	-	-	ЛВ

Примечание – Знак «-» означает, что испытание проведено, данный параметр для образца не наблюдался.

Таким образом, полученные результаты позволяют отнести текстильный материал к какой-либо категории по воспламеняемости в соответствии с нормативными правовыми актами [17], но не позволяют сравнить образцы между собой. На основании экспериментальных данных не представляется возможным определить наиболее эффективный огнезащитный состав, так как для всех поверхностных плотностей образцов ткани «брезент» и рассмотренных огнезащитных составов получен результат «трудновоспламеняемый». Можно лишь предположить, что на основании параметра «длина обугленного участка» наиболее эффективным антипиреном является «Пекофлам», однако это не предусмотрено нормативным документом [125]. В связи с этим требуется проведение дополнительных исследований, результатом которых является получение показателей в сравниваемых величинах.

Испытания на огнестойкость для образцов брезента с нанесенными огнезащитными составами «Пекофлам», «Пироватекс» и «Тезагран» проводились в соответствии с ГОСТ 15898-70 «Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости» [116]. Известны результаты исследований на

огнестойкость текстильного материала «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м² (таблица 3.10) в соответствии с ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний» [158].

Таблица 3.10 – Результаты испытаний на огнестойкость образцов огнезащитной ткани «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м²

Поверхностная плотность брезента, г/м ²	Вид огнезащитной пропитки	Длительность остаточного горения пробы, с	Длительность остаточного тления пробы, с	Длина обугленного участка пробы, мм	Термическая усадка пробы	Результат
380	Пекофлам	-	62	78	незнач.	X
	Пироватекс	-	-	127	незнач.	X
	Тезагран	-	-	76	незнач.	O
Примечание – Знак «-» означает, что испытание проведено, данный параметр для образца не наблюдался.						

Наиболее эффективным огнезащитным составом, в соответствии с полученными результатами по ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы огнестойкости», является «Тезагран», так как только для данного состава при поверхностной плотности «брезента» 380 г/м² был получен результат «огнестойкая». Вместе с тем, исходя из того, что итоговый результат оценки огнестойкости ткани выражается не в численном значении, при получении нескольких результатов «неогнестойкий» не представляется возможным выбрать наиболее эффективный огнезащитный состав. Можно лишь провести сравнение по параметрам «длительность остаточного тления» и «длина обугленного участка пробы», что не предусмотрено нормативным документом [12].

Так как сфера применения «брезента» не ограничена пошивом специальной защитной одежды, испытания проводились по методике, предназначенной для льняных и полульняных тканей с огнезащитной обработкой [116]. Результаты испытаний представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты испытаний на огнестойкость образцов ткани «брезент» различной поверхностной плотности с огнезащитной обработкой

Поверхностная плотность брезента, г/м ²	Вид огнезащитной пропитки	Итоговая оценка огнеупорных свойств образца		Дополнительные испытания Длина обугленного участка пробы, мм
		Длительность остаточного горения пробы, с	Длительность остаточного тления пробы, с	
280	Пекофлам	-	54	81
	Пиловатекс	-	-	129
	Тезагран	-	3	89
380	Пекофлам	-	60	75
	Пиловатекс	-	-	123
	Тезагран	-	-	71
500	Пекофлам	-	34	76
	Пиловатекс	-	-	77
	Тезагран	-	-	71
580	Пекофлам	-	-	72
	Пиловатекс	-	-	73
	Тезагран	-	-	69

Примечание – Знак «-» означает, что испытание проведено, данный параметр для образца не наблюдался.

Данные, представленные в таблице 3.11, схожи с результатами таблицы 3.10, однако в данном случае окончательный результат испытаний на огнестойкость определяют по показателям длительности остаточного горения и тления пробы. При отсутствии остаточного горения и тления оценку проводят по дополнительным испытаниям – фиксируют максимальную высоту обугливаемого участка [116]. Так как все параметры записываются в численных величинах (секунды и миллиметры), полученные результаты можно сравнить между собой и выбрать наиболее эффективный огнезащитный состав.

Таким образом, закрепленные в ГОСТах методики не всегда предполагают получение результатов в численном выражении. Испытания огнезащищенных текстильных материалов на воспламеняемость позволяют определить соответствие нормативным требованиям, но не дают возможность сравнить эффективность нанесенной огнезащиты. Для выбора подходящего антипирена требуется применение дополнительных методов исследования. Испытания на огнестойкость тканей для специальной одежды также не позволяют получить результат в

сравниваемых величинах, в отличие от методики для огнезащищенных льняных и полульняных тканей, закрепленной в нормативных документах.

В процессе проведения исследований на воспламеняемость и огнестойкость применяется лабораторное оборудование и требуются значительные затраты времени. Методы проведения испытаний не учитывают способ нанесения огнезащитного состава и не позволяют получить объективные результаты для поверхностного способа нанесения огнезащиты. В связи с этим для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов и эффективности огнезащитного состава необходимо разрабатывать и применять универсальные методы оценки, позволяющие количественно оценить степень снижения пожарной опасности материала в сравнении с необработанной тканью и сделать вывод о целесообразности применения испытываемого антипирена вне зависимости от способа нанесения.

3.3.2 Термический анализ текстильных материалов с нанесенной огнезащитой

Нанесение огнезащитного состава оказывает существенное влияние на пожароопасные характеристики текстильного материала. Эффективность применяемого состава также может быть оценена с использованием методов термического анализа.

Известно, что нанесение огнезащитных составов «Пироватекс», «Пекофлам» и «Тезагран» позволяет снизить пожарную опасность текстильного материала «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м² [159]. Вместе с тем, ассортимент огнезащитных композиций на рынке постоянно расширяется, что позволяет выбрать доступные и нетоксичные химические препараты с возможностью получения бесцветных водных растворов.

Проведенные ранее термические исследования показали, что на пожароопасные свойства целлюлозосодержащих текстильных материалов поверхностная плотность и толщина ткани не оказывает существенного влияния.

Вместе с тем, результаты определения кислородного индекса для тканей типа «брезент» различной поверхностной плотности говорят о том, что поверхностная плотность материала прямо пропорционально влияет на данный показатель. Тем не менее, при проведении испытаний согласно нормативным документам все образцы текстильного материала «брезент» без огнезащитной обработки были отнесены к категории «легковоспламеняемый». В связи с этим применение огнезащитных составов актуально и для образцов с высокой поверхностной плотностью.

Для оценки эффективности огнезащитных составов выбрана ткань «брезент» с поверхностной плотностью 580 г/м^2 и огнезащитные препараты на основе сульфата аммония с добавлением мочевины и препарата «Нортекс» (производства НПО «Норд», г. Ижевск) в различных пропорциях. В работе использовались следующие составы: I состав – сульфат аммония 350 г/л, мочевина 150 г/л; II состав – сульфат аммония 250 г/л, мочевина 100 г/л, «Нортекс» 150 г/л; III состав – препарат «Нортекс» 150 г/л.

По полученным термогравиметрическим кривым проведена оценка убыли массы образцов в зависимости от изменения температуры. Максимальная температура, при которой образец теряет 70 % массы, наблюдается для образца II. Следовательно, указанный состав обеспечивает максимальную защиту материала от воздействия высоких температур.

В процессе исследования также были получены величины потери массы образцов при температурах, приводящих к полной термодеструкции целлюлозного волокна (рисунок 3.23). Полный процент потери массы при прочих равных условиях для образца, обработанного составом I, составил 81,5 %, для образца с нанесенным составом II – 77,5 %, для образца, пропитанного составом III – 80 %. Таким образом, ткань, обработанная составом на основе сульфата аммония (250 г/л), мочевины (100 г/л) и препарата «Нортекс» (150 г/л), обладает наилучшими огнезащитными характеристиками, то есть проявляет себя как наиболее пожаробезопасная.

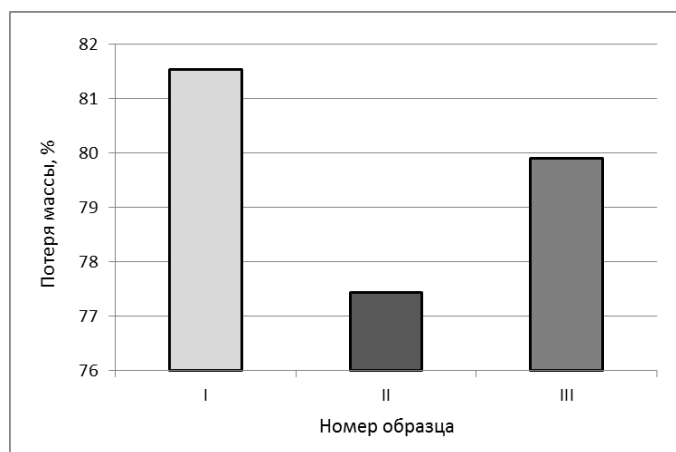


Рисунок 3.23 – Процент потери массы испытываемых образцов в результате термодеструкции

Образцы, обработанные различными составами антипиренов, имеют отличающуюся друг от друга скорость разложения в том или ином температурном диапазоне. В диапазоне 70 – 210 °С, имеющем место на начальной стадии пожара, максимальная потеря массы наблюдается у образца I; в диапазонах 210 – 360 °С и 360 – 475 °С, соответствующих развившемуся пожару [160], максимально теряют массу образцы II и III. На основании рассчитанных показателей, характеризующих эффективность рассмотренных в работе огнезащитных составов, наилучшим является состав II, который может быть рекомендован для обеспечения высоких показателей пожаробезопасности текстильных материалов из природных целлюлозных волокон [161].

3.3.3 Термический анализ разработанных огнезащитных составов для тканей технического назначения

В рамках проводимых исследований были разработаны огнезащитные составы на основе танина для тканей технического назначения, которые, в отличие от составов, приведенных в пп. 3.3.1–3.3.2, наносятся на ткань не объемным, а поверхностным способом. Разработанные составы при определенных условиях обладают способностью вспучиваться и образовывать на поверхности материала

слой кокса, предотвращающий дальнейшее горение полотна [162]. Танин представляет собой природное вещество – коричневый аморфный легкий порошок, обладающий слабым своеобразным запахом. Легко растворяется в воде и ацетоне, на воздухе окисляется, образуя темноокрашенные продукты. Танины содержатся в коре, древесине, листьях плода многих растений – дуба, каштана, акации, ели, чая, какао и других [163].

Для создания вспучивающегося огнезащитного состава (рисунок 3.24) для тканей технического назначения использовалась загущенная композиция на основе танина и щелочи, смешиваемых в процентном соотношении NaOH к танину 1:5.

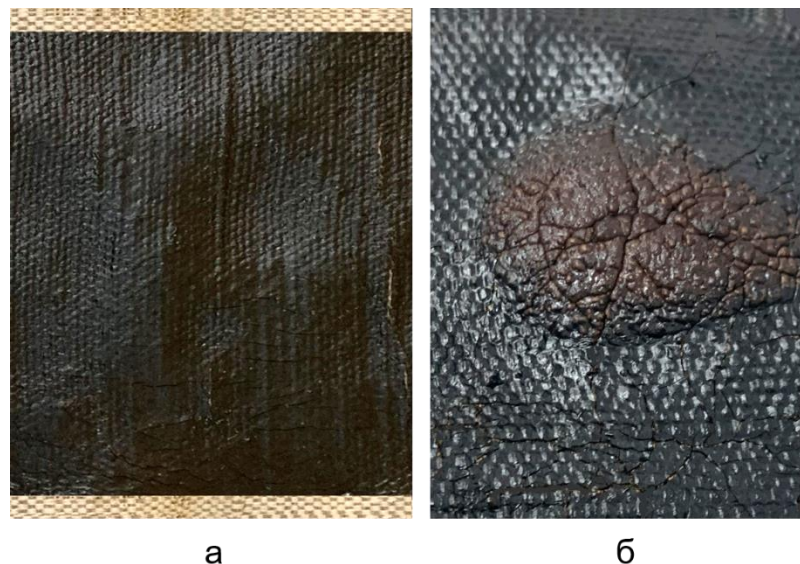


Рисунок 3.24 – Внешний вид нанесенного вспучивающегося состава на основе танина (а) и процесс вспучивания разработанного состава при огневом воздействии (б)

Щелочные составы, содержащие продукты разложения танина, количественно поглощают молекулы кислорода [164], что определяет механизм их действия – прекращение доступа окислителя. Состав наносился на ткань методом печати с одной или с двух сторон. Образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре 40 °С до их полного высыхания.

