

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



Колесникова Нина Николаевна

**РАЗРАБОТКА СРЕДСТВ ОГНЕЗАЩИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

2.10.1. Пожарная безопасность

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Циркина Ольга Германовна

Иваново – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ, МЕТОДЫ ЕЕ ОЦЕНКИ И СПОСОБЫ ОГНЕЗАЩИТЫ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	12
1.1 Общая характеристика текстильных материалов и их пожароопасных свойств.....	12
1.2 Теоретические аспекты процесса горения и показатели пожарной опасности текстильных материалов	19
1.3 Термостойкие волокна и специфика их поведения в области высоких температур.....	24
1.4 Способы огнезащиты текстильных материалов.....	27
1.4.1 Способы огнезащиты целлюлозосодержащих текстильных материалов.....	31
1.4.2 Использование интумесцентных составов для огнезащиты текстиля	38
1.5 Состояние нормативной базы и методы оценки пожарной опасности текстильных материалов	42
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	52
2.1 Характеристика текстильных материалов и огнезащитных составов.....	52
2.1.1 Характеристика используемых тканей.....	52
2.1.2 Характеристика огнезащитных составов (растворов) и методика их нанесения на ткань.....	53
2.1.3 Характеристика огнезащитных композиций и методика их поверхностного нанесения на ткани технического назначения.....	57
2.2 Методика испытаний образцов текстильных материалов декоративного назначения на воспламеняемость.....	59
2.3 Методика испытаний образцов тканей специального назначения на огнестойкость.....	63

2.4 Адаптация методики испытаний образцов тканей специального назначения на огнестойкость для двухслойных материалов с пленочным покрытием	66
2.5 Разработка методики определения огнезащитных интумесцентных свойств двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием.....	67
2.6 Методика определения кислородного индекса.....	68
2.7 Методика проведения синхронного термического анализа при исследовании образцов текстильных материалов.....	72
2.8 Исследование образцов текстильных материалов методом термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией.....	73
2.9 Методика определения способности текстильных материалов экранировать тепловое излучение.....	75
2.10 Методика определения формальдегида на ткани.....	76
2.10.1 Определение формальдегида на ткани на этапе термообработки	76
2.10.2 Определение формальдегида на готовой ткани после промывки и сушки.....	77
2.11 Методика исследования морфологии и элементного состава поверхности образцов текстильных материалов.....	79
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	84
3.1 Разработка огнезащитных композиций для пропитки целлюлозосодержащих текстильных материалов, используемых в отделке интерьеров.....	84
3.2 Разработка огнезащитных композиций для пропитки тканей технического назначения и исследование свойств полученных материалов.....	100
3.3 Исследование влияния огнезащитной обработки на теплофизические характеристики текстильных материалов.....	104

3.3.1 Влияние огнезащитной обработки текстильных материалов на их способность экранировать тепловое излучение.....	104
3.3.2 Влияние огнезащитной обработки текстильных материалов на их теплопроводность и тепловое сопротивление	112
3.4 Проблемные вопросы придания целлюлозосодержащим текстильным материалам огнезащитных свойств методом объемного нанесения.....	115
3.5 Исследование влияния наполнителей полимерной композиции на эффективность огнезащиты тканей технического назначения.....	119
3.5.1 Исследование влияния наполнителей ПВХ-покрытия на эффективность огнезащиты ткани «брезент».....	122
3.5.2 Исследование влияния наполнителей ПВХ-покрытия на эффективность огнезащиты ткани «саржа».....	142
3.5.3 Разработка огнезащитного композиционного материала с интумесцентными свойствами для тканей технического назначения.....	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	170
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	173
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	174
ПРИЛОЖЕНИЯ	194

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. На сегодняшний день перед Российской Федерацией стоит ряд задач по обеспечению безопасности государства, одной из которых является пожарная безопасность. Причиной пожаров, приводящих к трагическим последствиям и происходящих в местах массового скопления людей, в жилых помещениях, зачастую являются легковоспламеняемые текстильные материалы и изделия. Согласно статистике, количество пожаров, возникающих в зданиях и помещениях, где используются различные виды текстиля (занавеси, шторы, декоративные элементы интерьера, мягкая мебель, постельные принадлежности, ковровые покрытия), неуклонно возрастает. Ущерб от подобных пожаров также увеличивается, что подчеркивает необходимость использования огнезащищенных материалов. Придание огнезащитных свойств текстильным материалам является сложной и многоаспектной проблемой, поскольку необходимо одновременно выдерживать требования законодательства, учитывать экономический фактор и сохранять функциональные свойства материала с учетом его практического назначения.

Проблема огнезащиты текстильных материалов и изделий важна как для жилых помещений, так и для мест с массовым пребыванием людей, таких как гостиницы, кинотеатры, театры, офисные здания и транспортные средства. Использование огнестойких текстильных материалов помогает минимизировать риск возникновения пожара и способствует повышению общей безопасности населения. В настоящее время придание тканям огнезащитных свойств осуществляется за счет пропитки полотна технологическими растворами, которые зачастую не обеспечивают перманентности отделки или необходимой степени огнезащиты тканого материала. В связи с этим **актуальность** темы исследования заключается в выработке новых подходов к созданию огнезащищенных текстильных материалов за счет изменения рецептур технологических растворов для объемного нанесения на полотно, а также путем получения тканей с огнезащитным пленочным покрытием на основе поливинилхлорида.

Степень разработанности темы. Разработкой огнезащитных составов для текстильных материалов занимаются как отечественные, так и зарубежные ученые. Группа ученых в составе Miller B., Martin J.R. проводит исследование процесса воспламенения тканей. В работах Horrocks A.R. приводятся сравнительные данные по результатам исследования воспламеняемости необработанных и обработанных антипиренами текстильных материалов различного волокнистого состава. Проблеме поиска экологичных антипиренов для тканей посвящены труды Basak S., Chena Y., Attiaa N.F. Вандерсалом Х. были сформулированы первоосновы термолитического синтеза огнезащитных интумесцентных покрытий. В течение последних десятилетий наиболее активно над изучением вспучивающихся систем и возможного механизма их огнезащитного действия работают зарубежные и отечественные исследовательские группы Камино Г., Буорбигота С., Левитес Ф.А., Машляковского Л.Н., Ненахова С.А., Решетникова И.С. Особенности коксообразования при горении полимерных материалов в присутствии антипиренов изучались научными коллективами Халтуринского Н.А., Берлина А.А., Асеевой Р.М. Вопросы огнезащиты текстильных материалов освещены в работах Константиновой Н.И., Болодьян Г.И., Бесшапошниковой В.И., Коломейцевой Э.А., Морыганова А.П., Одинцовой О.И., Владимирцевой Е.Л. Однако разработке интумесцентных огнезащитных составов для текстиля уделяется недостаточное внимание.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является разработка научного подхода к созданию полимерных композиций для огнезащиты текстильных материалов из целлюлозосодержащих волокон.

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

1) провести анализ имеющихся в научной литературе данных по пожарной опасности целлюлозосодержащих и смесовых тканей, методов оценки их пожароопасных свойств и способов огнезащиты;

2) разработать пропиточные огнезащитные составы для целлюлозосодержащих тканей декоративного назначения и проанализировать свойства полученных текстильных материалов;

3) разработать полимерные композиции для поверхностного нанесения на ткани технического назначения, теоретически и экспериментально обосновать выбор наиболее эффективных антипиренов, вводимых в состав пленочного покрытия;

4) адаптировать методику определения огнестойкости текстильного материала применительно к тканям технического назначения с полимерным покрытием;

5) разработать методику определения огнезащитных интумесцентных свойств двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием;

6) исследовать свойства полученных материалов с использованием методов синхронного термического анализа; термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией; изучить теплофизические характеристики тканей, морфологию и элементный состав поверхности образцов;

7) исследовать влияние наполнителей полимерной композиции на эффективность огнезащиты целлюлозосодержащих тканей;

8) на основе проведенных исследований разработать огнезащитную полимерную композицию с интумесцентными свойствами для целлюлозосодержащих тканей технического назначения.

Научная новизна. Впервые получены следующие научные результаты:

– предложен научно обоснованный подход к огнезащите текстильных материалов путем объемного и поверхностного нанесения на них огнезащитных составов;

– теоретически и экспериментально обосновано применение кремнийсодержащих добавок, вводимых в огнезащитные пропиточные растворы при обработке тканей декоративного назначения;

– научно обоснованы механизмы огнезащитного действия наполнителей полимерных композиций на основе поливинилхлорида, наносимых на поверхность тканей технического назначения;

– обоснован механизм вспучивающего действия разработанной интумесцентной ПВХ-композиции, наносимой на поверхность текстильного полотна и обеспечивающей его защиту от воздействия открытого пламени;

– предложена методика определения огнезащитных интумесцентных свойств двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием.

Теоретическая значимость работы заключается в научном подходе к объяснению механизмов действия различных антипиреирующих добавок, вводимых в технологические огнезащитные растворы и полимерные композиции, и в обосновании эффективности защиты целлюлозосодержащих текстильных материалов от огневого воздействия.

В целом новизна и оригинальность предложенных технологических решений, разработанных на основе теоретических представлений и результатов исследований, подтверждается положительными результатами испытаний, проведенных на предприятии ООО «Ивановский меланжевый комбинат», в лаборатории компании ООО «ХимТехник» и получением патента РФ на изобретение № 2836432 «Интумесцентный огнезащитный состав для тканей из целлюлозных волокон».

Практическая значимость работы заключается в разработке огнезащитных пропиточных составов и полимерных композиций на основе поливинилхлорида, наносимых на текстильные материалы.

Полученные огнестойкие материалы с интумесцентными свойствами могут использоваться в качестве укрывных – для защиты узлов технологического оборудования, тентовых – для фургонов грузового транспорта, палаточных материалов и покрытий быстровозводимых каркасно-тентовых конструкций. Предложенная полимерная композиция может также применяться для восстановления поврежденных участков покрытия.

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

Объект исследования – получение огнезащищенных текстильных материалов декоративного и технического назначения.