С целью получения дополнительных водоотталкивающих свойств,

необходимых для тканей технического назначения из целлюлозных волокон, был разработан интумесцентный огнезащитный состав на основе танина, обладающий указанными свойствами. Готовый состав для получения огнестойкого материала с покрытием на основе поливинилхлорида и антипирена содержит 10 масс. ч. ПВХ эмульсионного, 7 масс. ч. 2-этилгексилфталата (диоктилфталата), 1 масс. ч. танина. Состав получают путем смешивания ПВХ-смолы с пластификатором и танином, после чего наносят на текстильное полотно ракельным способом и выдерживают при температуре 145 – 150 °С в течение 4 – 5 минут (рисунок 3.25).

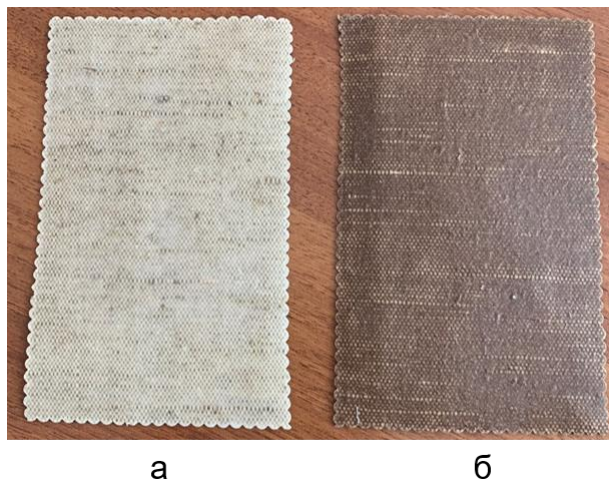


Рисунок 3.25 – Внешний вид образцов текстильного материала «брезент» с нанесенным ПВХ-составом без добавления (а) и с добавлением (б) танина

Общим свойством компонентов вспучивающихся систем является выделение в условиях высоких температур негорючих газов и способность к образованию поли- и олигомерных соединений [165]. Огнезащитный эффект танина основывается на разложении и выделении негорючего газа – двуокиси углерода, который одновременно вспучивает полимерный слой. Наряду с этим, при термическом разложении танина формируется защитный коксовый слой, ограничивающий доступ кислорода к поверхности полотна.

Данные, полученные экспериментальным путем с использованием термического анализа, показывают, что разложение танина начинается при температуре 140 °С, при этом температура размягчения ПВХ-пленки на

поверхности ткани составляет 100 – 110 °С, а ее плавления – 150 – 160 °С [166]. Такой порядок обеспечивает создание вспученного слоя на поверхности текстильного материала, предотвращающего доступ кислорода и дальнейшее горение.

На рисунке 3.26 представлены образцы, полученные при воздействии горячего воздуха в течение 15 минут на поверхность текстильного материала «брезент» с ПВХ-пленкой (1) и разработанным вспучивающимся защитным составом на основе ПВХ и танина (2). В ходе проведенного испытания зафиксированы температуры, при которых начинается и заканчивается вспучивание защитного состава. Визуально можно определить, что при температуре 137 °С в ПВХ-пленке с танином начинают образовываться мелкие пузыри, а при 165 °С происходит вспучивание состава.

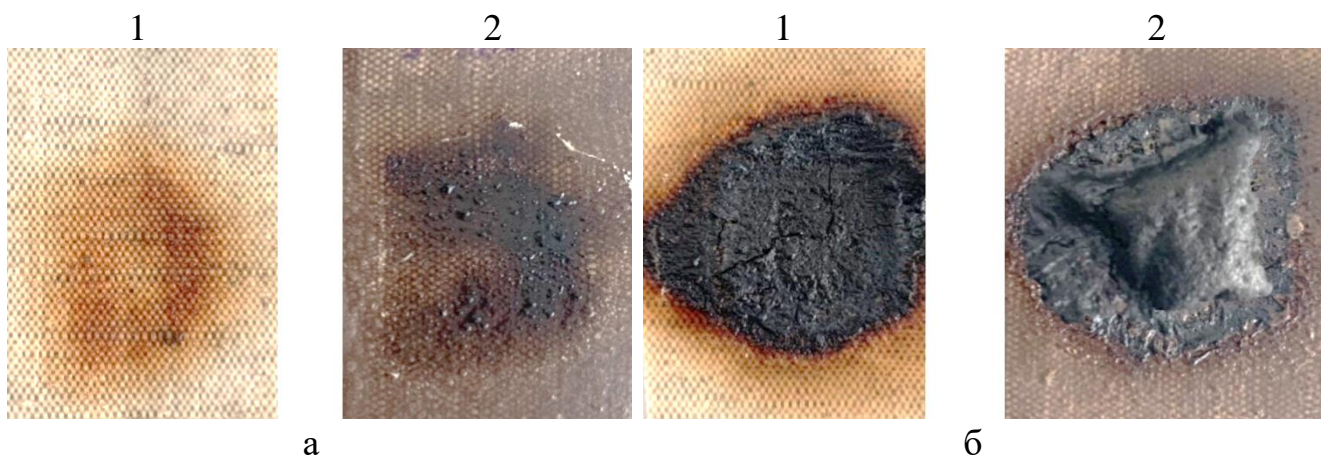


Рисунок 3.26 – Внешний вид образцов с ПВХ-пленкой (1) и с защитным составом на основе ПВХ и танина (2) после воздействия температуры 137 °С (а) и 165 °С (б)

Для оценки эффективности разработанных составов были проведены термические исследования вспучивающегося состава на основе танина и защитного состава на основе ПВХ-композиции с добавлением танина в инертной и воздушной среде.

Для сравнения использовались образцы «брезента», обработанные

огнезащитными составами «Пекофлам» и «Тезагран», которые в настоящее время широко используются для огнезащитной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов. По полученным термогравиметрическим кривым определены температуры, при которых потеря массы испытуемых образцов составила 1, 30, 50, 60 %. Данные представлены на рисунке 3.27.

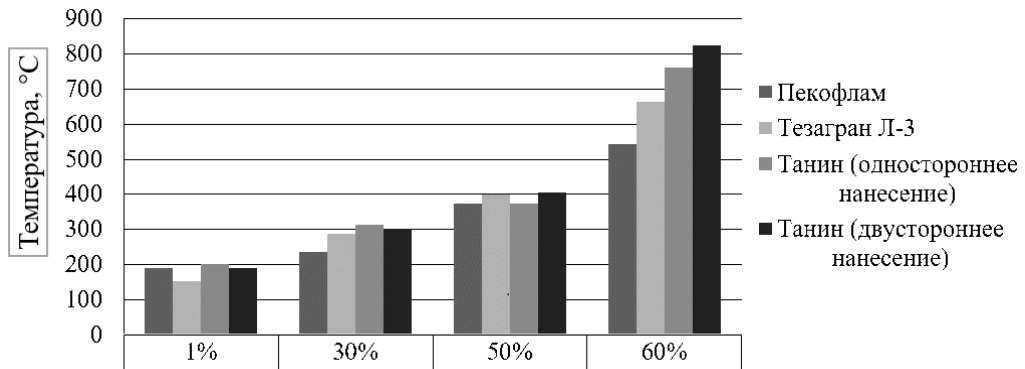


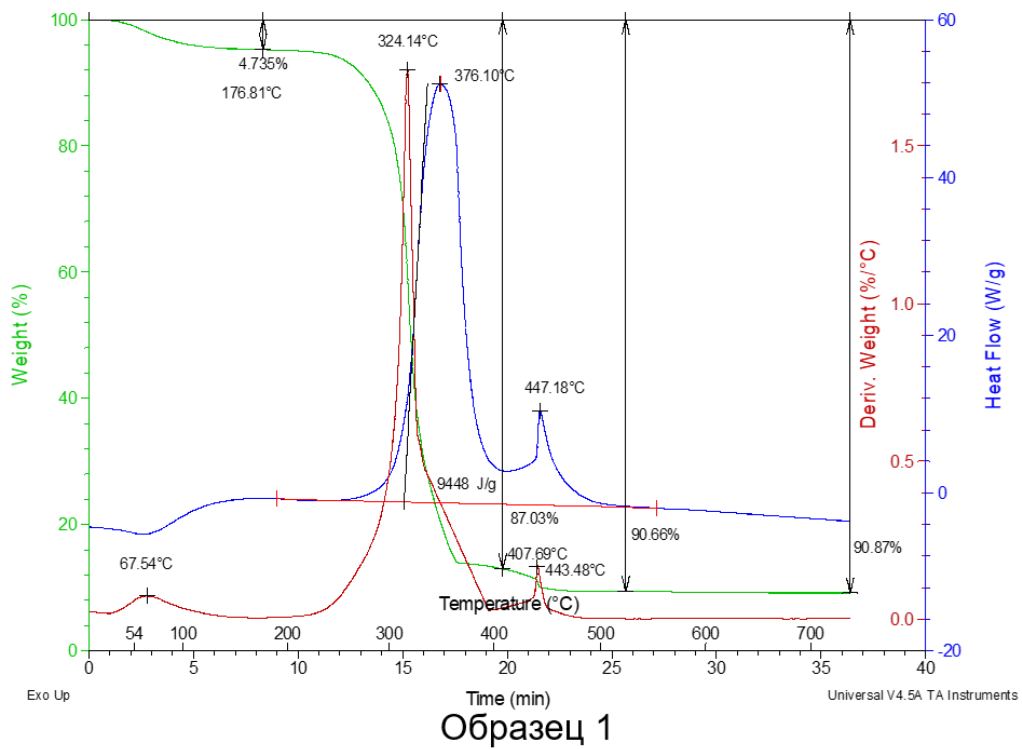
Рисунок 3.27 – Процент потери массы образцами в зависимости от температуры

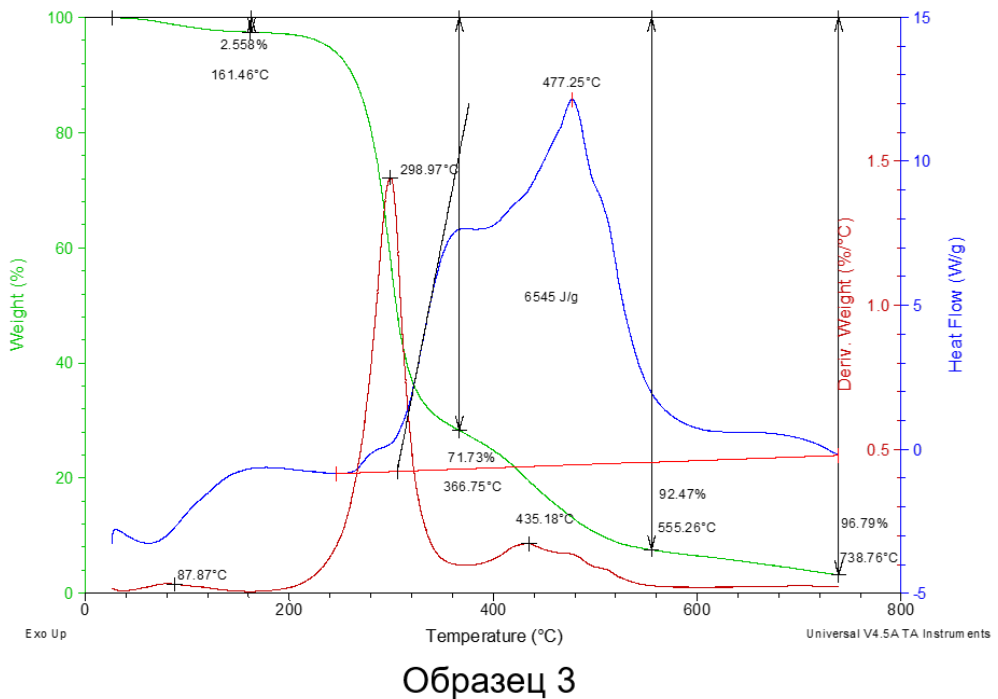
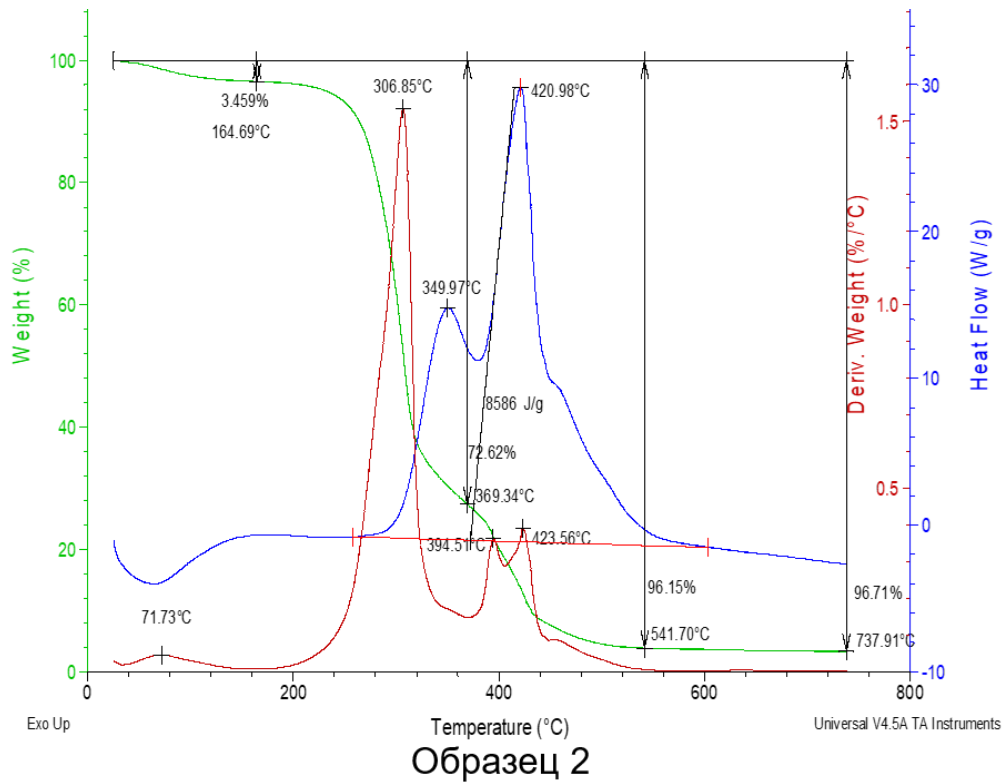
Из результатов, приведенных на рисунке 3.27, видно, что температура термодеструкции ткани, обработанной предлагаемым вспучивающимся огнезащитным составом, выше, чем аналогичный показатель для «Пекофлама» и «Тезаграна». Таким образом, результаты исследования подтверждают огнезащитную эффективность разработанной композиции.