Предмет исследования – огнезащитные составы для объемного и поверхностного нанесения на целлюлозосодержащие ткани.

Методология и методы исследования. В работе проанализированы и обобщены имеющиеся в научной литературе данные по теме исследования. На основании этого сформулирована цель и поставлены конкретные задачи для ее решения. При выполнении работы использовались современные физические и физико-химические методы исследования и математические методы обработки полученных данных: методики национальных стандартов по определению воспламеняемости и огнестойкости материалов, кислородного индекса, синхронного термического анализа; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией; адаптированная методика оценки огнезащитных свойств тканей с полимерным покрытием и разработанная методика оценки интумесцентных свойств огнезащитных полимерных покрытий текстильных материалов. Обработка результатов измерений проводилась методами математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование необходимости разработки полимерных композиций для поверхностного нанесения на текстильные полотна с целью придания им огнезащитных свойств.
2. Научно обоснованный подход к выбору антипиренирующих добавок, вводимых в полимерную композицию для поверхностного нанесения на ткани технического назначения.
3. Комплексный подход к оценке влияния наполнителей полимерной ПВХ-композиции на термические свойства готовых огнезащитных тканей и химический состав продуктов термоокислительной деструкции двухслойных композиционных материалов.

4. Разработанный интумесцентный огнезащитный состав на основе поливинилхлорида и природного минерала для поверхностного нанесения на ткани из целлюлозных волокон.

5. Разработанная методика определения огнезащитных интумесцентных свойств пленочных покрытий двухслойных текстильных материалов.

Степень достоверности полученных результатов. Исследование проведено с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа на поверенном оборудовании. Достоверность результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании обозначенного комплекса методов исследования, и сопоставимостью полученных в ходе работы данных с результатами, имеющимися в научной литературе.

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

– Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием «Актуальные вопросы естествознания», Иваново, 2022 г.; «Естественные науки и пожаробезопасность: проблемы и перспективы исследований», Иваново, 2024, 2026 гг.

– Национальной (с международным участием) молодежной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию национальной технологической инициативы», Иваново, 2024 г.

– Международных научно-практических конференциях «Пожарная и аварийная безопасность», Иваново, 2022 г.; «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы», Минск, 2024 г.; «Современные пожаробезопасные материалы и технологии», Иваново, 2025 г.; «Текстильная химия: традиции и новации», Иваново, 2025 г.

Личный вклад автора заключается в аналитическом обзоре научных источников по теме исследования, получении, научном анализе, обобщении и интерпретации результатов эксперимента. Экспериментальные исследования, связанные с разработкой огнезащитных составов и изучением свойств полученных

материалов, 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 18 статьях по теме диссертации, среди которых 9 статей в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных действующим перечнем ВАК (в том числе в международной базе данных Scopus – 5 статей). Получен Патент РФ на изобретение «Интумесцентный огнезащитный состав для тканей из целлюлозных волокон» № 2836432 от 14.03.2025 (заявка № 2024108869 от 02.04.2024 г.).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части и обсуждения результатов исследования, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 176 наименований, приложений. Диссертация содержит 206 страниц машинописного текста, в число которых входят 50 рисунков и 26 таблиц.

Область исследования. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.10.1 «Пожарная безопасность», в частности, п. 5 в части, касающейся «исследования проблем повышения устойчивости объектов защиты к воздействию опасных факторов пожаров», и п.10 в части, касающейся «разработки научных основ, моделей и методов, направленных на создание и применение средств огнезащиты».

1 ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ, МЕТОДЫ ЕЕ ОЦЕНКИ И СПОСОБЫ ОГНЕЗАЩИТЫ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Общая характеристика текстильных материалов и их пожароопасных свойств

В настоящее время ткани и изделия, вырабатываемые из природных целлюлозных волокон – хлопка и льна, остаются очень востребованными на рынке в силу своих уникальных физико-механических и физико-химических свойств. Высокие прочностные характеристики в сочетании с хорошей гигроскопичностью обуславливают широкую область применения хлопчатобумажных и льняных тканей как в быту, так и на производстве. В дополнение к налаженному выпуску материалов из природных волокон одним из значительных достижений последнего столетия стал промышленный синтез волокнообразующих полимеров из низкомолекулярных веществ (мономеров). Эти новые вещества, называемые синтетическими полимерами, отличаются от натуральных материалов, таких как хлопок, лён и шерсть. Благодаря развитию химической науки стало возможным создание широкого спектра волокон с различными характеристиками за счет многообразия мономеров и высокомолекулярных соединений, получаемых из сырья нефтехимии и природного газа. Среди крупнотоннажных искусственных волокон выделяют вискозу, медно-аммиачные, ацетатные и триацетатные волокна, тогда как к синтетическим принадлежат полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные, полиолефиновые, полиуретановые и поливинилспиртовые волокна. Химия волокон открывает широкие перспективы для улучшения их качества путём разработки новых видов полимеров и модификации уже известных.

Химические волокна обладают рядом полезных характеристик, схожих с характеристиками природных материалов, однако часто дополняют и даже превосходят их по ряду показателей, позволяя создавать высококачественные изделия путем смешивания двух типов волокон. Среди ключевых преимуществ химических волокон перед натуральными следует отметить высокую степень

однородности по таким параметрам, как толщина, длина нитей и другие показатели. Основные характеристики химических волокон включают высокую прочность, эластичность, способность выдерживать повторяющиеся деформации и трение, устойчивость к образованию складок, влагоёмкость, антистатические свойства, стабильность размеров и химическую стойкость.

Применение химических волокон весьма обширно и охватывает производство бытовых и технических тканей, изготовление чистовых и смесовых полотен, выпуск нетканых материалов, ковров, упаковочных и мебельных тканей, защитных костюмов, штор и тюля.

На сегодняшний день отечественное производство полиэфирных волокон обеспечивает только треть внутреннего спроса. В среднем ежегодное потребление этих волокон в России достигает 300–320 тыс. тонн, причем около 60–65% потребностей покрывается за счет импорта. Основными поставщиками остаются Беларусь, Китай, Индия, Узбекистан и Иран. Однако в последние годы Россия стремится снизить зависимость от импорта, развивая собственное производство [1].

Крупнейший производитель на российском рынке – ООО «Шахтинский полиэфирный завод» (ШПЗ) с проектной мощностью 73 тыс. тонн в год. Другие значимые участники рынка включают АО «Комитекс», ГК «Востокхимволокно», АО «Вторком» и ООО «РБ Групп», суммарно обеспечивающие объемы порядка 30–50 тыс. тонн. Темпы прироста потребления полиэфирных волокон составляют около 2% в год, что обусловлено его широким использованием в смеси с натуральными волокнами (например, хлопком), обеспечивая сочетание прочности и комфортности готового материала.

Развитие отечественной индустрии синтетических волокон требует комплексного подхода, направленного на снижение зависимости от зарубежных поставщиков и повышение конкурентоспособности российских товаров [2].

Хотя текстильные материалы имеют большое значение в повседневной жизни и применяются повсеместно, их использование ограничено из-за повышенной пожарной опасности. Согласно статистике, количество пожаров, возникающих в зданиях и помещениях, где используются текстильные изделия, выработанные из

натуральных и синтетических волокон (шторы, драпери, декоративные элементы интерьера, мягкая мебель, постельные принадлежности и ковровые покрытия), неуклонно возрастает. Ущерб от таких возгораний также увеличивается, что подчеркивает необходимость использования материалов с пониженными показателями горючести [3].

Эта проблема становится актуальной не только для жилых помещений, но и для общественных мест, таких как гостиницы, кинотеатры, театры, офисные здания и транспортные средства. Использование огнестойких текстильных материалов помогает минимизировать риск возникновения пожара и способствует повышению общей безопасности населения.

Огнестойкие текстильные материалы изготавливаются путем введения в состав волокнообразующих полимеров специальных добавок, снижающих воспламеняемость и скорость распространения пламени, или путем пропитки текстильных материалов составами, содержащими замедлители горения. Например, использование антипиренов позволяет создать барьер для быстрого распространения огня, замедлить процесс горения и уменьшить выделение токсичных газов. Применение таких материалов повышает безопасность зданий и сооружений, снижает риски для здоровья и жизни людей.

Кроме того, внедрение современных технологий и строгих стандартов контроля качества способствует снижению риска возгорания текстильных изделий. Важно учитывать особенности конструкции помещения и выбирать соответствующие текстильные материалы, учитывая требования противопожарной безопасности. Правильный выбор текстильных материалов и соблюдение норм пожарной безопасности помогают предотвратить пожары и минимизировать ущерб в случае их возникновения [3].

По большей части текстильные материалы представляют собой органические полимеры, которые разлагаются при температуре выше 300 °C 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.

Основные характеристики пожарной опасности текстильных материалов представлены на схеме (рисунок 1.1) [4].

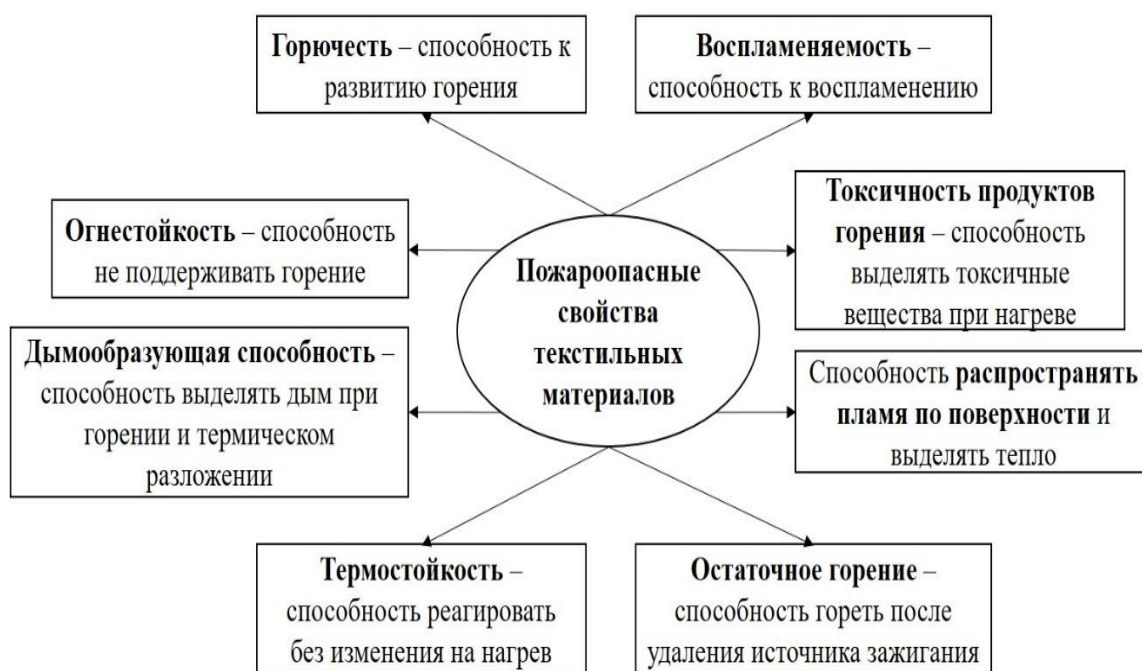


Рисунок 1.1 – Характеристики пожарной опасности текстильных материалов [4]

Указанные характеристики можно разделить на три группы (рисунок 1.2).