Полученные экспериментальные данные наглядно доказывают, что применение вспучивающихся огнезащитных составов на основе танина позволяет эффективно снижать пожарную опасность текстильных материалов. Нанесение на ткань указанных составов оказывает существенное влияние на величину показателя потери массы образца при тепловом воздействии и приводит к увеличению времени сопротивления текстильного материала источнику зажигания [162, 167]. Вместе с тем, проведенные испытания наглядно показывают возможность оценки пожароопасных свойств текстильных материалов с огнезащитной обработкой, нанесенной как объемным, так и поверхностным способом.

На втором этапе испытаний были проведены исследования для разработанного вспучивающегося огнезащитного состава на основе танина и ПВХ для тканей технического назначения.

Термический анализ был проведен в двух средах: инертный газ (аргон) и воздух. Для испытаний были подготовлены 3 образца: «брезент» с поверхностной плотностью 500 г/м² без обработки (образец 1), «брезент» с нанесенным ПВХ составом (образец 2), «брезент» с нанесенным вспучивающимся огнезащитным составом на основе ПВХ и танина (образец 3). В условиях, имитирующих термоокисление в воздушной среде, наблюдаются различия в полученных кривых дифференциальной термогравиметрии и теплового потока. Результаты исследований представлены на рисунке 3.28.





зеленая кривая – термогравиметрическая зависимость; красная кривая – дифференциальная термогравиметрическая зависимость; синяя кривая – тепловой поток

Рисунок 3.28 – Результаты термических исследований для образцов 1, 2, 3

Из представленных графиков видно, что для образцов с нанесением ПВХ и танина максимальный пик на кривой теплового потока смещается в диапазон

от 420 до 478 °С, в то время, как для необработанного образца температура пика составляет 376,1 °С. Следовательно, наиболее интенсивный процесс разложения для необработанного образца происходит раньше, в то время, как образец с нанесенным огнезащитным составом на основе ПВХ и танина выдерживает более высокие температуры. При этом острый пик на кривой теплового потока, соответствующий «взрывному» характеру термоокислительной реакции, наблюдается для первых двух образцов. Для образца 3 с нанесенным защитным составом на основе ПВХ и танина реакция окисления протекает медленнее.

Результаты термических испытаний разработанного защитного состава показали его эффективность в сравнении с образцом необработанного материала (ткань типа «брезент») и образцом с нанесенным ПВХ-покрытием без добавления танина (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Результаты термических исследований разработанного защитного состава

Данные термического анализа			
Температура °С	Потеря массы масса в %		
	База	Образец с нанесенным составом без добавления танина	Образец с нанесенным составом с добавлением танина
100	3,92	2,36	1,89
200	4,71	3,87	3,21
300	17,03	42,01	48,13
400	86,99	77,48	74,26
500	90,35	94,63	88,99
Данные дифференциального термического анализа			
Параметр	База	Образец с нанесенным составом без добавления танина	Образец с нанесенным составом с добавлением танина
усредненная температура начала термического разложения (°С)	176,81	164,69	161,46
усредненная температура окончания термического разложения (°С)	407,69	541,70	555,26
зольный остаток (%)	9,13	3,29	3,21

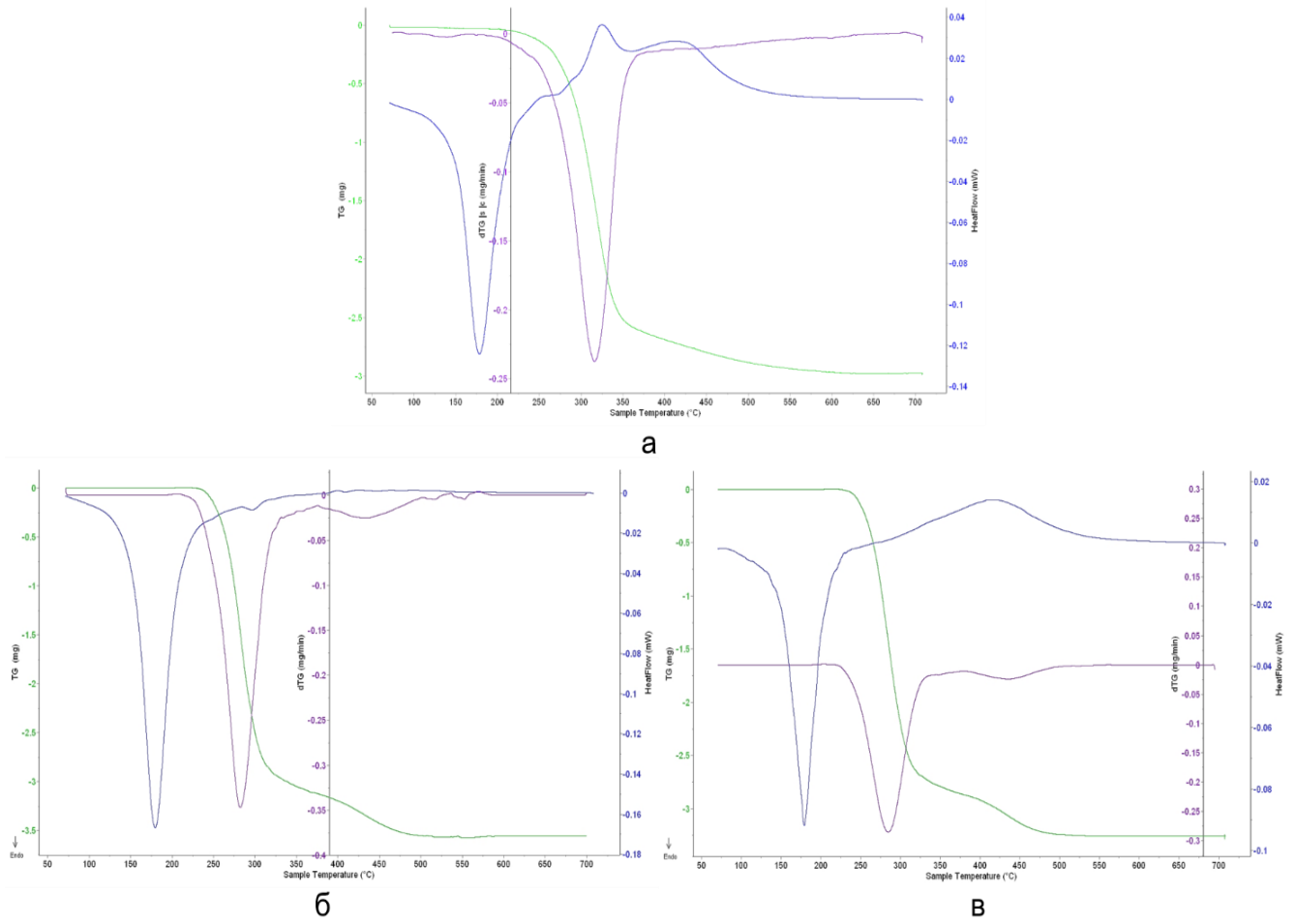
При термическом воздействии на поверхности материала образуется вспученный слой и дальнейшее горение ткани предотвращается, что подтверждает наибольшая температура окончания реакции термического разложения.

Масса коксового остатка образца с нанесенным защитным составом с добавлением танина меньше вследствие образования коксового слоя в процессе вспучивания антипирена. При этом проценты потери массы образца, обработанного разработанным составом с комплексом защитных свойств, в диапазоне температур 100 – 500 °С ниже, чем у образца ткани без обработки и с обработкой ПВХ-композицией.

Действие антипиренов основано, в том числе, на способности поглощать тепло. Численное значение величин тепловых эффектов реакции термоокисления для исследованных образцов свидетельствует о том, что образец 3 (ткань с ПВХ+танин) имеет минимальный показатель теплового эффекта 6545 Дж/г, против 9448 Дж/г для исходного необработанного образца 1 и 8586 Дж/г – для образца 2 (с ПВХ-покрытием).

При проведении испытаний в условиях инертной среды (аргон) были получены термограммы, представленные на рисунке 3.29.

Из полученных результатов видно, что образцы с нанесенным составом на основе ПВХ с добавлением танина начинают и заканчивают разлагаться при более высоких температурах, чем необработанный текстильный материал «брезент». Следовательно, обработанный материал способен выдерживать более высокие температуры при термическом нагреве.



зеленая кривая – термогравиметрическая зависимость; фиолетовая кривая – дифференциальная термогравиметрическая зависимость; синяя кривая – тепловой поток

Рисунок 3.29 – Результаты термических исследований в инертной среде для образца 1 (а), образца 2 (б) и образца 3 (в)

Потерю массы в результате нагрева для обработанных образцов можно разделить на два основных этапа, температурные диапазоны которых представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Этапы разложения испытываемых образцов в инертной среде

Образец	1 этап, °С	2 этап, °С
1	215,45-357,86	
2	225,40-352,87	352,87-523,28
3	217,39-341,07	341,07-519,80

Таким образом, защитный состав на основе ПВХ с добавлением танина

позволяет снизить пожароопасные свойства тканей технического назначения, что находит отражение в поведении испытываемых образцов в условиях нагрева в рамках термического анализа. Наличие дополнительных водоотталкивающих свойств делает возможным нанесение состава на ткани технического назначения, эксплуатируемые на открытом воздухе.

Полученные в результате экспериментальной части данные позволили сделать вывод об эффективности разработанных вспучивающихся огнезащитных составов на основе танина для текстильных материалов технического назначения из целлюлозных волокон. Проведенные исследования показали, что спектр рассматриваемых данных при оценке пожароопасных свойств текстильных материалов с нанесенной огнезащитой может быть расширен за счет использования современных методов анализа. При этом использование методов термического анализа не ограничивается тканями с огнезащитой, нанесенной объемным способом, и распространяется на огнезащитные составы, наносимые поверхностным способом, в том числе ПВХ-композиции с добавлением вспучивающихся агентов.

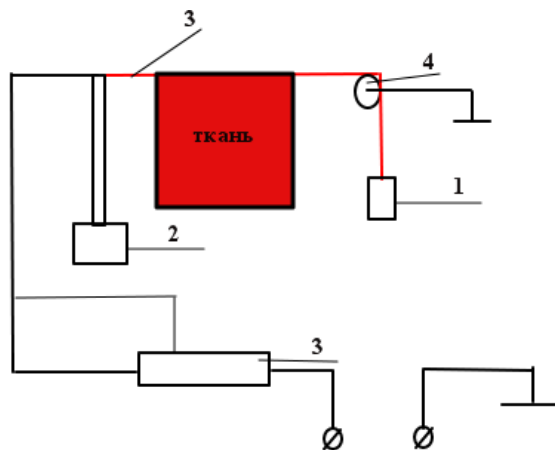
3.4 Разработка и применение методов оценки пожароопасных свойств текстильных материалов

Большинство методик, на основании которых осуществляется оценка пожарной опасности различных материалов, в том числе и текстильных, не предполагает наличие на ткани огнезащитной обработки, не учитывает способ ее нанесения и не позволяет подобрать наиболее эффективный огнезащитный состав. Анализ нормативных документов показал, что испытания тканей с нанесенной огнезащитой проводятся по стандартным методикам наравне с необработанными материалами. В связи с этим возникает необходимость в разработке дополнительных методов оценки пожароопасных свойств огнезащитных текстильных материалов.

В представленной работе предложены три разработанных метода оценки пожароопасных свойств текстильных материалов. Преимущества указанных методов заключаются в получении итоговых результатов испытаний в сравнимых численных величинах; возможности применения для текстильных материалов различного функционального назначения, вида и способа нанесения огнезащитной отделки; отсутствии необходимости применения сложного дорогостоящего оборудования.

Нихромовый тест

Оценка устойчивости огнезащитных свойств тканей к воздействию высоких температур проводится путем размещения образцов текстильных материалов на нихромовой проволоке, температура которой варьируется от 200 до 500 °С за счет пропускаемого электрического тока. Образцы предварительно складываются пополам по основе или утку. Схема установки для проведения нихромового теста представлена на рисунке 3.30.



1 – груз для натяжения нихромовой проволоки; 2 – медь-константановая термопара; 3 – реостат для регулирования температуры разогрева нихромовой проволоки; 4 – скользящий заземленный контакт нихромовой проволоки

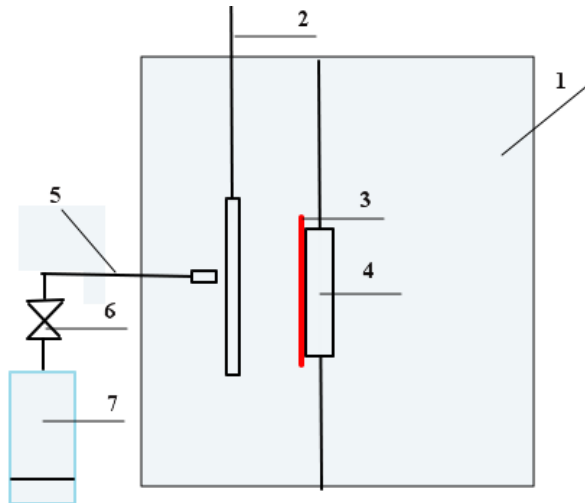
Рисунок 3.30 – Схема установки для нихромового теста

Нихромовый тест позволяет определить время прожигания образца в зависимости от температуры. Чем выше температура и длительность прожигания, тем ниже пожароопасные свойства образца и эффективнее нанесенная огнезащита.

Метод испытания на горение и тление

При проведении испытаний на горение и тление готовый образец текстильного материала размещается на вертикально установленной алюминиевой раме. Пламя газовой горелки находится по оси образца на расстоянии 5 см от нижнего края рамки. Перед началом испытаний между пламенем горелки и образцом устанавливается алюминиевый экран. Отсчет времени начала испытания ведется с момента удаления экрана и введения ткани в пламя на 1 см. Длительность огневого воздействия варьируется от 3 до 30 секунд. Схема установки для проведения испытаний текстильных материалов с нанесенной огнезащитой на прожигание, горение и тление представлена на рисунке 3.31.

При проведении испытаний фиксируется горение и тление, отмечается изменение цвета образца, дымообразование, измеряется площадь прогорания. Наличие горения и тления свидетельствует о высоких пожароопасных свойствах испытываемого образца.



1 – камера (вытяжной шкаф); 2 – экран; 3 – испытываемый образец ткани; 4 – рамка;
5 – горелка; 6 – газовый вентиль; 7 – газовый баллон

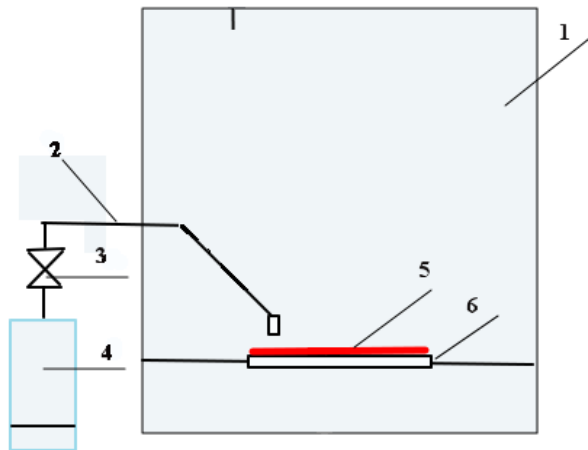
Рисунок 3.31 – Схема установки для испытания образцов ткани на горение и тление

По совокупности указанных параметров делается вывод о пожароопасных свойствах необработанных текстильных материалов и проводится сравнение эффективности тканей с огнезащитой.

Метод оценки устойчивости текстильных материалов к распространению пламени

При оценке устойчивости текстильных материалов к распространению пламени рамка располагается горизонтально, пламя горелки находится по оси в 15 мм от края. Продолжительность огневого воздействия – 15 секунд. При удалении открытого источника зажигания фиксируется наличие самостоятельного горения или тления, замеряются зоны выгорания ткани вдоль и поперек образца. Схема установки для проведения испытаний приведена на рисунке 3.32.

После проведения испытаний фиксируется длина обугленного участка вдоль и перпендикулярно оси образца. На основании данных параметров делается вывод об эффективности применяемого антипирена.



1 – камера (вытяжной шкаф); 2 – горелка; 3 – газовый вентиль; 4 – газовый баллон;
5 – испытываемый образец ткани; 6 – рамка

Рисунок 3.32 – Схема установки для испытания образцов ткани на устойчивость к распространению пламени

Испытания с использованием разработанных методов проводились для тканей технического назначения «авизент» и «брезент», спектр применения которых предполагает наличие огнезащитного покрытия. В качестве исследуемой

огнезащиты выбрано две композиции, содержащие огнезащитные составы по результатам исследований на воспламеняемость и огнестойкость: состав ПТМ-121 представляет собой смесь «Пекофлама NPP», «Тезаграна» и мочевины в пропорции 1:2:1. Оптимизированный состав ПТМ-5123 включает в себя 250 г/кг «Пекофлама NPP», 600 г/кг «Тезаграна» и 150 г/кг мочевины. Исходя из того, что огнезащитный состав «Пироватекс» способен выделять токсичные продукты горения при воздействии открытого пламени, данный антипирен был исключен из дальнейших испытаний. Результаты проведения нихромового теста представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Зависимость времени прожигания ткани (температура нихромовой проволоки 500 °С) от состава использованного антипирена

Антипирен	t, с	
	Авизент	Брезент 380 г/м ²
Без обработки	2,5	2,5
ПТМ - 121	18,5	21
ПТМ - 5123	12	13

Полученные результаты наглядно демонстрируют возможность сравнения пожарной опасности необработанных и обработанных материалов и выбора наиболее эффективного огнезащитного состава на основании времени прожигания ткани [58].

При проведении теста на горение и тление продолжительность воздействия пламени варьировалась от 3 до 30 с. Проведенные испытания показали, что для всех тканей с изнаночной стороны при воздействии открытого пламени наблюдается изменение цвета – потемнение (результат термодеструкции целлюлозы). Для «авизента» изменение цвета фиксировалось через 3,5 – 4 с; для «брезентов» – через 6 – 7 с. При этом наблюдалось различие в размерах сгоревших участков ткани – с увеличением поверхностной плотности образца уменьшалась площадь его прогорания. Для всех испытуемых тканей, прошедших огнезащитную обработку выбранными составами, остаточного горения и тления не наблюдалось. Начиная с

4 – 5 секунды для большей части образцов отмечено слабое дымообразование. Для образцов, обработанных «Тезаграном», дымообразование было наиболее интенсивным.

В качестве заключительного этапа оценивалась устойчивость к распространению пламени испытываемых образцов, обработанных огнезащитными составами «Пекофлам», «Тезагран» и разработанным защитным составом. Результаты представлены в таблице 3.15 [58].

Таблица 3.15 – Оценка образцов тканей на распространение пламени

Огнезащита	Ткань	Длина обугленного участка ткани вдоль оси, мм	Длина обугленного участка ткани перпендикулярно оси, мм
Пекофлам	Авизент	31	23
	Брезент 380 г/м ²	22	12
Тезагран	Авизент	27	22
	Брезент 380 г/м ²	19	10
Защитный состав ПВХ + танин	Брезент 380 г/м ²	обугливание ткани не отмечено	
		длина вспученной поверхности вдоль оси – 27	длина вспученной поверхности перпендикулярно оси – 12

При использовании методов оценки пожарной опасности, утвержденных нормативными документами, было установлено, что проведение испытаний при воздействии пламени горелки под углом к кромке огнезащитного образца некорректно для тканей, нанесение огнезащиты на которые производится поверхностным способом. Испытания образца текстильного материала «брезент», обработанного разработанным защитным составом на основе ПВХ и танина, на горение и тление показали, что начиная с 8 – 9 секунды было отмечено дымообразование, наблюдалось пожелтение образца с изнаночной стороны.

В рамках применения метода испытания на распространение пламени установлено, что длина вспученной поверхности вдоль образца составила 27 мм, поперек образца – 12 мм. Следовательно, разработанные методы могут применяться для оценки пожарной опасности текстильных материалов с

нанесенной на них огнезащитой как объемным, так и поверхностным способами, то есть предложенные методы являются универсальными.

В таблице 3.16 представлены сводные результаты проведенных испытаний для ткани «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м² и огнезащитных составов «Пекофлам» и «Тезагран» [58, 158 – 159].

Таблица 3.16 – Сводные результаты проведенных испытаний для хлопко-льняного «брезента» с поверхностной плотностью 380 г/м²

Огнезащита	Воспламеняемость	Огнестойкость	Разработанные методы оценки					Термический анализ	
			Нихромовый тест, с	Потемнение, с	Дымообразование, с	Распространение пламени, мм		Температура пика кривой ДТГ, °С	Температура потери массы 60 %, °С
						вдоль	поперек		
Пекофлам	ТВ	Х	14	6,5	5	22	12	224,2	543,3
Тезагран	ТВ	О	19	7	5	19	10	288,8	663,4

Таким образом, разработанные методы оценки пожароопасных свойств текстильных материалов позволяют получить предварительные данные для дальнейших лабораторных исследований с применением высокотехнического оборудования. Данные методы могут быть использованы при оценке эффективности нанесенного огнезащитного состава в сравнении с необработанным образцом и другими огнезащитными композициями. Разработанные методы оценки пожароопасных свойств текстильных материалов имеют более широкий спектр применения, чем гостированные методики на воспламеняемость и огнестойкость, так как проведение испытаний не зависит от способа нанесения антипирена на поверхность ткани.

3.5 Комплексная оценка пожароопасных свойств тканей из природных целлюлозных волокон

В рамках проведенного исследования были выявлены основные недостатки методик исследования пожароопасных свойств текстильных материалов, закрепленных в нормативных документах, и отмечены достоинства современных методов, позволяющих получить комплексные результаты в сравнимых величинах. Предложенная схема анализа пожароопасных свойств текстильных материалов представлена на рисунке 3.33.



Рисунок 3.33 – Общая схема предлагаемого исследования пожароопасных свойств текстильных материалов

В результате проделанной научно-исследовательской работы положено начало созданию расширенной базы данных по пожароопасным характеристикам текстильных материалов, пример которой приведен в таблицах 3.17 – 3.20 и пополнение предусматривается в перспективе.