1. Показатели пожарной опасности в соответствии со статьей 13 Федерального закона от 22.07.2008 № 123–ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»: горючесть, воспламеняемость, распространение пламени по поверхности, дымообразующая способность, токсичность продуктов горения.

2. Пожароопасные свойства в соответствии со справочной литературой и межгосударственными стандартами: огнестойкость, термостойкость, остаточное горение.

3. Температурные параметры: температура воспламенения, температура самовоспламенения, температура тления.



Рисунок 1.2 – Пожароопасные свойства текстильных материалов [5–13].

В местах с массовым пребыванием людей, таких как, например, здания учебно-воспитательного назначения, здравоохранения и социального обслуживания населения, для временного пребывания (проживания) людей, жилого назначения пожары начинаются чаще всего с помещений, которые оснащены изделиями из текстильных материалов. В качестве примера приведем статистические данные по пожарам в зданиях жилого назначения за 2020–2024 годы (таблица 1.1) [3].

Таблица 1.1 – Статистическая информация о пожарах в зданиях жилого назначения за 2020–2024 годы

Характеристика	2020	2021	2022	2023	2024
Количество пожаров, ед. /% от общего количества пожаров	116421 / 26,50	116293 / 29,76	112694 / 31,97	110484 / 30,61	108491 / 31,23
Прямой материальный ущерб, тыс. руб. / % от общего ущерба	4451376 / 21,32	4836097 / 29,76	5735130 / 30,67	6195498 / 27,93	6585763 / 33,38
Погибло, чел. / % от общего количества погибших	7359 / 88,56	7624 / 90,00	6976 / 90,06	7100 / 90,82	6924 / 91,41

Анализ таблицы 1.1 показывает, что количество пожаров в зданиях жилого назначения, как и прямой материальный ущерб от них, составляют примерно треть от общего количества пожаров и общего материального ущерба. Тогда как на человеческие жертвы приходится 89–91 % от общего количества погибших на пожарах людей. Следует отметить, что за 5 лет наблюдается тенденция роста % от общего количества погибших.

Чаще всего люди гибнут на ранних стадиях пожара, задолго до прибытия пожарных, главным образом из-за удушья и интоксикации продуктами горения. Научные исследования демонстрируют, что, например, при возгорании матрасов, диванов или обивки кресел от тлеющего окурка сигарет, человек, находящийся в состоянии сна, умирает уже спустя 5–6 минут после начала горения. Подобные происшествия особенно угрожающи в гостиницах, медицинских учреждениях, домах престарелых, дошкольных заведениях и иных сооружениях, предназначенных для проживания или временного нахождения большого числа людей.

Важной характеристикой пожарной опасности является токсичность при горении текстильных волокон, как натуральных, так и синтетических. В таблице 1.2 приведен состав продуктов сгорания некоторых волокон [14, 15].

Таблица 1.2 – Состав токсичных продуктов горения волокон

Волокно	Температура пиролиза, градусов Цельсия					
	400			600		
	CO	HCN	HCl	CO	HCN	HCl
Хлопковое	0,2	-	-	22,0	-	-
Вискозное	0,2	-	-	21,0	-	-
Шерстяное	-	-	-	15,0	1,0	-
ПЭ	-	-	-	15,0	-	-
Полиамид - 6,6	-	-	-	13,0	1,2	-
Акриловое	-	0,5	-	7,0	2,6	-
Модакриловое	-	1,5	-	7,0	1,5	5,0
Хлорвиниловое	-	-	-	5,0	-	43,0
Полиамидное	-	-	-	3,0	-	-
Ароматическое полиамидное	-	-	-	2,0	-	-

Приведённые данные свидетельствуют о том, что обычные текстильные волокна, будь то натуральные или синтетические, за исключением специально разработанных термостойких разновидностей, при нагревании до температур 500–1000 °С характеризуются высокой интенсивностью выделения горючих газов. Этот процесс сопровождается быстрым уменьшением концентрации кислорода в окружающей среде и насыщением воздуха токсичными соединениями, такими как монооксид углерода (CO), циановодород (HCN) и хлороводород (HCl). Подобная динамика газовых потоков создаёт серьёзные препятствия для быстрой и безопасной эвакуации людей при пожаре.

Проблема снижения пожарной опасности текстильных материалов, моделирования их поведения в экстремальных условиях и объективной оценки пожарно-технических характеристик остаётся актуальной и крайне важной задачей, решение которой требует системного подхода.

1.2 Теоретические аспекты процесса горения и показатели пожарной опасности текстильных материалов

Процесс горения полимерных материалов, включая текстильные, характеризуется сложной совокупностью взаимосвязанных физических и химических реакций. Авторы научных публикаций [14, 15] предлагают разнообразные механизмы объяснения этого процесса, но большинство моделей сходится в единой схеме: при воздействии высоких температур на поверхность и внутренние слои полимера инициируются реакции термического и термоокислительного распада.

Особенности процесса горения определяются скоростью химической деструкции (пиролиза), структурой молекул полимера, а также его тепловыми и физическими свойствами. Ключевыми факторами, оказывающими влияние на поведение полимеров при воспламенении, являются способность к самостоятельному возгоранию, скорость распространения огня, интенсивность выделения дыма и вредных газообразных продуктов, а также специфика последующих разрушений материала.

По мнению исследователей [14, 15], процесс горения зависит от химического состава, макростроения и микроструктуры волокна-полимера, физических свойств самого материала (таких как плотность и толщина ткани). Особенности поведения материала при горении варьируются в зависимости от окружающих условий.

Основное воздействие на пожароопасные характеристики текстильных изделий оказывают состав и структура материала, так как механизмы тепловой дегградации различаются у разных видов полимеров.

Полимеры подразделяются на три класса по механизму термического распада. К первой группе относятся полностью деструктирующие полимеры, характеризующиеся разрушением главной химической цепи при нагревании. Частично деструктирующие полимеры теряют боковые фрагменты, одновременно выделяя газообразные продукты и оставляя коксовый остаток. Сшитые полимеры отличаются минимизацией образования газообразных

продуктов и высоким содержанием коксового остатка при термическом разложении.

Определяют склонность полимеров к возгоранию с использованием методик, основанных на анализе их химического строения, физико-химических и теплофизических характеристик. Понимание особенностей термоокислительных реакций и процессов горения помогает разрабатывать эффективные методы и технологии повышения пожарной безопасности полимерных материалов.

При нагревании карбонизирующихся полимеров на их поверхности образуется слой кокса, выполняющий защитную роль против теплового воздействия и пламени.

Термоокислительная деструкция ряда полимеров сопровождается образованием значительного объема летучих веществ, среди которых присутствуют горючие соединения, переходящие в газовую фазу и поддерживающие горение. Интенсивные окислительные процессы в газовой среде приводят к выделению большого количества тепла, обеспечивающего устойчивость горения. Для предотвращения дальнейшего развития пожара важно уменьшить выход горючих компонентов и снизить общее количество выделяющейся энергии, а также блокировать радикалы, участвующие в реакциях горения.

Эфрос Л.С. и Утевский Л.Е. ввели термин «водородный показатель (индекс) полимеров» [16], I_H , определяемый как отношение числа атомов водорода ко всему остальному количеству атомов в структуре материала. Чем больше атомов водорода содержится в полимере, тем выше вероятность его быстрого воспламенения. Процесс горения полимера протекает поэтапно: сначала происходит его термическое разложение (пиролиз), при котором образуются газообразные продукты, а затем они начинают взаимодействовать с кислородом воздуха. Если суммарный тепловой эффект обеих стадий положителен, наблюдается стабильное горение полимера. Процесс разрушения полимеров обусловлен явлениями термоокислительного дегидрирования, вследствие чего массовая доля водорода в макромолекулах влияет на их стойкость к повышенным температурам и склонность к возгоранию.

В работе Перепелкина с сотрудниками [17] проведен анализ влияния водородного индекса полимеров и их индекса ароматичности I_{Ar} , который связан с числом двойных связей в элементарном звене полимера, с термической стойкостью полимерных нитей. Чем выше значения обоих индексов, тем выше термическая стабильность полимерных нитей.

Согласно мнению исследователей [18], способность полимеров к возгоранию может зависеть от содержания в них веществ, обладающих свойствами гасителей пламени. Для количественной оценки эффективности противопожарной защиты предложено использовать индекс огнезащиты, называемый Fire Retardant Index (FRI). Этот индекс рассчитывается на основе массовой доли пламегасящих элементов в составе полимера, что позволяет оценить уровень сопротивляемости материала огню и предсказать его поведение при воздействии открытого пламени.

Индекс огнезащиты (Fire Retardant Index, FRI) рассчитывается по следующей формуле 1.1:

$$FRI = \frac{\sum_{i=1}^N m_i e_i}{m_{\text{полимер}}} \quad (1.1)$$

где:

$\sum_{i=1}^N$ — сумма вкладов всех элементов, участвующих в снижении горючести полимера;

m_i — массовая доля элемента i , участвующего в огнезащите;

e_i — коэффициент эффективности элемента i в тушении пламени;

$m_{\text{полимер}}$ — общая масса полимера.