Таблица 3.17 – Результаты оценки пожароопасных свойств текстильных материалов из хлопковых волокон

Без огнезащитной обработки											
Материал	Состав	Поверхностная плотность, г/м ²	Вид отделки	Показатели			Термические исследования				
				Воспламеняемость	Кислородный индекс, %	Прожигаемость, с	Инертная среда (аргон / азот)				
							Начало разложения, °С	Окончание разложения, °С	Температура максимальной скорости деструкции, °С	Величина теплового эффекта, Дж/г	Процент потери массы, %
хлопковое волокно	100% ХВ	-	суровое	-	18,4*	-	250	350	330	2088	76,4
миткаль	100% ХВ	103	суровый	ЛВ	18,0	-	221	357	337	2995	78,5
бязь	100% ХВ	140	суровая	ЛВ	19,5	-	232	357	334	2138	67,4
бязь	100% ХВ	140	отбеленная	ЛВ	19,5	-	265	374	352	2935	78,0
бязь	100% ХВ	140	гладкокраше-ная	ЛВ	19,5	-	263	370	349	2586	76,1
бязь	100% ХВ	140	напечатанная	ЛВ	19,5	-	269	375	356	2393	77,9
авизент	100% ХВ	393	суровый	ЛВ	21,3	2,5	218	353	332	1905	78,7
С нанесенной огнезащитой (результаты оценки с применением разработанных методов)											
Материал	Состав	Поверхностная плотность, г/м ²	Огнезащита	Показатели			Распространение пламени по поверхности				
				Воспламеняемость	Огнестойкость	Прожигаемость, с	Длина обугленного участка вдоль оси, мм	Длина обугленного участка перпендикулярно оси, мм			
авизент	100% ХВ	393	ПТМ-121	ТВ	О	18,5	30	22			
авизент	100% ХВ	393	ПТМ-5123	ТВ	О	12,0	31	22			
авизент	100% ХВ	393	Пекофлам	ТВ	Х	-	31	23			
авизент	100% ХВ	393	Тезагран	ТВ	О	-	27	22			

Примечание – ХВ – хлопковое волокно; ЛВ – легковоспламеняемый; ТВ – трудновоспламеняемый; О – огнестойкий; Х – неогнестойкий; * – справочная величина [30].

Таблица 3.18 – Результаты оценки пожароопасных свойств текстильных материалов из хлопко-льняных волокон

Без отделки и огнезащитной обработки													
Материал	Состав	Поверхностная плотность, г/м ²	Показатели		Термические исследования								
					Инертная среда (аргон)					Кислород			
			Воспламеняемость	Кислородный индекс, %	Начало разложения, °С	Окончание разложения, °С	Температура максимальной скорости деструкции, °С	Величина теплового эффекта, Дж/г	Процент потери массы, %	Начало разложения, °С	Окончание разложения, °С	Величина теплового эффекта, Дж/г	Процент потери массы, %
льняное волокно	100% ЛНВ	-	-	17*	250	375	355	2767	75,5	-	-	-	-
хлопковое волокно	100% ХВ	-	-	18,4*	250	350	330	2088	76,4	-	-	-	-
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	280	ЛВ	20,2	228	368	339	7527	64,5	243	458	8670	97,7
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	ЛВ	21,5	237	371	337	4531	62,4	241	457	6511	98,7
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	580	ЛВ	22,8	240	373	336	3068	61,1	238	423	6306	114,0
С нанесенной огнезащитой (результаты оценки с применением термических исследований)													
Материал	Состав	Поверхностная плотность, г/м ²	Показатели			Термические исследования							
						Инертная среда (гелий)							
			Огнезащита	Воспламеняемость	Огнестойкость	Начало разложения, °С	Окончание разложения, °С	Температура максимальной скорости деструкции, °С	Процент потери массы, %				
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	580	Сульфат аммония+мочевина	ТВ	Х	126	448	416	81,5				
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	580	Сульфат аммония+мочевина+Нортекс	ТВ	О	127	451	289	77,5				
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	580	Нортекс	ТВ	О	125	450	420	80				

Примечание – ЛНВ – льняное волокно; ХВ – хлопковое волокно; ЛВ – легковоспламеняемый; ТВ – трудновоспламеняемый; О – огнестойкий; Х – неогнестойкий;

* – справочная величина [30-31].

Таблица 3.19 – Результаты оценки пожароопасных свойств огнезащищенных текстильных материалов из хлопко-льняных волокон с применением разработанных методов

С нанесенной огнезащитой (результаты оценки с применением разработанных методов)								
Материал	Состав	Поверхностная плотность, г/м ²	Огнезащита	Показатели				
				Воспламеняемость	Огнестойкость	Прожигаемость, с	Распространение пламени по поверхности	
							Длина обугленного участка вдоль оси, мм	Длина обугленного участка перпендикулярно оси, мм
брезент	60% ХВ+40% ЛНВ	330	ПТМ-121	ТВ	О	20	22	12
брезент	60% ХВ+40% ЛНВ	330	ПТМ-5123	ТВ	О	15	21	10
брезент	60% ХВ+40% ЛНВ	330	Пекофлам	ТВ	Х	-	25	12
брезент	60% ХВ+40% ЛНВ	330	Тезагран	ТВ	О	-	21	10
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	ПТМ-121	ТВ	О	21	22	11
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	ПТМ-5123	ТВ	О	13	19	9
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	Пекофлам	ТВ	Х	-	22	12
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	Тезагран	ТВ	О	-	19	10

Примечание – ХВ – хлопковое волокно; ЛНВ – льняное волокно; ТВ – трудновоспламеняемый; О – огнестойкий; Х – неогнестойкий.

Таблица 3.20 – Результаты оценки пожароопасных свойств текстильных материалов из хлопко-льняных волокон, обработанных вспучивающимися защитными составами

Вспучивающийся огнезащитный состав на основе танина													
Материал	Состав	Поверхностная плотность, г/м ²	Огнезащита	Термические исследования									
				Инертная среда (аргон)									
				Начало разложения, °С	Окончание разложения, °С	Величина теплового эффекта, Дж/г	Температура максимальной скорости деструкции, °С		Процент потери массы, %				
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	без огнезащиты	237	371	4531	263		62,4				
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	танин (одностороннее нанесение)	184	522	7597	243	325	60,8				
брезент	55% ХВ+45% ЛНВ	380	танин (двустороннее нанесение)	186	518	8832	243	312	60,4				
Защитный состав с комплексом свойств на основе ПВХ и танина													
Материал	Состав	Поверхностная плотность, г/м ²	Огнезащита	Термические исследования									
				Инертная среда (аргон)					Кислород				
				Начало разложения, °С	Окончание разложения, °С	Температура максимальной скорости деструкции, °С	Величина теплового эффекта, Дж/г	Процент потери массы, %	Начало разложения, °С	Окончание разложения, °С	Температура максимальной скорости деструкции, °С	Величина теплового эффекта, Дж/г	Процент потери массы, %
брезент	45% ХВ+55% ЛНВ	500	без огнезащиты	215	358	315	1472	67,0	177	443	-	9448	90,9
брезент	45% ХВ+55% ЛНВ	500	разработанный водо-огнезащитный состав на основе ПВХ и танина	217	520	285	779	62,6	161	555	299	6545	96,8
Примечание – ХВ – хлопковое волокно; ЛНВ – льняное волокно.													

Выводы по главе 3:

1. Анализ нормативных документов в области оценки пожарной опасности текстильных материалов показал, что существующие методы имеют ряд недостатков: не позволяют получить итоговые результаты в сравнимых величинах, не учитывают наличие и способ нанесения огнезащитной отделки, не содержат методов испытаний для тканей технического назначения, не соотносятся с нормативными правовыми актами в области пожарной безопасности. В связи с этим для исследования пожароопасных свойств текстильных материалов требуется применение дополнительных методов оценки.

2. Кислородный индекс является наглядным показателем горючести различных материалов и широко применяется в иностранных источниках. Установлена прямо пропорциональная зависимость между поверхностной плотностью ткани и величиной кислородного индекса. Вместе с этим, в нормативных и справочных источниках отсутствует классификация текстильных материалов и изделий из них по пожарной опасности в зависимости от величины кислородного индекса.

3. Термические исследования позволяют наиболее полно оценить поведение материала в условиях нагрева до высоких температур. Результаты испытаний целлюлозосодержащих текстильных материалов показали, что на поведение материала при термических испытаниях оказывают влияние поверхностная плотность и толщина материала, но не более, чем его химический состав. Возможность проведения термических исследований для текстильных материалов и порядок оформления полученных результатов закреплены в ГОСТ Р 53293-2009 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа». Полученные данные представлены в приложении 1.

4. В рамках испытаний на воспламеняемость текстильного материала «брезент» различной поверхностной плотности с нанесенными огнезащитными составами все образцы отнесены к категории «трудновоспламеняемый». При этом выбрать наиболее эффективную огнезащиту не представляется возможным.

Испытания огнезащищенных образцов «брезента» на огнестойкость, итоговые результаты которых определяются по длительности остаточного горения (тления) и длине обугленного участка и имеют численные показатели, позволили выбрать в качестве лучшего антипирена «Тезагран».

Термические исследования огнезащитных композиций на основе сульфата аммония, мочевины и препарата «Нортекс» показали наиболее эффективное соотношение указанных компонентов и подтвердили возможность применения методов термического анализа для оценки пожароопасных свойств огнезащищенных текстильных материалов.

5. Проведенные испытания для разработанных вспучивающихся защитных составов для тканей технического назначения на основе танина и ПВХ показали их эффективность.

6. Применение разработанных методов пожароопасных свойств текстильных материалов позволило наглядно оценить разницу таких параметров, как горючесть, прожигаемость и способность распространять пламя по поверхности для обработанных и необработанных текстильных материалов из натуральных волокон, и выбрать наиболее эффективный огнезащитный состав из оцениваемых вне зависимости от способа его нанесения на ткань.

7. Для оценки пожароопасных свойств целлюлозосодержащих тканей предложена структура базы данных, в которой учитываются результаты оценки воспламеняемости и огнестойкости, применения разработанных методов оценки, величина кислородного индекса и полученные в рамках термических исследований параметры, а также предложена общая схема исследования пожароопасных свойств текстильных материалов из целлюлозных волокон. Комплекс указанных характеристик позволяет оценить пожароопасные свойства ткани в условиях термического нагрева и огневого воздействия, а также сделать вывод о необходимости или эффективности применяемой огнезащиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования рассмотрены пожароопасные свойства текстильных материалов из целлюлозных волокон с различными видами отделки и способами нанесения огнезащиты, а также методы их оценки.

Получены следующие результаты:

1. Анализ имеющихся в справочной литературе данных по пожароопасным свойствам ряда текстильных волокон и материалов выявил, что основные характеристики получены не для всех материалов, а имеющиеся показатели не дают полного представления о поведении тканей в условиях пожара. Для комплексного подхода к оценке пожароопасных свойств текстильных материалов и качественного подбора противопожарных мероприятий для объектов защиты требуется изучение дополнительных свойств, влияющих на поведение текстильных материалов различных видов в условиях воздействия открытого пламени и высоких температур.

2. Анализ современных средств и способов снижения пожарной опасности текстильных материалов позволил систематизировать их по следующим группам: объемное нанесение огнезащитных составов; поверхностное нанесение огнезащитных композиций; введение антипирящего компонента на этапе синтеза волокнообразующего полимера. Отмечено, что основными недостатками широко используемых огнезащитных составов являются низкая устойчивость к внешним воздействиям, недостаточный уровень огнезащиты, выделение токсичных продуктов горения. Усилия исследователей сосредоточены на разработке экологически чистых и безопасных для человека огнезащитных композиций, в том числе на основе природных полимеров.

3. В ходе анализа нормативной правовой базы выявлено, что нормативные документы не содержат универсальных методик оценки пожароопасных свойств текстильных материалов, позволяющих сопоставить данные между собой, и не предполагают получение итоговых результатов в численном выражении. Стандартные методы исследования не всегда учитывают

наличие и способ нанесения огнезащиты. Несмотря на деление нормативных документов в соответствии с назначением текстильных материалов, оценить воспламеняемость тканей технического назначения и отнести их к категории «легковоспламеняемый» или «трудновоспламеняемый» не представляется возможным.

4. Кислородный индекс является одним из наиболее показательных методов оценки пожароопасности текстильных материалов без огнезащитной обработки. Экспериментально установлено, что величина кислородного индекса для необработанного огнезащитными составами «брзента» с поверхностной плотностью 580 г/м² составляет 22,8 %; для 500 г/м² – 22,2 %; 380 г/м² – 21,5 %; 280 г/м² – 20,2 %. Таким образом, между величиной кислородного индекса тканей из целлюлозных волокон и их поверхностной плотностью существует прямо пропорциональная зависимость.

Получена математическая зависимость, позволяющая рассчитать величину кислородного индекса для тканей из природных целлюлозных волокон в зависимости от их поверхностной плотности без постановки длительного и трудоемкого эксперимента.

5. Термический анализ позволяет получить данные по поведению материала в условиях нагрева и провести испытания как в инертной среде, так и в среде воздуха, имитирующей реальные условия горения.

Анализ процесса термодеструкции, протекающего в инертной среде с поглощением тепла, показал, что поверхностная плотность и толщина тканей оказывают влияние на термические показатели. С увеличением плотности и толщины образцов уменьшается величина тепловых эффектов реакций: для хлопко-льняных полотен с поверхностной плотностью 280 г/м² данная величина составляет 7527,9 Дж/г; для поверхностной плотности 380 г/м² – 4531,2 Дж/г; для 580 г/м² – 3068,2 Дж/г.

При проведении термических исследований в условиях кислорода процесс термоокислительной деструкции сопровождается выделением тепла. Наибольший тепловой эффект отмечен для хлопко-льняной ткани с поверхностной плотностью

280 г/м² и составил 8670 Дж/г; для поверхностной плотности 380 г/м² – 6511 Дж/г; для 580 г/м² – 6306 Дж/г. Таким образом, величина теплового эффекта реакции обратно пропорциональна поверхностной плотности ткани.

6. Испытания огнезащищенных текстильных материалов на воспламеняемость позволили определить их соответствие нормативным требованиям, но не дали возможность сравнить эффективность нанесенной огнезащиты. Все исследованные образцы ткани «брезент» с различной поверхностной плотностью и нанесенными огнезащитными составами «Пекофлам», «Пироватекс», «Тезагран» были отнесены к категории «трудновоспламеняемый».

Результаты определения огнестойкости для хлопко-льняного «брезента» демонстрируют, что наиболее эффективную огнезащиту обеспечивает «Тезагран». Несмотря на то, что полученные данные выражены в численном значении (длительность остаточного тления, с; длина обугленного участка, мм) и позволяют сравнить образцы между собой, согласно нормативным правовым актам параметр «огнестойкость» для текстильных материалов не применяется.

7. Разработанный вспучивающийся защитный состав на основе ПВХ и танина показал свою эффективность. При температуре 161 °С нанесенный на ткань защитный состав начинает разлагаться и образует на поверхности материала вспученный коксовый слой, предотвращающий дальнейшее горение. Экспериментальные данные показывают, что применение указанного состава позволяет снизить пожарную опасность текстиля за счет увеличения температуры окончания термического разложения полученного материала с 408 °С до 555 °С.

Стандартные методы не позволяют оценить пожарную опасность текстильного материала с огнезащитным покрытием, нанесенным поверхностным способом, в связи с чем разработаны дополнительные методы оценки.

8. Показано, что разработанные методы оценки пожароопасных свойств текстильных материалов позволяют за короткий промежуток времени получить предварительные данные по времени прожигания, способности к горению, тлению

и распространению пламени по поверхности. Установлено, что время прожигания образцов с огнезащитой по сравнению с исходными увеличивается, согласно нихромовому тесту, в 5 – 10 раз; длительность эксперимента составляет не более 30 секунд.

9. Результаты проведенных исследований позволили расширить базу данных по пожароопасным характеристикам целлюлозных текстильных материалов различного волокнистого состава, поверхностной плотности, вида и способа нанесения отделки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение): учеб. пособие для студ. вузов. М.: Форум: ИНФРА-М, 2017. 400 с.
2. Кукин Г.Н., Соловьев А.Н., Кобляков А.И. Текстильное материаловедение (волокна и нити): учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Легпромбытиздат, 1989. 352 с.
3. Техническая экспертиза продукции текстильной и легкой промышленности: учебное пособие / А.Ф. Давыдов [и др.]. М.: Форум, НИЦ ИНФРА-М, 2014. 384 с.
4. Кирюхин С.М., Шустов Ю.С. Текстильное материаловедение. Учебное пособие для вузов. М.: «КолосС», 2011. 360 с.
5. ГОСТ 12.1.033-81. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Термины и определения. М.: Издательство стандартов, 1986. 9 с.
6. Григорьева М.П. Пожаробезопасное применение напольных покрытий в зданиях с планировкой коридорного типа: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Григорьева Маргарита Петровна. М., 2018. 154 с.
7. Пожары и пожарная безопасность в 2020 году: Статистический сборник / под общей редакцией Д.М. Гордиенко. М.: ВНИИПО, 2021. 112 с.
8. Jian-yun Ma. Analysis on the Fire Risk Existing in the Storage of Textile Materials and Textile Goods. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 71, pp. 271–275.
9. Спиридонова В.Г., Ульева С.Н., Циркина О.Г. Применение огнезащитных составов для текстильных материалов с целью снижения пожарной опасности производств легкой промышленности // Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций: сборник статей по материалам Всероссийской научно-практической конференции. Железногорск: ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2019. С. 283–289.

10. Пожарная безопасность. Энциклопедия. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2007. 416 с.
11. ГОСТ 30402-96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость. М.: ГУП ЦПП, 1996. 29 с.
12. ГОСТ 11209-2014. Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний. М.: Стандартиформ, 2015. 16 с.
13. Кокеткин П.П., Кочегура Т.Н., Барышникова В.И. Промышленная технология одежды: справочник. М.: Легкопромбытиздат, 1988. 640 с.
14. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Стандартиформ, 2006. 100 с.
15. Словарь-справочник терминов и определений в области НДТ. М.: ООО «Инэко», 2016. 318 с.
16. Пожарная безопасность и сертификация текстильной продукции [Электронный ресурс]. *Textile Space*, 2016, vol. 3. URL: <https://textile-space.ru/catalog/clothes/pozharnaya-bezopasnost-i-sertifikatsiya-tekstilnoi-produktsii> (дата обращения 10.10.2021).
17. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федер. закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ. М.: Кодекс, 2021. 144 с.
18. Пожарная безопасность: энциклопедия. 6-е изд., испр. и доп. М.: ВНИИПО, 2019. 603 с.
19. Еналеев Р.Ш., Красина И.В., Сабирзянова Р.Н. Пожарная опасность зажигания текстильных материалов [Электронный ресурс] // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 2–1. С. 18–22. URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=36610> (дата обращения 03.05.2020).
20. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. 2-е изд., перераб. и доп. Ч. 1. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. 713 с.

21. Болодьян Г.И. Комплексный подход к созданию пожаробезопасных текстильных материалов и изделий: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Болодьян Галина Ивановна. М., 2003. 166 с.
22. Клубань В.С., Петров А.П., Рябиков В.С. Пожарная безопасность предприятий промышленности и агропромышленного комплекса. М.: Стройиздат, 1987. 477 с.
23. Отделка хлопчатобумажных тканей: справочник / под ред. Б.Н. Мельникова. Иваново: изд-во «Талка», 2003. 484 с.
24. Шульгина Н.Г., Бабкина Н.А. Материаловедение в производстве швейных изделий: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки 29.03.05. Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2017. 128 с.
25. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей: учеб. для вузов. М.: Химия, 1986. 240 с.
26. Демидов В.В. Управление борьбой с пожарами на судне. Одесса: ЦПАП, 1997. 122 с.
27. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. 2-е изд., перераб. и доп. Ч. 2. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. 774 с.
28. Масленников К.Н. Химические волокна: словарь-справочник / под ред. проф. А.А. Конкина. М.: Химия, 1973. 192 с.
29. ГОСТ Р 56561-2015/ISO/TR 11827:2012. Материалы текстильные. Определение состава. Идентификация волокон. М.: Стандартинформ, 2016. 61 с.
30. Терминологический словарь одежды: ок. 2000 слов / под ред. Л.В. Орленко. М.: Легпромбытиздат, 1996. 344 с.
31. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1972. 414 с.
32. McCrum N.G., Buckley C.P., Bucknall C.B. Principles of Polymer Engineering. 2 rev. ed. Oxford: Oxford Academ, 1997. 462 p.

33. Miller B., Goswami B.C., Turner R. The concept and measurement of extinguishability as a flammability criterion. *Textile Research Journal*, 1973, vol. 43, pp. 61–67.
34. Horrocks A.R. Textile flammability research since 1980 – Personal challenges and partial solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98, pp. 2813–2824.
35. Соловьева З.С. Материалы для швейных изделий: учебное пособие. Чебоксары: ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева», 2011. 117 с.
36. Физико-химические основы процесса отделочного производства / Б.Н. Мельников [и др.]. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 280 с.
37. Никольская С.А. Химическая технология текстильных материалов: методические указания к выполнению контрольной работы для студентов заочного факультета специальности 260700 (280300). Иваново: ИГТА, 2008. 44 с.
38. Друскин Л.И. Сжигание газа в промышленных печах и котлах. М.: Гостоптехиздат, 1962. 265 с.
39. Большой энциклопедический словарь / гл. ред. А.М. Прохоров. 2-е изд, перераб. и доп. М.: Норинт, 2004. 1456 с.
40. Цыперович А.С. Ферменты (основы химии и технологии). Киев: «Техніка», 1971. 360 с.
41. Чешкова А.В. Прогресс технологий беления тканей // Директор Иваново. 2015. № 4 (171). С. 60–63.
42. Краткая энциклопедия домашнего хозяйства / отв. секретарь А.Л. Грекулова. 6-е изд., доп. М.: Советская энциклопедия, 1979. 1408 с.
43. Ассортимент применяемых красителей для текстильных материалов / Б.И. Измайлов [и др.] // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 15. С. 180-182.
44. Химическая технология в искусстве текстиля: учебник / под ред. В.В. Сафонова [и др.]. М.: НИЦ ИНФРА-М, 2016. 351 с.

45. Способ крашения хлопчатобумажных материалов: пат. 18.02.2021С1 Рос. Федерация / Матвеев Н.Н., Киселев А.М., Драпалюк М.В.; заявл. 03.08.2020; опубл.: 18.02.2021, Бюл. № 5. 5 с.

46. Способ крашения текстильных материалов: пат. 2383673С2 Рос. Федерация / Колчанова Н.А., Цетлина Е.О., Цетлин Я.С.; заявл. 29.05.2008; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 7. 13 с.

47. Состав для совмещенного способа беления и крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов: пат. 2233924С1 Рос. Федерация / Блиничева И.Б., Владимирцева Е.Л., Лещева О.А. [и др.]; заявл. 26.12.2002; опубл. 10.08.2004. 5 с.

48. Гибридная машина для переводной печати: пат. 2736092С1 Рос. Федерация / Чжун Сун Тэ; заявл. 29.08.2017; опубл. 11.11.2020, Бюл. № 32. 30 с.

49. Шкробышева В.И., Быков Р.А., Щитова Н.П. Современное оборудование для отделки текстильных материалов: учеб. пособие. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2008. 80 с.

50. Md. Ibrahim H. Mondal Antimicrobial Textiles from Natural Resources: The Textile Institute Book Series. Woodhead Publishing, 2021. 674 p.

51. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: учебно-справочное пособие. 7-е изд., с изм. М.: ПожКнига, 2019. 208 с.

52. Способы и средства огнезащиты текстильных материалов. Руководство МЧС России. Введ. 2004-01-21. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2004. 48 с.

53. Способ придания огнезащитных свойств текстильному сырью: пат. 2110631С1 Рос. Федерация / Цагараева Ю.С.; заявл. 28.12.1995; опубл. 10.05.1998. 4 с.

54. Коннолли П. Вигилы. Греция и Рим. Энциклопедия военной истории. М: Эксмо-Пресс, 2001. 320 с.

55. Ярхо В.Я. Бежавший за звездами [Электронный ресурс] // Химия. 2005. № 16 (688). URL: <https://him.1sept.ru/article.php?ID=200501613> (дата обращения 23.04.2020).

56. Зубкова Н.С., Антонов Ю.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 1. С. 96–102.

57. Огнезащитные химические волокна. Выступление проф. Н.С. Зубковой, МГТУ им А.Н. Косыгина, на 2-й международной конференции «Полимерные материалы XXI века», проходившей в рамках 14-й международной выставки «Химия-2007» [Электронный ресурс]. URL: https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=854 (дата обращения 24.05.2022).

58. Применение разработанных экспресс-методик оценки огнезащитных свойств текстильных материалов / В.Г. Спиридонова [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2020. № 1(34). С. 77–84.

59. Егоров В.Н. Отделка хлопчатобумажных тканей: справочник. М.: Легпромбытиздат, 1991. 240 с.

60. Об утверждении СП 2.3.3.2892-11 «Санитарно-гигиенические требования к организации и проведению работ с метанолом»: постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 12 июля 2011 г. №99. URL: <https://base.garant.ru/12190441/> (дата обращения 01.02.2022).

61. Новые высокоэффективные композиционные составы на базе антипиренов Тезагран для совмещенного процесса колорирования и огнезащитной отделки льносодержащих текстильных материалов / Э.А. Коломейцева [и др.] // Высокоэффективные технологии производства и переработки льна: материалы международной научно-практической конференции, Вологда, 5 марта 2002 г. М.: Центральный НИИ комплексной автоматизации легкой промышленности, 2002. С. 144–145.

62. Вопросы придания огнестойкости материалам из целлюлозных и полиамидных волокон с применением отечественных препаратов / А.С. Федоринов [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2020. № 4(37). С. 160–166.