Коэффициенты эффективности (e_i) обычно устанавливаются экспериментально. Они зависят от природы элемента и механизма его влияния на процесс горения. Чаще всего учитываются элементы, такие как фосфор, бром, хлор, азот и другие добавки, известные своими огнезащитными свойствами. Таким образом, FRI показывает относительную эффективность введения тех или иных компонентов в структуру полимера для придания ему повышенной стойкости к воздействию огня.

Несколько иной подход к определению индекса огнезащиты (FRI) предложил Вахаби с сотрудниками [19, 20]. Ими было предложено рассчитывать указанный индекс на основании экспериментальных данных конусной (конической) калориметрии по формуле 1.2:

$$FRI = \frac{[THR \cdot (\frac{pHRR}{TTI})]_{\text{полимер без добавок}}}{[THR \cdot (\frac{pHRR}{TTI})]_{\text{полимер с антипиреном}}} \quad (1.2)$$

где

THR – общее тепловыделение, МДж/м²

$pHRR$ – максимальная скорость выделения тепла, кВт/м²

TTI – время до воспламенения материала

По мнению авторов [19, 20], «хорошую» степень огнезащиты имеют полимерные материалы с FRI от 1 до 10, «отличную» – материалы, имеющие FRI больше 10.

Показатели горючести, термостабильности и иных теплофизических свойств полимеров авторы работы [21] обобщили и ввели в состав специального параметра — «индекса горючести». Индекс горючести позволяет комплексно оценить восприимчивость полимера к возгоранию и скорость распространения пламени, принимая во внимание такие параметры, как температура размягчения, температура воспламенения, теплопроводность и плотность материала. Чем выше индекс горючести, тем легче вещество загорается и сильнее распространяется огонь. Авторы [21] предлагают использовать формулу (1.3) для его расчета

$$ИГ = C_p - T_B / H \quad (1.3)$$

где:

C_p – удельная теплоемкость, Дж/кг;

T_B – температура воспламенения, К (°С);

H – удельная теплота горения Дж/кг-град.

Согласно Фишу и Паркеру [21] воспламеняемость полимерных материалов определяется соотношением количества летучих продуктов и массы коксового остатка, формирующегося при пиролизе. Именно состав выделяемых летучих

веществ и физико-химические характеристики коксового слоя выступают ключевыми факторами, определяющими степень воспламеняемости материала.

Повышение доли коксового остатка, образующегося при пиролизе, не только уменьшает воспламеняемость материала, но и снижает уровень токсичности выделяющихся газообразных продуктов. Высокая доля кокса ограничивает выход легкогорючих летучих компонентов, что снижает скорость распространения пламени и токсичность дыма. Таким образом, способность полимера к формированию большого количества кокса положительно влияет на его огнеупорные свойства и безопасность в случае возгорания.

Ван Кревелен [22] связал кислородный индекс полимера с выходом коксового остатка при его пиролизе эмпирическим соотношением (1.4):

$$КИ = 17,5 + 0,4 КЧ \quad (1.4)$$

где:

КИ – кислородный индекс полимера;

КЧ – коксовое число при 850 °С.

В результате проведенных исследований Ван Кревелен установил, что способность полимера к карбонизации имеет аддитивный характер и зависит от типа имеющихся в его макромолекуле функциональных групп. Он предложил формулу для расчета коэффициента карбонизации (КЧ) [22]:

$$КЧ = 12 - 100 \left(\frac{СОК_f}{M} \right) \quad (1.5)$$

где:

СОК_f – склонность группы к образованию кокса на звено полимера;

M – молекулярная масса основного звена полимера.

Используя представленную формулу, Ван Кревелен определил величины коксовых чисел и кислородных индексов для различных полимеров и сравнил их с результатами экспериментов. Анализ показал, что точное предсказание воспламеняемости возможно исключительно для тех полимеров, которые не содержат структурных фрагментов, способных тормозить реакции в газовой фазе.

В настоящее время для изучения процессов термоллиза полимеров, к которым можно отнести и целлюлозосодержащие текстильные материалы, в том числе и с нанесенной огнезащитой, используют методы термического анализа и синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией. Возможности использования указанных методов, а также интерпретация полученных с их помощью результатов будут рассмотрены в главе 3.

Путём модификации состава и структуры самих полимерных материалов, применяемых огнезащитных составов, а также применением методов термического анализа, можно целенаправленно влиять на процессы их термического разложения при воздействии тепла, что способствует снижению воспламеняемости термопластичных материалов.

Однако у термического анализа есть и ограничения: результаты не всегда могут напрямую коррелировать с реальными сценариями пожара из-за масштабных эффектов, термический анализ обычно выполняется в контролируемых условиях, которые могут не полностью отражать сложные условия пожара [23].

Кроме химического состава волокон, типа их переплетения на пожарную опасность текстильных материалов влияют объемная плотность ткани, толщина волокна. Стойкость текстиля к огневому воздействию может быть обеспечена использованием специальных технологических обработок, в том числе с использованием антипиренов [4, 15, 24].

1.3 Термостойкие волокна и специфика их поведения в области высоких температур

Из карбоциклических и гетероциклических полимеров изготавливают волокна, способные выдерживать длительное воздействие температур более 200–250°C, а иногда и 300–350°C. Их называют термостойкими. Важнейшей особенностью указанных полимеров является высокая стабильность при

повышенных температурах, отсутствие плавления и устойчивость к термоокислительным процессам (деструкция начинается при температуре выше 400–500°C).

Термостойкие волокна используются для производства широкого спектра специализированных текстильных материалов и изделий. Из них, например, изготавливают специальную одежду для горячих цехов, пожарных, композиционные материалы для авиации, автомобильного, железнодорожного транспорта, термостойкие нетканые материалы для фильтрации горячих газов.

Критерии термической стойкости волокон и изготавливаемых из них текстильных материалов включают показатели, связанные с устойчивостью к нагреванию и огневому воздействию. Для волокон определяют термо- и теплостойкость. Для текстильных материалов декоративного назначения – воспламеняемость, специального назначения – огнестойкость. Кроме того, оценивают горючесть, продолжительность остаточного горения, обугливаемость.

Авторы [25, 26] указывают, что наиболее распространены гетероциклические и карбоциклические полиарамидные волокна, известные под торговыми марками Номекс», «Фенилон», «Конекс», «Тверлан», «Тогелеп»; полиоксазольные волокна с торговой маркой «Арселон» (ранее имевшее название «Оксалон»), полиамидные и галогеносодержащие карбоцепные волокна (включая специальные модификации поливинилхлоридных волокон низкой горючести).

Следует отметить, что несмотря на то, что стоимость указанных волокон значительно высока, они обладают хорошими механическими характеристиками и устойчивостью к воздействию открытого пламени. Например, гетероциклические параарамидные волокна долговременно сохраняют свои свойства при температурах до 270–300 °C и кратковременно до 350 °C, что намного превышает предел эксплуатационных температур большинства других термостойких тканей.

Особенностью гетероциклических параарамидных волокон является их низкая усадка вплоть до температур порядка 350–450 °C. Высокая температура стеклования таких волокон подтверждает их высокую термостойкость.

Ароматические термостойкие волокна отличаются высокой стабильностью ввиду наличия в их структуре высокопрочных ароматических циклов и сопряженных амидных связей. Такие волокна практически не плавятся при нагревании до критически высоких температур (до 350–450°C). При действии высоких температур они подвергаются частичной карбонизации и пиролизу. Следует отметить и высокую химическую стойкость ароматических волокон.

Несмотря на свою высокую стоимость, вызванную стоимостью сырьевых мономеров и сложных синтетических полимеров, ароматические термостойкие волокна остаются востребованными благодаря своим уникальным свойствам. Поэтому в специализированных областях их применение экономически обоснованно, так как гарантирует требуемые эксплуатационные характеристики и долговечность.

Японская фирма «Товобо» в промышленном масштабе освоила технологию получения волокна из поли(п-фенилен-2,6-бензобисоксазола) под названием Zylon. Отличительным признаком этого волокна является высокая абразивная устойчивость при высоких температурах в присутствии огня, что определяет его эффективное применение.

В последние годы перспективным направлением является разработка модифицированных видов термостойких волокон с улучшенными функциональными характеристиками. Один из распространенных подходов – создание смесей термостойких волокон с огнезащитными полиэфирными или хлопковыми/вискозными материалами. Такой подход позволяет снизить себестоимость продукции, улучшить потребительские свойства, такие как воздухопроницаемость и гигроскопичность, сохранив при этом важные теплозащитные свойства.

Экспериментальные данные подтверждают, что сравнение значений кислородного индекса (относительный показатель пожароопасности) и предельных температур эксплуатации позволяет оценить эффективность применения различных композиций термостойких тканей.

Анализ литературных источников показывает, что производство огнезащищенных текстильных материалов может осуществляться не только на основе использования негорючих или трудно воспламеняющихся волокон, но и путем модификации волокнистых материалов. Так, например, одна из лидирующих российских компаний по производству тканей для профессиональной, специальной, ведомственной и корпоративной одежды ЗАО «Чайковский текстиль» выпускает ткань «Феникс» с огнестойкими пропитками TEFLON и PYROVATEX, производимыми фирмой CIBA. Как правило, это смесовые ткани из хлопковых и полиэфирных волокон. Благодаря сравнительно низким затратам на реализацию подобного подхода, имеется реальная возможность широкого и повсеместного внедрения трудногорючих текстильных материалов, что в перспективе способно кардинально улучшить статистические показатели пожаров и смягчить последствия возгораний.

1.4 Способы огнезащиты текстильных материалов

Обобщив имеющиеся литературные данные, можно заключить, что все известные подходы к приданию огнезащитных свойств полимерным материалам, включая текстильные, сводятся к изменению механизма теплопереноса внутри системы. Основной целью этих подходов является регулирование баланса между эндотермическими и экзотермическими процессами, происходящими при нагревании и разложении материала.