63. Модифицирование поверхности стекла для повышения адгезии пленок меди и никеля, осаждаемых из растворов / А.В. Кобец [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 24–29.

64. Гимадитдинов Р.Н. Современные подходы к способам придания огнезащитных свойств полимерным текстильным материалам // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 17. С. 116–117.

65. Микрюкова О.Н. Разработка и исследование свойств огнезащитных текстильных материалов и пакетов спецодежды: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.01 / Микрюкова Ольга Николаевна. М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2018. 176 с.

66. Спиридонова В.Г., Циркина О.Г. Современные способы придания огнезащитных свойств текстильным материалам // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК-2022): сб. материалов межвузовской (с международным участием) молодежной научно-технической конференции. Иваново: ИВГПУ, 2022. С. 368–370.

67. Огнезащитный состав для тканей специального назначения типа молескин на основе афламмита-сар и диоксида кремния: пат. Рос. Федерация / Сырбу С.А., Салихова А.Х., Федоринов А.С.; заявл. 09.07.2014; опубл. 20.12.2016, Бюл. № 35. 6 с.

68. Абдулин И.А., Валиева З.З., Валеев Н.Х. Разработка огнезащитного состава для текстильных материалов // Вестник КГТУ. 2010. №10. С. 534–537.

69. Facile synthesis of a high efficiency and durability L-citrulline flame retardant for cotton / Yu Chena [et al.]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 16, pp. 1429–1438.

70. Сабирзянова Р.Н., Красина И.В. Современные тенденции в производстве огнестойких текстильных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 5. С. 75–79.

71. Tannin based polyphenolic bio-macromolecules: Creating a new era towards sustainable flame retardancy of polymers / S. Basak [et al.]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, vol. 189, article 109603.

72. Basak S., Wazed Ali S. Fire resistant behaviour of cellulosic textile functionalized with wastage plant bio-molecules: A comparative scientific report. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 114, pp. 169–180.

73. Green and novel approach for enhancing flame retardancy, UV protection and mechanical properties of fabrics utilized in historical textile fabrics conservation / Nour F. Attiaa [et al.]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, vol. 166, article 106822.

74. Montazer Majid, Harifi Tina. *Nanofinishing of Textile Materials: The Textile Institute Book Series*. Woodhead Publishing, 2018. 340 p.

75. Назаров Ю.В., Попова В.В. Инновационный текстиль. Основные виды и области применения // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 10 (52). Ч. 2. С. 172–174.

76. Еремина Т.Ю., Гравит М.В., Дмитриева Ю.Н. Особенности и принципы построения рецептур огнезащитных вспучивающихся композиций на основе эпоксидных смол // Пожаровзрывобезопасность. 2012. №7 (том 21). С. 52–56.

77. Халтуринский Н.А., Крупкин В.Г. О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий // Пожаровзрывобезопасность. 2011. Т. 20. № 10. С. 33–36.

78. Спиридонова В.Г., Циркина О.Г., Никифоров А.Л. Использование вспучивающихся составов для придания огнезащитных свойств текстильным материалам // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК-2020): сб. материалов Национальной молодежной научно-технической конференции. Иваново: ИВГПУ, 2020. С. 632–635.

79. Surface modification of fabrics for improved flash-fire resistance using atmospheric pressure plasma in the presence of a functionalized clay and polysiloxane / A.R. Horrocks [et al.]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, vol. 22 (1), pp. 9–22.

80. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение): учеб. пособие. М.: Форум, ИНФРА-М, 2019. 400 с.

81. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов и полимеров. М.: Химия, 1971. 372 с.

82. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
83. Ким В.С., Шерышев М.А. Оборудование заводов пластмасс. В 2 ч. Часть 2: учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2022. 301 с.
84. Сухарева Л.А., Кипнис Ю.Б. Защитные полимерные покрытия в производстве искусственной кожи. М.: Химия, 1989. 256 с.
85. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учебное пособие для вузов. 2-е изд., исправл. и доп. М.: Химия, 1996. 432 с.
86. Андрианова Г.П. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: в 2-х ч. Часть 1. Физико-химические основы и общие принципы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. М.: Легпромбытиздат, 1990. 304 с.
87. Андрианова Г.П. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: в 2-х ч. Часть 2. Технологические процессы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Легпромбытиздат, 1990. 384 с.
88. Циркина О.Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование повышения эффективности технологий отделки текстиля с использованием поля токов высокой частоты: дис. ... д-ра техн. наук: 05.19.02 / Циркина Ольга Германовна. Иваново: ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2015. 417 с.
89. Методы испытания воспламеняемости материалов / Р.Ш. Еналеев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. Вып. 13. С. 73–78.
90. Еналеев Р.Ш., Чистов Ю.С., Тепляков Э.Ш. Прогнозирование зажигания текстильных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. Вып. 21. С. 71–75.

91. Разработка установки для определения огнезащитных свойств текстильных материалов / В.И. Бесшапошникова [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2012. № 5 (341). С. 19–22.
92. Исследование воспламеняемости текстильных материалов / В.И. Бесшапошникова [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2013. № 5 (347). С. 11–13.
93. Микеев А.К. Противопожарная защита АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1990. 432 с.
94. Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А. Термический анализ. Ч.1: Методы термического анализа. Саранск: изд-во Мордовского университета, 2017. 44 с.
95. Ситникова В.Е., Пономарева А.А., Успенская М.В. Методы термического анализа: практикум. СПб: Университет ИТМО, 2021. 152 с.
96. Хайруллина З.З. Метод термического анализа: методические указания к лабораторной работе. Казань: Казан. нац. иссл. технол. ун-т, 2020. 26 с.
97. Raja Pavan M. V., Andrew R. Barron. Physical Methods in Chemistry and Nano Science. USA, 2019. 1375 p.
98. Кузнечиков О.А. Физико-химические основы оценки состояния объектов недвижимости: учебное пособие. Волгоград: ВолгГАСУ, 2014. 35 с.
99. Спивак Л.В., Симонов Ю.Н., Дышлюк М.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия: новые экспериментальные возможности // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 3. С. 52–57.
100. ГОСТ Р 56755-2015 (ИСО 11357-5:1999). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения. М.: Старндинформ, 2016. 15 с.
101. Скуг Дуглас А., Холлер Ф. Джеймс, Крауч Стэнли Р. Принципы инструментального анализа. 6-е изд. США: Томсон Брукс / Коул, 2007. 1039 с.
102. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1989. 222 с.

103. Самохвалов Е. Вопросы огнезащиты текстильных материалов // Независимый украинский журнал «F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты». 2011. № 4. С. 28–31.

104. Technical bulletin 117. Requirements, Test Procedure and Apparatus for Testing the Flame Retardance of Resilient Filling Materials Used in Upholstered Furniture (State of California department of consumer affairs bureau of home furnishings and thermal insulation, 2000) [Электронный ресурс]. URL: <https://web.archive.org/web/20140611110503/http://www.bhfti.ca.gov/industry/117.pdf> (дата обращения 02.04.2020).

105. ISO 6940:1984 Textile fabrics – Burning behavior – Determination of ease of ignition of vertically oriented specimens [Электронный ресурс]. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/13479.html> (дата обращения 14.04.2020).

106. ISO 6941:1984 Textile fabrics – Measurement of flame spread properties of vertically oriented specimens [Электронный ресурс]. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/13482.html> (дата обращения 14.04.2020).

107. DIN 54331-74 Prüfung von Textilien. Bestimmung des Brennverhaltens Bodenprüfverfahren. [Электронный ресурс]. URL: <https://catalogue.normdocs.ru/?type=card&cid=com.normdocs.din.card.b7200727fc3e67e1b86216b105ea9b0d> (дата обращения 12.03.2020).

108. ISO 12952-2:1998 Textiles – Burning behaviour of bedding items – Part 2: Specific test methods for the ignitability by a smouldering cigarette [Электронный ресурс]. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/22779.html> (дата обращения 14.02.2020).

109. Miller B., Martin J.R., Meiser C.H. Autoignition of multi-component fibre systems. In: Guillet, editor. *Polymer science and technology*, US: Springer, 1973, vol. 3, pp. 93–107.

110. Babrauskas, V. Handbook of ignition. Issaquah WA, USA: Fire Science Publishers, 2003. 1116 p.

111. ISO 6942:2002 Protective clothing – Protection against heat and fire – Method of test: Evaluation of materials and material assemblies when exposed to a source

of radiant heat [Электронный ресурс]. URL: <https://www.iso.org/standard/26327.html> (дата обращения 02.03.2020).

112. ISO 9151:2016 Protective clothing against heat and flame – Determination of heat transmission on exposure to flame [Электронный ресурс]. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/55326.html> (дата обращения 02.03.2020).

113. Новые подходы к оценке пожароопасных свойств текстильных материалов / А.Л. Никифоров [и др.] // Сетевое издание «Пожарная и аварийная безопасность». 2019. № 4(15). С. 11–18 [Электронный ресурс]. URL: <http://pab.edufire37.ru/> (дата обращения 20.02.2020).

114. ГОСТ Р 53264-2019. Техника пожарная. Одежда пожарная специальная защитная. Общие технические требования. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2019. 45 с.

115. Об утверждении перечня национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» и осуществления оценки соответствия: распоряжение Правительства РФ от 10.03.2009 № 304-р [Электронный ресурс]. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/12065754/> (дата обращения 03.05.2022).

116. ГОСТ 15898-70. Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 4 с.

117. ГОСТ Р ISO 6940-2011. Материалы текстильные. Характеристики горения. Метод определения воспламеняемости вертикально ориентированных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 18 с.

118. ГОСТ Р ИСО 6942-2007. Система стандартов безопасности труда. Одежда для защиты от тепла и огня. Методы оценки материалов и пакетов материалов, подвергаемых воздействию источника теплового излучения. М.: Стандартинформ, 2007. 16 с.

119. Комплексная оценка пожарной опасности текстильных и кожевенных материалов: рекомендации / Н.В. Смирнов [и др.]. М.: ВНИИПО, 2014. 28 с.

120. Искусственные кожи и пленочные материалы: справочник / под ред. В.А. Михайлова, Б.Я. Кипниса. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Легпромбытиздат, 1987. 400 с.
121. Справочник по искусственным кожа́м и пленочным материалам / под ред. В.А. Михайлова, Б.Я. Кипниса. М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1982. 341 с.
122. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях / Пер. с англ. Ч. 2. М.: Мир, 1983. 480 с.
123. ГОСТ 6611.4-73. Нити текстильные. Методы определения влажности. М.: Издательство стандартов, 1992. 9 с.
124. ГОСТ 15530-93. Парусины и двунитки. Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 9 с.
125. ГОСТ Р 50810-95. Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация. М.: Издательство стандартов, 1995. 12 с.
126. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. М.: Издательство стандартов, 1976. 14 с.
127. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа. М.: Стандартинформ, 2019. 23 с.
128. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа: методическая разработка. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. 72 с.
129. ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87). Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 7 с.
130. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. М.: Лаборатория химического факультета, МГУ, 2009. 42 с.
131. ГОСТ Р 56724-2015 (ИСО 11357-3:2011). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации. М.: Стандартинформ, 2016. 7 с.

132. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Руководство для начинающих. PerkinElmer, 2010. 18 с.

133. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. 3-е изд. М.: Диалектика, 2007. 911 с.

134. Ермолаев М.Б., Кадамцева Г.Г., Лапшинов С.Б. Эконометрика: учеб. пособие. Иваново: ОМТ МИБИ, 2011. 112 с.

135. Демиденко Е. З. Линейная и нелинейная регрессия. М.: Финансы и статистика, 1981. 304 с.

136. О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2021 году: Государственный доклад. М.: ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России», 2022. 257 с.

137. О внесении изменений в распоряжение Правительства Российской Федерации от 10 марта 2009 г. № 304-р: распоряжение Правительства Российской Федерации от 26 апреля 2022 года №1014-р [Электронный ресурс]. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71309824/> (дата обращения 11.05.2022).

138. Спиридонова В.Г., Циркина О.Г. Анализ методов оценки огнезащитных свойств текстильных материалов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. № 4 (394). С. 75–81.

139. ГОСТ ISO 11612-2020. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от кратковременного воздействия открытого пламени, теплового излучения, конвективной теплоты, выплесков расплавленного металла, контакта с нагретой поверхностью. Технические требования и методы испытаний. М.: Стандартиформ, 2020. 30 с.

140. ГОСТ Р 12.4.200-99. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от тепла и огня. Метод испытаний при ограниченном распространении пламени. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 11 с.