Горение вещества может происходить либо в конденсированной фазе (твердое тело или жидкость), либо в газовой фазе (газовая смесь). Чтобы уменьшить горючесть материала, необходимо одновременно влиять на оба этапа процесса горения – как в твердой или жидкой фазе, так и в газовой, учитывая различия в агрегатном состоянии компонентов, участвующих в горении [27].

Схему горения органических полимеров можно отобразить следующим образом (рисунок 1.3) [28].

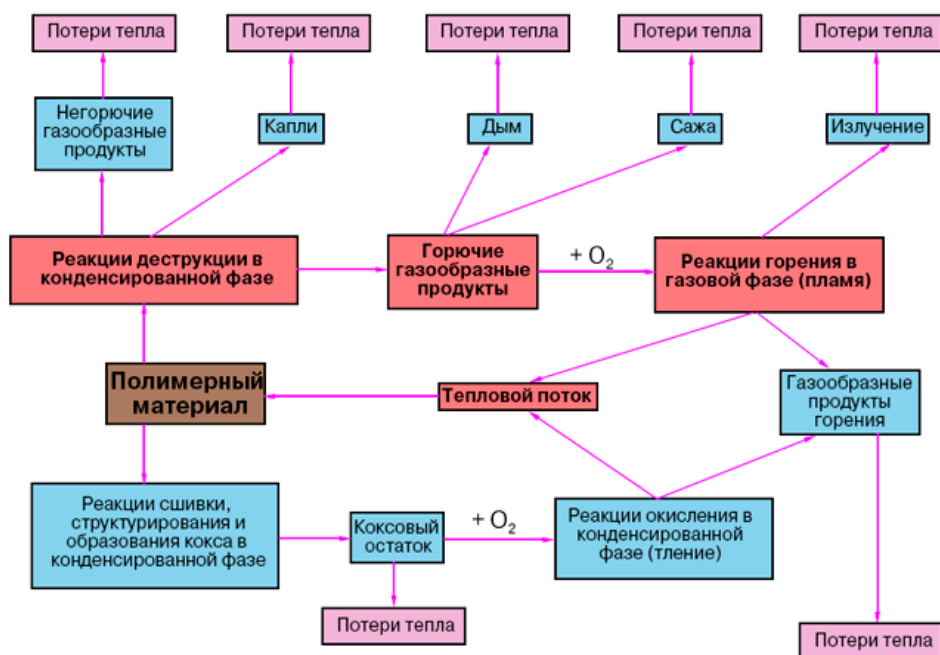


Рисунок 1.3 – Схема горения органических полимеров [28]

Разрушение цикла горения возможно на границе раздела конденсированной и газовой фаз. Для этого существует два пути. Первый – предварительное нанесение защитных покрытий на поверхность материала, второй – формирование естественного защитного слоя в процессе термического разложения полимера.

Основной задачей в том и другом случае является уменьшение влияния обратной подачи тепла от зоны горения на сам материал, которое обеспечивает защиту от возгорания и распространения пламени.

К направлениям разработки полимерных материалов пониженной горючести относят следующие [29, 30].

1. Синтез негорючих полимеров [31].

В настоящее время указанное направление является достаточно перспективным. Однако его широкое внедрение ограничено отсутствием достаточной сырьевой базы, ограниченными производственными масштабами и высокой стоимостью производства.

2. Химическое модифицирование полимеров [30, 32].

Огнестойкость органических полимеров можно повысить с помощью процессов галогенирования, фосфорилирования, а также карбонизации и

графитизации. Модификация существующих промышленных полимеров может осуществляться как в объеме всей массы материала, так и локально, затрагивая только поверхностные слои.

Химическое модифицирование полимеров может включать введение реакционноспособных антипиренов, встраиваемых в молекулярную структуру готового продукта через совместные реакции с исходным мономером.

3. Применение наполнителей [31, 33].

Снижение горючести полимеров достигается введением количества наполнителя, превышающего 20 массовых процентов. Различают активные и неактивные наполнители. Назначение наполнителя – снижение горючей нагрузки материала. В качестве наполнителей могут выступать мел, кварцевый песок, диорит, хромит, стекло- и асбестовое волокно.

4. Нанесение огнезащитных покрытий.

Основная задача огнезащитных покрытий заключается в снижении вероятности возникновения пожара на защищаемых объектах при контакте с открытым огнем. Такие покрытия широко применяются в сфере промышленного и гражданского строительства, а также в производстве транспортных средств для защиты деревянных конструкций, древесноволокнистых плит и пластиковых деталей от возгорания.

5. Применение антипиренов [31, 34 - 37].

Применение антипиренов относят к достаточно широко распространенным направлениям получения полимерных материалов пониженной горючести.

Антипирены делят на три группы:

- 1) антипирены, химически взаимодействующие с полимером;
- 2) интумесцентные (вспучивающиеся) антипирены;
- 3) антипирены, механически смешиваемые с полимером (инертные).

Антипирены первой группы применяются чаще всего для термореактивных пластических масс, переработка которых в изделия сопровождается необратимым процессом образования неплавкого и нерастворимого материала. К

термореактивным можно отнести эпоксидные, ненасыщенные полиэфирные смолы.

Добавки второго типа останавливают горение полимера на стадии термического распада. На указанной стадии выделяются газообразные продукты термического распада полимера. Именно они способствуют образованию на поверхности материала слоя пористого пенококса с низкой теплопроводностью.

Добавки третьего типа применяются для всех типов полимеров: термореактивных, термопластичных и эластичных. Однако они обладают рядом недостатков, таких как склонность к миграции, выпотеванию из материала, способностью экстрагироваться водой. При старении полимеров, в которые введены подобные антипирены, их горючесть возрастает. Исходя из вышесказанного, в последние годы использование третьего типа антипиренов несколько сократилось.

Наиболее широко используемыми антипиренами служат соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы.

Механизмы действия антипиренов также различны. Первая часть из них ингибирует процессы распада по радикальному цепному механизму в газовой фазе. Вторая – разлагается с выделением негорючих газов, в результате чего происходит замедление горения, обусловленное снижением температуры полимерного материала и разбавлением горючих продуктов пиролиза негорючими. Третья – образует защитные плёнки и катализирует процесс образования кокса.

На практике часто комбинируют антипирены различного механизма действия, тем самым достигая синергического эффекта их действия.

6. Комбинация различных способов огнезащиты.

На наш взгляд, использование комбинации способов, в частности, поверхностного нанесения защитной пленки в сочетании с использованием антипиренов с интумесцентными свойствами является одним из перспективных направлений огнезащиты текстильных материалов технического назначения.

Следует отметить, что способы придания текстильным материалам огнезащитных свойств необходимо выбирать в зависимости от химической

природы волокнообразующего полимера и особенностей структуры образуемого им материала. Рассмотрим особенности наиболее распространенных типов волокон, из которых вырабатываются материалы широкого ассортимента.

1.4.1 Способы огнезащиты целлюлозосодержащих текстильных материалов

Среди классов полимеров, широко используемых в промышленности, следует выделить целлюлозные материалы [14]. Они легко воспламеняются, а, следовательно, имеют низкое значение кислородного индекса (КИ), не превышающее 18 – 19 об. %.

Процесс горения целлюлозных материалов относят к гетерогенным процессам [38]. Процесс делят на две стадии: пламенного горения и тления. На стадии пламенного горения сгорают газообразные продукты, выделяющиеся вследствие термического разложения материала. На стадии тления происходит сгорание образовавшегося твёрдого коксового остатка.

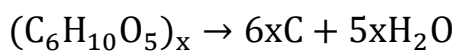
Основной стадией, определяющей пожароопасные свойства целлюлозных материалов, является стадия термоокислительного разложения [39].

Традиционно замедлители горения для целлюлозных материалов делятся на две большие группы: аддитивные и реакционные. Первая группа представлена огнезащитными составами на основе минеральных солей, которые включают сочетания буры, борной кислоты, диаммонийфосфата и других неорганических соединений. Эти составы обычно используются для обработки материалов, которые не подвергаются стирке, таких как театральные декорации, специальная одежда и драпировки. Механизм их действия заключается в образовании защитного коксового слоя на поверхности материала при горении, который снижает выброс горючих газообразных продуктов в зону горения. Однако одним из существенных недостатков таких замедлителей является миграция активных компонентов на поверхность ткани, что негативно сказывается на внешнем виде материала.

Несмотря на широкое применение подобных материалов исследования в данном направлении продолжаются.

Самыми востребованными среди замедлителей горения во второй группе выступают соединения, включающие элементы фосфора, азота и галогенов (хлора либо брома). Соединения на основе фосфора обычно представлены солями фосфорной кислоты, формирующими прочную пленку на ткани, которая физически ограничивает доступ кислорода и способствует самозатуханию. Фосфоразотсодержащие вещества повышают эффект соединений фосфора благодаря добавлению атомов азота, что улучшает устойчивость покрытия и усиливает огнестойкость материала. Фосфоргалогенные композиции сочетают влияние фосфора и галогена, значительно замедляя горение путем образования газов, вытесняющих кислород и останавливающих распространение пламени. Данные компоненты глубоко проникают в структуру целлюлозных волокон, образуя стабильные химические связи, обеспечивающие длительную защиту ткани от возгорания.

Исследования влияния фосфорсодержащих соединений на поведение целлюлозных материалов подробно описаны в научной литературе [40–46]. Было установлено, что присутствие фосфорных соединений оказывает значительное воздействие на механизм разложения целлюлозы, приводя к уменьшению выхода горючих газов и увеличению содержания углеродистого остатка (кокса). В результате количество образовавшегося кокса может составлять около 80%, что соответствует следующей реакции дегидратации целлюлозы:



Различные авторы предлагают разные механизмы терморазложения целлюлозы [39, 40], однако общая тенденция ясна: повышение уровня формирования коксового остатка снижает воспламеняемость целлюлозных материалов. Экспериментальные исследования показывают, что обработка хлопковых тканей раствором гидратированной соли тетра(оксиметил)фосфония в концентрации 30% значительно повышает содержание кокса – с 13,9 % до 43,5 %. Кроме того, наблюдается заметное улучшение характеристик пожарной

безопасности: КИ увеличивается почти вдвое – с 21,2 % до 41,7%, а температура начала активного пиролиза снижается примерно на 46 °С – с 320°С до 274°С.

Современные тенденции указывают на повышенный интерес к поверхностной или объемной огнезащитной обработке готовых волокон, тканей и изделий. Преимуществом применения огнезащитных составов является простота метода и доступность, что позволяет обрабатывать широкий ассортимент текстильных материалов, включая натуральные (целлюлозу, хлопок, лён), полусинтетические (смеси полиэстера и хлопка) и синтетические материалы (полиэстер, полиамидные нити и другие).

Использование фосфорсодержащих добавок способствует повышению пожаробезопасности и снижению риска возгораний для хлопчатобумажных материалов. Такой подход особенно эффективен для создания огнезащитных покрытий на тканях из натуральных волокон (таких как хлопок и вискоза), поскольку именно они отличаются повышенной склонностью к возгоранию. Использование существующих производственных линий красильно-отделочных предприятий упрощает внедрение технологии и способствует массовому производству огнеустойчивых текстильных материалов.

Сейчас особое внимание уделено методам поверхностной и объемной огнезащитной обработки готовых волокон, тканей и изделий. Обработка огнезащитными составами представляет собой простую и легко реализуемую операцию, открывающую новые перспективы для улучшения огнезащитных свойств широкого спектра текстильных материалов. Такой подход особенно перспективен для материалов на основе целлюлозы (вискозы, хлопка, льна), а также для полусинтетических (композиций полиэстера и хлопка) и синтетических тканей (чистого полиэстера, полиамида и прочих).

Технология нанесения огнезащитных покрытий хорошо интегрируется в существующие производственные линии красильно-отделочной промышленности, что способствует широкому внедрению метода и росту объемов выпуска огнезащитных текстильных материалов.

В настоящее время для придания целлюлозосодержащим текстильным материалам огнезащитных свойств широко используются антипирлирующие составы, выпускаемые и в России, и за рубежом.

К отечественным препаратам относятся «Нортекс» и «Тезагран» различных марок для определенных видов волокон, «Огнеза» для обработки ковровых изделий. Препараты «Тезагран» для огнезащитной отделки текстильных материалов представляют собой экологически безопасные безгалогенные антипирены, разработанные Институтом химии растворов им. Г.А. Крестова РАН совместно с ООО «Апотекс». Антипирены, входящие в состав препаратов «Тезагран», подавляют процесс горения. Это достигается за счёт их разложения при высоких температурах с поглощением значительного количества тепла и одновременным выделением негорючих газов или образования негорючей плёнки. Помимо этого, компоненты системы являются катализаторами карбонизации и ингибиторами горения в газовой фазе, уменьшая при этом выделение ядовитых летучих веществ.

Из зарубежных препаратов наиболее распространенным является «Пироватекс» (Pyrovatex) – это торговое название ряда органических антипиренов, разработанных немецкой компанией Clariant AG. Применяется преимущественно для обработки натуральных и искусственных текстильных материалов с целью придания им огнезащитных свойств. Антипирены серии Pyrovatex содержат водорастворимые смеси солей фосфорной кислоты и четвертичных аммонийных оснований, что позволяет равномерно распределять активный компонент по всей толщине текстиля. После высыхания покрытие образует прочный слой, плотно прилегающий к волокнам, который активируется при высоких температурах, выделяя воду и углекислоту, тем самым ограничивая доступ кислорода и понижая температуру воспламенения материала.

Препаратами аналогичного «Пироватексу» химического состава являются Protex-CF (США); Antiblaze (Великобритания); Retarder Flamerproof (Германия); Phosgard (Франция). Каждый из аналогов имеет свои особенности применения,

рекомендуемую концентрацию растворенного вещества и специфику взаимодействия с определёнными видами текстиля.

Ещё один современный промышленный метод огнезащитной пропитки (ОП) основывается на применении комбинации ортофосфорной кислоты и азотсодержащих соединений, таких как дициандиамид, карбамид, меламин и гуанидин [47]. Метод предполагает обработку ткани раствором, состоящим из ортофосфорной кислоты и выбранного азотсодержащего агента, после чего проводится термообработка. Во время нагрева образуется сложнорастворимая соль путём взаимодействия трицианкарбамида и метафосфорной кислоты. Эта реакция приводит к формированию устойчивого огнезащитного покрытия. Несмотря на высокую эффективность метода одним из существенных недостатков является значительное ухудшение механической прочности ткани. Показатели сопротивления разрыву уменьшаются на 50-60%, что отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках материала [47].

Анализ современной научно-технической литературы показывает, что в сфере огнезащитной обработки тканей наибольшее применение получили производные тетракис(гидроксиметил)фосфина. Наиболее значимы среди них:

- THPC (Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium chloride) – хлорангидрид тетра(гидроксиметил)фосфония, используемый в рамках известного метода «Proban» [48];
- THPS (Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate) – сульфонат тетра(гидроксиметил)фосфония, применяемый отдельно или в сочетании с THPC [39].

Обработка препаратами на основе THPC получила коммерческое развитие и известна под названием «Proban-210». С химической точки зрения процесс заключается в поликонденсации тетра(гидроксиметил)фосфониевых соединений с азотсодержащими веществами (карбамидом, цианамидом, диметилкарбамидом), что создаёт дополнительные межмолекулярные связи и укрепляет структуру ткани. Однако этот метод сопровождается ухудшением физических свойств материала, выражающимся в снижении прочности на растяжение на 25–30%.

Самым эффективным методом огнезащитной обработки целлюлозных тканей и смесей целлюлозных и синтетических волокон считается технология «ProvaTex CP» [49]. Сущность процесса заключается в пропитке ткани водным раствором, содержащим β -гидрокси-метил-(диметил)-фосфон-пропионимидамид, карбамид, сшивающий реагент и катализатор и последующей сушке + термообработке при температуре 140–160 °С, далее ткань промывают для удаления незафиксированного препарата. Несмотря на высокие показатели огнезащиты существенным недостатком данного подхода является выделение токсичных продуктов при разложении обработанного материала при нагревании или сгорании [48].

Одной из сложных задач в области огнезащиты является обработка тканей, представляющих собой смесь хлопка и полиэтилентерефталата (ПЭ) [50]. Причина трудностей кроется в особенностях поведения обоих компонентов при горении: целлюлозный компонент (хлопок) формирует твердый кокс при пиролизе, который играет важную роль в самозатухании и предотвращает быстрое выгорание ткани; полиэтилентерефталат, напротив, проявляет пластичное плавление и стекание каплями, что способствует дальнейшему распространению пламени. Авторы исследований указывают, что основной причиной быстрого изменения массы образцов и уменьшения доли коксового остатка при горении комбинированных тканей является взаимодействие указанных процессов [51]. Образование плотной структуры кокса, создаваемого целлюлозой, мешает удалению расплавленных частиц полиэфирной составляющей из зоны горения, что поддерживает непрерывное пламя и усиливает общий уровень опасности.

Следовательно, разработка методов, учитывающих сочетание этих противоположных механизмов, становится приоритетной задачей для эффективного решения проблемы огнезащиты хлопкополиэфирных тканей.

Чтобы повысить огнестойкость тканей, изготовленных из смеси волокон, применяют специальные составы, включающие фосфоразотсодержащее соединение «Т-2» и сшивающий агент, например, гликазин [52].

Процесс обработки выглядит следующим образом:

1. Пропитка ткани водным раствором гликазина.

2. Высушивание.
3. Повторная пропитка водным раствором антипирена «Т-2».
4. Термообработка и финальная промывка.

Полученная ткань проявляет отличные огнезащитные свойства: значение КИ достигает 28–30 об. % при сравнительно небольшом содержании антипирена («Т-2») – не более 10–12%. Исследователи подчеркивают, что столь высокая эффективность объясняется одновременным влиянием антипирена на процессы, происходящие в обеих фазах (конденсированной и газовой) при термолизе и горении ткани.

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало, что карбонизованные остатки (КО), образующиеся при термолизе текстильных материалов, обработанных антипиреном «Т-2», содержат увеличенную долю графитоподобных структур. Присутствие фосфорной кислоты в составе КО тормозит окислительные процессы углерода, что препятствует развитию тления и уменьшает риск дальнейшего возгорания материала.

Повышенная скорость карбонизации при термолизе волокнообразующих полимеров предотвращает появление капли растекающегося пластика, характерного для синтетических волокон, что критично важно для ограничения пожарной опасности композитов из смесей природных и синтетических волокон.

Хотя существует значительный массив исследований по вопросам огнезащиты целлюлозных волокон [42, 45, 46, 48–53], актуальной проблемой остается снижение воспламеняемости тканей, содержащих смесь волокон (хлопок/полиэфир), особенно при преобладании полиэфирных компонентов. Решение этой задачи требует глубокого понимания особенностей механизма термоокислительной деструкции как хлопкового, так и полиэфирного компонента ткани.

1.4.2 Использование интумесцентных составов для огнезащиты текстиля

Среди антипиренов для деревянных, бетонных и металлических конструкций особое внимание привлекают вспучивающиеся (интумесцентные) огнезащитные композиции. Хотя подобные материалы зарекомендовали себя как высокоэффективные средства защиты строительных конструкций, их использование для огнезащиты текстильных материалов пока не получило широкого распространения.

Первоначально сведения об огнезащитных терморасширяющихся покрытиях появились ещё в конце 30-х годов XX века, когда в соответствующем патенте были отражены первые концепции подобного подхода. Первый подробный научный обзор, посвященный указанному направлению, опубликовал Х. Вандерсалл [54] в начале 70-х годов того же века. В этой работе были заложены основы термолитического синтеза огнезащитных интумесцентных покрытий, которые с тех пор остались неизменными в своем базовом отношении. Позднее многие исследователи предпринимали попытки [55–59] описать состав компонентов интумесцентных систем с точки зрения их функций.