141. ГОСТ Р ИСО 9185-2007. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная. Метод оценки стойкости к выплеску расплавленного металла. М.: Стандартинформ, 2007. 16 с.

142. ГОСТ Р ИСО 11611-2011. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла при сварочных и аналогичных работах. Технические требования. М.: Стандартинформ, 2012. 16 с.

143. Российская энциклопедия по охране труда: в 3т. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Издательство «ЭНАС», 2008. 448 с.

144. Тучкова О.А., Охотникова А.А. Анализ пожароопасных свойств текстильных материалов // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 2. С. 79–82.

145. Использование методов термического анализа для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов из целлюлозных волокон / В.Г. Спиридонова [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2020. № 5 (389). С. 92–97.

146. Применение метода определения кислородного индекса при оценке пожарной опасности целлюлозосодержащих материалов / В.Г. Спиридонова [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 1(42). С. 93–99.

147. Константинова Н.И. Огнезащита текстильных материалов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.26.03 / Константинова Наталия Ивановна. М., 2004. 277 с.

148. Кислородный индекс – Карта знаний [Электронный ресурс]. URL: <https://kartaslov.ru/карта-знаний/Кислородный+индекс> (дата обращения 20.03.2020).

149. Кислородный индекс [Электронный ресурс]. URL: <https://plastinfo.ru/information/glossary/112/1383/> (дата обращения 20.03.2020).

150. Оценка пожароопасных свойств текстильных материалов на основе растительных волокон / В.Г. Спиридонова [и др.] // Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XV Международной научно-практической

конференции, посвященной 30-й годовщине МЧС России. Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2020. С. 128–132.

151. Оценка пожароопасных свойств текстильных материалов из природных целлюлозных волокон / О.Г. Циркина [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2019. № 3 (32). С. 81–88.

152. Шахворостов А.В., Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е. Исследование физико-химических свойств целлюлозных материалов, полученных из недревесного однолетнего растительного сырья // Новости науки Казахстана. Химическая технология. Химическая промышленность. 2017. №3 (133). С.132–140.

153. Спиридонова В.Г., Циркина О.Г., Шабунин С.А. Влияние вида отделки на пожароопасные свойства текстильных материалов из хлопковых волокон // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: материалы IX Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 90-летию образования гражданской обороны. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2022. С. 400–404.

154. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. Л.: Химия, 1976. 256 с.

155. Работы по термодинамике и кинетике химических процессов: сб. ст. / отв. ред. В.С. Шпак. Л. [б. и.], 1974. 201 с.

156. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. Братск: Изд-во БрГУ, 2011. 139 с.

157. Комплексная оценка огнезащитных показателей замедлителей горения / Д.В. Сорокин [и др.] // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов II Международной научно-практической конференции, посвященной Году гражданской обороны России, Иваново, 19 сентября 2018 г. Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2018. С. 161–165.

158. Оценка эффективности применения замедлителей горения для целлюлозных текстильных материалов / Д.В. Сорокин [и др.] // Молодые ученые –

развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК-2018): сборник материалов межвузовской (с международным участием) молодежной научно-технической конференции. Иваново: ИВГПУ, 2018. С. 61–63.

159. Исследование влияния огнезащитной обработки на термическое разложение ткани / Д.В. Сорокин [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2018. № 6(378). С. 101–104.

160. Молчадский И.С. Пожар в помещении. М.: ВНИИПО, 2005. 456 с.

161. Оценка пожароопасных свойств огнезащитных текстильных материалов из натуральных волокон на основе термогравиметрических исследований / В.Г. Спиридонова [и др.] // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2021. Т. 51. № 1. С. 78–81.

162. Оценка влияния вспучивающихся огнезащитных составов на показатели пожарной опасности текстильных материалов / В.Г. Спиридонова [и др.] // Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности: сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума, посвященного 110-летию А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021»). Т. 2. М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2021. С. 217–221.

163. Коноплева М.М. Фармакогнозия: природные биологически активные вещества. Витебск: Витебский государственный медицинский университет, 2013. 234 с.

164. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.

165. Головина Е.В. Методика оценки термостойкости огнезащитных составов интумесцентного типа для объектов нефтегазовой отрасли : дис. ... канд. техн. наук : 05.26.03 / Головина Екатерина Валерьевна. Екатеринбург, 2019. 130 с.

166. Кузнецов Е.В., Прохорова И.П., Файзуллина Д.А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. М.: Химия, 1976. 108 с.

167. Спиридонова В.Г., Циркина О.Г., Никифоров А.Л. Получение текстильных материалов с комплексом защитных свойств и оценка возможности

их применения в нефтегазовой отрасли // Труды 15-й Международной конференции и выставки по освоению ресурсов нефти и газа Российской Арктики и континентального шельфа стран СНГ (RAO / CIS Offshore 2021). 21-24 октября 2021 года, Санкт-Петербург. М.: Издательство Перо, 2021. С. 68-72.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕКСТИЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН В СООТВЕТСТВИИ С
ГОСТ Р 53293-2009 «ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.
МАТЕРИАЛЫ, ВЕЩЕСТВА И СРЕДСТВА ОГНЕЗАЩИТЫ.
ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА»

Результаты термических исследований текстильных материалов из целлюлозных волокон в инертной среде в соответствии с ГОСТ Р 53293-2009 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа» представлены в таблицах П.1.1 – П.1.8.

Таблица П.1.1 – Результаты термических исследований для ткани «брезент» с поверхностной плотностью 280 г/м² (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °С						Коксовый остаток, %, при 700 °С
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	9,3	58,7	62,1	
Температура, °С, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			284,2	301,4	320,4	352,7
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °С / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °С	290-560					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	339 / -0,181					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °С						
$T_{max\ cp}$	180			422		

Таблица П.1.2 – Результаты термических исследований для ткани «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м² (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °С						Коксовый остаток, %, при 700 °С
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	8,5	59,6	62,1	
Температура, °С, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			286,8	303,7	320,4	349,5
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °С / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °С	210-550					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	337 / -0,190					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °С						
$T_{max\ cp}$	182			426		

Таблица П.1.3 – Результаты термических исследований для ткани «брезент» с поверхностной плотностью 580 г/м² (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °С						Коксовый остаток, %, при 700 °С
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	8,2	58,5	61,1	
Температура, °С, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			287,3	304,7	322,5	352,7
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °С / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °С	210-550					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	336 / -0,195					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °С						
$T_{max\ cp}$	181			426		

Таблица П.1.4 – Результаты термических исследований для суровой ткани «бязь» (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °С						Коксовый остаток, %, при 700 °С
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	9,2	61,3	64,3	
Температура, °С, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			288,6	301,6	316,3	341,7
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °С / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °С	210-550					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	334 / -0,38					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °С						
$T_{max\ cp}$	602					

Таблица П.1.5 – Результаты термических исследований для отбеленной ткани «бязь» (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °C						Коксовый остаток, %, при 700 °C
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	0	72,9	74,4	
Температура, °C, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			327,3	334,1	341,7	355,6
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °C / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °C	210-550					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	352 / -0,67					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °C						
$T_{max\ cp}$	352			606		

Таблица П.1.6 – Результаты термических исследований для гладкокрашеной ткани «бязь» (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °C						Коксовый остаток, %, при 700 °C
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	1,0	70,7	71,6	
Температура, °C, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			312,0	321,7	333,1	351,6
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °C / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °C	210-550					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	349 / -0,55					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °C						
$T_{max\ cp}$	347			605		

Таблица П.1.7 – Результаты термических исследований для напечатанной ткани «бязь» (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °C						Коксовый остаток, %, при 700 °C
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	0	72,2	74,7	
Температура, °C, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			323,0	331,4	340,7	358,4
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °C / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °C	210-550					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	356 / -0,57					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °C						
$T_{max\ cp}$	354			601		


Таблица П.1.8 – Результаты термических исследований разработанного защитного состава на основе ПВХ и танина, нанесенного на ткань «брезент» (инертная среда)

Потеря массы Δm , % при температуре, °C						Коксовый остаток, %, при 700 °C
Δm_{cp}	Δm_{100}	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}	
	0	0	43,2	57,2	74,7	
Температура, °C, при потере массы			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}			255,8	265,7	277,2	311,9
Характеристика максимумов ДТГ-пиков в температурном интервале (температура максимума T_{max} , °C / максимальная скорость потери массы A_{max} , %/мин ⁻¹)						
Интервал, °C	210-380					
$T_{max\ cp} / A_{max\ cp}$	285 / -0,285					
Температуры максимумов ДСК-пиков, °C						
$T_{max\ cp}$	180			420		

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Ивановской
пожарно-спасательной академии
ГПС МЧС России по научной работе
полковник внутренней службы

 И.Ю. Шарбанова
« 23 » августа 2022 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
Спиридоновой Вероники Гербертовны

«Исследование пожароопасных свойств текстильных материалов из целлюлозных волокон и совершенствование методов их оценки» в образовательный процесс
Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России

Комиссия в составе начальника учебно-научного комплекса «Государственный надзор», полковника внутренней службы, канд. техн. наук, доцента Самойлова Д.Б., начальника научно-исследовательского отделения учебно-научного комплекса «Государственный надзор», подполковника внутренней службы, канд. хим. наук Бариновой Е.В., начальника кафедры пожарной безопасности объектов защиты (в составе учебно-научного комплекса «Государственный надзор»), подполковника внутренней службы, канд. техн. наук, доцента Комелькова В.А. и начальника кафедры государственного надзора и экспертизы пожаров (в составе учебно-научного комплекса «Государственный надзор»), полковника внутренней службы, канд. пед. наук, доцента Лазарева А.А. составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Спиридоновой Вероники Гербертовны, а именно экспериментально полученные данные по пожароопасным свойствам текстильных материалов из целлюлозных волокон в условиях пламенного горения и термического нагрева, используются при организации и проведении учебных занятий по темам:

т. 6. «Пожарная опасность и обеспечение пожарной безопасности технологических процессов, связанных с выделением горючих пылей и волокон» дисциплины «Пожарная безопасность технологических процессов» (направление подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» профиль «Пожарная безопасность»);

т. 11. «Пожарная безопасность производств, связанных с выделением горючих пылей и волокон» дисциплины «Пожарная профилактика» (специальность 20.02.04 «Пожарная безопасность» квалификация базовой подготовки «Техник»);

т. 2. «Пожарно-технические характеристики строительных материалов, методы их оценки», занятие 2.1 «Классификация веществ и материалов по пожарной опасности» дисциплины «Строительные материалы и конструкции и их поведение при возникновении ЧС» (специальность 40.05.03 «Судебная экспертиза» специализация «Инженерно-техническая экспертиза»);

т. 2. «Пожарно-технические характеристики строительных материалов, методы их оценки», занятие 2.1 «Классификация веществ и материалов по пожарной опасности» дисциплины «Здания, сооружения и их устойчивость при пожаре» (специальность 20.05.01 «Пожарная безопасность» профиль «Пожарная безопасность государства»).

Председатель комиссии:

начальник УНК «Государственный надзор»,
полковник внутренней службы,
кандидат технических наук, доцент



Д.Б. Самойлов

Члены комиссии:

начальник научно-исследовательского отделения
УНК «Государственный надзор»,
подполковник внутренней службы,
кандидат химических наук



Е.В. Баринава

начальник кафедры
пожарной безопасности объектов защиты
(в составе УНК «Государственный надзор»),
подполковник внутренней службы,
кандидат технических наук, доцент



В.А. Комельков

начальник кафедры
государственного надзора и экспертизы пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»),
полковник внутренней службы,
кандидат педагогических наук, доцент



А.А. Лазарев

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Решение о выдаче Патента РФ на изобретение

«Защитный состав для тканей технического назначения»

Авторы: Циркина О.Г., Спиридонова В.Г., Салихова А.Х., Ульева С.Н.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2021 127 367** (13) **A**



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

Состояние делопроизводства: Экспертиза по существу завершена (последнее изменение статуса:
12.05.2022)

(21)(22) Заявка: [2021127367](#), 17.09.2021

Делопроизводство

Исходящая корреспонденция		Входящая корреспонденция	
Решение о выдаче патента	11.05.2022		
Отчет об информационном поиске	11.05.2022		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	18.11.2021	Ходатайство о проведении экспертизы заявки по существу	17.09.2021
Уведомление о положительном результате формальной экспертизы	11.11.2021	Дополнительные материалы	27.10.2021
Запрос формальной экспертизы	06.10.2021		
Уведомление о зачете пошлины	06.10.2021	Платежный документ	17.09.2021
Уведомление о поступлении документов заявки	17.09.2021		
		Ходатайство о выдаче патента	17.09.2021