Во многих вспучивающихся композициях конца прошлого века в качестве термостойкого наполнителя использовали триаминогептазин или мелем. Соединение при воздействии пламени выделяло большое количество газов, что благоприятствовало процессам вспучивания покрытий. Однако его производство было достаточно ограниченным. Поэтому была предпринята попытка использования интеркалированного графита, который при температурном воздействии значительно увеличивается в объеме. В наши дни данное вещество активно применяется в большинстве вспучивающихся композиций в роли интумесцентного агента [60–65].

Современная наука признает существование общепринятых представлений о процессах, происходящих при термоллизе огнезащитных полимерных композитных материалов вспучивающегося типа. Согласно этим представлениям, в ходе

термического разложения происходят физико-химические преобразования, результатом которых становится формирование новой полимерной структуры, вспениваемой выделяющимися газообразными продуктами. Вместе с тем, единого мнения о природе и точной структуре образующегося полимера на данный момент не существует.

Сегодня на рынке наиболее широко представлены вспучивающиеся составы на основе эпоксидных смол в качестве связующих, растворов синтетических полимеров в органических растворителях, водных дисперсий полимеров. По типу интумесцентного состава чаще всего встречаются материалы на основе интеркалированного графита или меламина (МА), пентаэритрита (ПА), полифосфата аммония (ПФА). Встречаются и смешанные составы.

В работе [66] указываются и иные компоненты вспучивающихся композиций: фосфорсодержащие соединения (чаще полифосфаты аммония), гидроксиды алюминия или магния, борат цинка, меламин. Интумесцентные соединения подбираются таким образом, чтобы они реагировали в заданной последовательности с учетом их температур плавления и деструкции. Это позволит покрытию претерпевать заданные превращения при огневом воздействии [67].

Интумесцентные огнезащитные составы действуют в двух направлениях: создание барьера из пенококса и выделение инертных газов. Барьер из вспененного кокса снижает скорость нагрева защищаемой поверхности и повышает предел ее огнестойкости. Инертные газы (CO_2 , NH_3 , N_2) являются ингибиторами процесса горения.

Следует отметить простоту технологии нанесения и малую толщину интумесцентных огнезащитных составов.

В работе Зыбиной О.А. [68] определены основные направления создания вспучивающихся огнезащитных композиций: синтез трехмерных структур, их вспенивание и химическая сорбция на защищаемой поверхности. Автор рекомендует использование графитирующихся пленкообразователей и наполнителей с дегидратационными свойствами поверхности (например, TiO_2), добавки углеродных каркасных структур.

Спиридонова В.Г. в работе [69] отмечает, что использование известного интумесцентного состава, в который входят полифосфат аммония, пентаэритрит и меламина в соотношении 2:1:1, не позволяет получить огнестойкие текстильные материалы.

В последние годы появились работы, в которых исследователи предлагают экологичные интумесцентные составы на основе природных биоразлагаемых компонентов.

Например, в работе [70] предлагается интумесцентный огнезащитный состав для обработки полиэтилентерефталатных (ПЭТ) тканей, которые являются разновидностью полиэфирных материалов. ПЭТ ткани обладают рядом преимуществ, включая высокую прочность, износостойкость и низкую стоимость, что делает их популярными в различных областях. Однако их высокая воспламеняемость (КИ составляет 20–22 % об.) и склонность к каплеобразованию при горении представляют серьезную опасность в случае пожара. Капли расплавленного ПЭТ могут вызывать вторичные возгорания, что делает разработку огнезащитных покрытий, устраняющих каплеобразование, крайне важной задачей. В работе описывается процесс создания биоразлагаемого огнезащитного покрытия для ПЭТ тканей на основе хитозана (ХЗ) и фитиновой кислоты (ФК). Эти вещества были выбраны благодаря их экологичности и функциональным свойствам. Для повышения долговечности покрытия использовался 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан (ГПТМС), который формирует ковалентные связи между ХЗ, ФК и ПЭТ тканью, делая покрытие устойчивым к стирке и механическим воздействиям.

Для создания огнезащитного покрытия на основе ХЗ ФК использовались следующие этапы.

Подготовка ткани. ПЭТ ткань была предварительно обработана раствором NaOH. Это позволило увеличить количество карбоксильных групп на поверхности ткани, что улучшило адгезию покрытия.

Формирование покрытия. Покрытие наносилось методом послойной сборки. Ткань последовательно обрабатывали растворами ХЗ и ФК, чтобы создать многослойное покрытие. Количество слоев варьировалось от 1 до 20.

Закрепление покрытия. Для повышения долговечности покрытия ткань обрабатывалась раствором ГПТМС. Этот агент формировал ковалентные связи между слоями покрытия и тканью, что делало его устойчивым к стирке и механическим воздействиям.

После огнезащитной обработки исследователи получили следующие результаты. У ткани с 10 слоями покрытия КИ увеличился до 27,7 % об., у ткани с 20 слоями покрытия достиг 34 % об. Устранение каплеобразования было достигнуто при нанесении 10 и более слоев покрытия. У ПЭТ ткани с 20 слоями покрытия коксовый слой после сгорания был плотным и непрерывным с крупными пузырьками, что свидетельствовало об эффекте интумесценции и создания защитного барьера.

В работе [71] разработан реактивный фитатный агент ТФЦ – эфир ФК с карбоксильными и азотсодержащими группами для ковалентного связывания с шелком и синергического огнезащитного эффекта.

ТФЦ эфир получали в две стадии. На первой стадии ФК, триэтаноламин и гипофосфит натрия нагревали при 140 °С в течение 3 часов, на второй – добавляли лимонную кислоту и воду, продолжая реакцию при 150 °С ещё 3 часа. Полученный агент очищали и сушили.

Шёлковые ткани модифицировали путём пропитки раствором ТФЦ эфир и гипофосфитом натрия (рН 5–6), прокатывали, сушили при 70 °С и отжигали при 160 °С в течение 3 минут для ковалентного связывания ТФЦ эфира с аминогруппами шёлка. Далее промывали и сушили.

Покрытие снижало горючесть материала, выделение тепла и дыма, сохраняло эффект после 30 стирок. Образующийся фосфорсодержащий, высокографитизированный и вспененный шлак обеспечивал эффективную защиту шелка.

Использование состава на основе танина и щелочного раствора (соотношение NaOH к танину – 1:5) для создания интумесцентной композиции предлагается в работе [4]. Танин вводился в ПВХ-пластизоль.

Основной принцип действия данного состава основан на термическом разложении танина с выделением негорючего газа CO₂. Этот газ вызывает вспучивание полимерного слоя, формируя коксовый барьер, который ограничивает доступ кислорода к ткани. Процесс разложения танина начинается при 140 °С, размягчение ПВХ происходит в диапазоне 100–110 °С, а плавление – при 150–160 °С. Такая температурная последовательность обеспечивает своевременное и эффективное вспучивание защитного слоя.

Таким образом, разработанный интумесцентный огнезащитный состав на основе танина и ПВХ демонстрировал высокую эффективность в снижении пожароопасности технических тканей. Это подтверждалось повышением температур начала и окончания термической деструкции, снижением теплового эффекта термоокисления и замедлением окислительных реакций. Дополнительные водоотталкивающие свойства указывают на расширение возможных областей его применения. Полученные результаты открывают новые пути для повышения пожарной безопасности технических текстильных материалов и их практического применения.

1.5 Состояние нормативной базы и методы оценки пожарной опасности текстильных материалов

Массовое производство и использование тканей, соответствующих требованиям пожарной безопасности, претерпевает ряд проблем, касающихся, прежде всего, стандартов пожарной безопасности. К основным из них следует отнести неопределенность требований к показателям пожарной опасности тканей, отсутствие согласованности в выборе методов тестирования и неясность в определении областей применения негорючих тканей. Решение этих вопросов

имеет первостепенное значение для установления обоснованности обязательной огнезащитной обработки текстильных материалов при эксплуатации зданий и сооружений, а также для успешной сертификации текстильной продукции.

Остановимся на вопросах нормирования показателей пожарной опасности текстильных материалов.

Вопросы оценки пожарной опасности текстильных материалов находятся под пристальным вниманием как в России, так и за рубежом. Основопологающим документом, устанавливающим нормы пожарной безопасности и порядок оценки пожарной опасности текстильных материалов в Российской Федерации, выступает Федеральный закон № 123-ФЗ от 22 июля 2008 года «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [12]. Показатели пожарной опасности текстильных материалов (ТМ) подлежат оценке исходя из их функционального назначения. Нормативные документы устанавливают перечень необходимых показателей, подлежащих проверке, в зависимости от конкретного назначения материала [72, 73].

Классификация текстильных материалов по уровню пожарной опасности производится на основании результатов испытаний, проводимых согласно нормативным документам по пожарной безопасности.

На наш взгляд, для более четкого понимания требований пожарной безопасности, предъявляемых к текстильным и кожевенным материалам, в национальных стандартах и сводах правил целесообразно указать допустимость применения тех или иных материалов в зависимости от показателей пожарной опасности, приведенных в частях 13, 14 статьи 13; в части 4 статьи 135, таблице 30 № 123-ФЗ [12], с учетом вида материала, его назначения, области применения, класса функциональной пожарной опасности зданий [74].

В части 15 статьи 13 Технического регламента указано, что испытания ТМ на определение показателей пожарной опасности должны проводиться согласно нормативным документам. ГОСТ 12.1.044-2018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [9] – это основной документ, устанавливающий

номенклатуру показателей пожаровзрывоопасности веществ, материалов и методы их определения. В перечень показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов включен КИ и обоснована необходимость установления его значения. В тексте документа обозначено, что КИ следует применять при контроле горючести полимерных материалов, тканей, целлюлозно-бумажных изделий и других материалов.

Рекомендуемое значение КИ обусловлено тем, что в атмосфере воздуха объемная доля кислорода составляет 21 % об. Если значение КИ материала ниже указанного значения, материал будет поддерживать горение на воздухе. Соответственно, при больших значениях КИ горючесть материала снижается. Введение этого показателя в качестве нормативного критерия потребует разработки национального стандарта, определяющего метод испытания на определение кислородного индекса. В самом ГОСТ 12.1.044-2018 [9] дан метод испытания только для пластмасс. Следует отметить, что действующий ГОСТ 21793-76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса» [75] устанавливает процедуру для определения КИ только для пластмасс [76, 77].

Один из разделов диссертационного исследования посвящен разработке огнезащитных составов для тканей, которые могут использоваться для специальной защитной одежды. Поэтому рассмотрим требования к ним. В Техническом регламенте отсутствует пояснение, для каких сфер деятельности должны регламентироваться показатели пожарной опасности специальной защитной одежды. В соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 10.03.2009 № 304-р «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» [78], Распоряжением Правительства РФ от 26 апреля 2022 г. № 1014-р «О внесении изменений в распоряжение Правительства РФ от 10 марта 2009 г. № 304-р» [79] утвержден перечень национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований

(испытаний) и измерений для осуществления оценки соответствия требованиям № 123-ФЗ [12]. К ним относятся следующие.

ГОСТ Р ИСО 6942-2007 ССБТ «Одежда для защиты от тепла и огня. Методы оценки материалов и пакетов материалов, подвергаемых воздействию источника теплового излучения» [80]. Оценивает защитные свойства материалов при воздействии теплового излучения. Получаемый результат – изменение внешнего вида образца, плотность пропущенного теплового потока, кВт/м².

ГОСТ Р ИСО 9151-2007 ССБТ «Одежда специальная для защиты от тепла и пламени. Метод определения теплопередачи при воздействии пламени» [81]. Оценивает теплопередачу. Получаемый результат – показатель передачи тепла, с.

ГОСТ ИСО 15025-2019 ССБТ «Одежда специальная для защиты от тепла и пламени. Метод испытаний на ограниченное распространение пламени» [82]. Оценивает распространение пламени на вертикально ориентированных материалах. Получаемый результат – время остаточного горения и тления, с, длина повреждения, мм.

ГОСТ 11209-2014 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды. Технические условия» [7]. Оценивает огнестойкость. Получаемый результат – огнестойкая или не огнестойкая ткань.

ГОСТ ISO 11612-2020 ССБТ «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» [83]. Оценивает термостойкость, ограниченное распространение пламени. Получаемый результат – термостойкость при температуре $(180 \pm 5) ^\circ\text{C}$, термостойкость при температуре $(260 \pm 5) ^\circ\text{C}$ (дополнительное требование), распространение пламени.

Проведенный анализ национальных стандартов по методам испытаний не позволяет выявить документа, в котором было бы описано получение именно этих показателей. В самом № 123-ФЗ [12] отсутствуют нормативные критерии устойчивости к воздействию теплового потока и теплозащитной эффективности

при воздействии пламени. Как было отмечено в работах [72, 84] многие методы испытаний не учитывают наличия огнезащитной обработки материалов.

Коллективом специалистов ВНИИПО МЧС России в дополнение к системе стандартов безопасности труда была предложена комплексная оценка огнезащитной эффективности рабочей одежды. Основными показателями в комплексном подходе за исключением устойчивости к прожигу расплавленной каплей и воздействию электрической дуги являются воспламеняемость; устойчивость к воздействию лучистого теплового потока; устойчивость к непосредственному воздействию открытого пламени. Для оценки воспламеняемости могут быть использованы действующие стандарты для специальной защитной одежды. В них регламентируются условия проведения испытаний вертикально ориентированных образцов на поверхностное зажигание и скорость распространения пламени. Оба стандарта распространяются на текстильные материалы, предназначенные для средств индивидуальной защиты человека [85, 86].

Таким образом, критерии комплексной оценки пожарной опасности материалов одежды, применяемые в лабораторных методах испытаний, не заменимы для сравнительной оценки огне- и теплозащитных свойств ТМ. Кроме того, результаты испытаний дают первичную информацию о реакции материала на воздействие поражающих факторов пожара.

Исходя из вышесказанного, действующие национальные стандарты для оценки пожарной опасности ТМ не позволяют провести их классификацию, определить полный перечень показателей и дать заключение о соответствии требованиям пожарной безопасности. Назрела необходимость внесения изменений, направленных на систематизацию и конкретизацию исследуемых пожароопасных свойств ТМ.

Объективная оценка эффективности огнезащитных мероприятий для текстильных материалов и изделий требует разработки современных методик тестирования и усовершенствования нормативных документов, регулирующих требования к пожарной безопасности продукции.

Важно создать четкую систему критериев и стандартов, позволяющих точно оценивать уровни огнестойкости и определять оптимальные способы огнезащиты. Такая работа должна включать в себя создание новых методов испытаний, отражающих реальные условия эксплуатации текстильной продукции. Установление конкретных норм по содержанию антипиренов и оценке долговечности огнезащитных покрытий. Развитие законодательной базы, направленной на обеспечение пожарной безопасности текстильных изделий, находящихся в обращении.

Эта деятельность позволит снизить риски возникновения пожаров и обеспечит высокий уровень безопасности как для производителей, так и для конечных пользователей текстильных товаров.

Действующие законы и нормы пожарной безопасности большинства государств интегрированы в общую систему нормативно-правового регулирования, направленную на обеспечение безопасности населения и объектов инфраструктуры. Российские стандарты также ориентированы на технический регламент, устанавливающий конкретные критерии безопасности продукции, в частности текстильных материалов.

Учитывая важность вопросов пожарной безопасности, возникает необходимость тщательной проработки требований к текстильным материалам с точки зрения предотвращения рисков возгорания и распространения пламени. Требуется систематическое изучение факторов, влияющих на пожарную опасность, проведение лабораторных испытаний и создание нормативных актов, основанных на результатах научных исследований и международном опыте.

Такое законодательство должно обеспечивать всестороннюю оценку и контроль качества текстильных изделий, способствовать сокращению числа пожаров и минимизировать возможные последствия аварийных ситуаций. Важнейшими аспектами здесь становятся учет изменений технологий изготовления материалов, поддержание необходимого уровня информированности и компетентности участников рынка, а также прозрачность процедур сертификации и контроля соответствия стандартам безопасности.

Определение степени пожароопасности материалов действительно сопряжено с рядом проблем, обусловленных множеством переменных факторов. Например, химическая структура материалов, состав и строение полимера оказывают решающее влияние на его реакционную способность и подверженность тепловому воздействию. Размеры и геометрия изделий, форма и размеры объекта определяют интенсивность теплообмена и распространение пламени. Условия окружающей среды, внешняя среда (температура, влажность, давление воздуха) влияют на скорость развития пожара. Источники зажигания и продолжительность контакта, вид и мощность источника огня влияют на начальное развитие процесса горения.

Эти факторы порождают сложность стандартизации подходов к определению пожароопасности. Поэтому создано огромное разнообразие практических методов оценки, каждый из которых отражает отдельные аспекты поведения материала при взаимодействии с огнем. Ни один из предложенных способов сам по себе не способен полно охарактеризовать реальную ситуацию, возникающую при пожаре.

Решение данной проблемы видится в интеграции результатов разных тестов и оценок, полученных экспериментальным путем, в единую систему оценки, способную учесть весь спектр возможных воздействий и сценарии возникновения пожара. Только комплексный подход позволит выработать надежные рекомендации по обеспечению пожарной безопасности изделий и сооружений.

Для точной оценки характеристик горения, воспламеняемости и эффективности мер по огнезащите текстильных материалов проводятся как небольшие, так и крупномасштабные эксперименты [87]. Лабораторные тесты с применением источников зажигания малой мощности пользуются наибольшей популярностью благодаря ряду преимуществ. Высокая точность воспроизведения результата гарантирует повторяемость экспериментов и сравнимость данных. Относительно низкие затраты на проведение испытаний позволяют регулярно проверять качество продукции. Кроме того, условия их проведения соответствуют большинству реальных условий, когда огонь распространяется постепенно и начинается с незначительных очагов возгорания.

Используемые лабораторные методы позволяют оценить важные параметры, такие как, время задержки воспламенения, скорость распространения пламени, объем дыма и токсичных продуктов сгорания, уровень сохранения целостности материала после завершения эксперимента.

Комплексное исследование с привлечением крупных тестовых установок дополняет картину, обеспечивая понимание динамики пожара в реальных условиях. Оба подхода важны для полной оценки риска и выбора оптимальных решений по защите материалов и конструкций от пожаров.

Международная практика предусматривает использование более ста различных лабораторных методик для оценки характеристик горения и воспламеняемости текстильных материалов. Эти методики варьируются от региональных стандартов (национальные, международные организации, отраслевые ассоциации) до глобально признанных спецификаций (ISO, EN, IMO). Таким образом, комбинация малошкальных испытаний с крупными тестовыми установками и компьютерным моделированием позволяет создать целостную картину поведения текстильных материалов в опасных ситуациях и выбрать эффективные меры профилактики и защиты от пожара.

Анализ действующих стандартов на методы оценки воспламеняемости текстильных материалов выявил следующую закономерность: большинство процедур предусматривают испытание образцов в вертикальной ориентации. Такое решение обусловлено особенностями передачи тепла в процессе горения. Когда образец расположен вертикально, источник пламени находится ниже материала, и передача тепла происходит естественным конвективным потоком. Вертикальная конфигурация теста совпадает с направлением движения фронта пиролиза и распространения пламени, что обеспечивает репрезентативность результатов [88].

Для учета влияния внутренней структуры материала некоторые методы рекомендуют проводить тестирование вдоль нитей основы и утка, фиксируя худшие показатели в качестве итоговых. Такой подход помогает лучше отразить фактические условия эксплуатации и уменьшить погрешность измерений [89]. Современные методы испытаний стремятся имитировать реальные ситуации,

обеспечивая надежное определение уровней воспламеняемости и восприимчивости к пламени текстильных изделий.

Выводы по главе 1

Проведённый анализ существующих теоретических и практических разработок в области создания огнезащищенных текстильных материалов, методов оценки их пожарной опасности и нормативной базы, регулирующей использование таких материалов, позволил определить основные направления развития способов огнезащиты и сделать следующие выводы:

1. Современные знания о процессах горения и мерах противодействия накоплены значительным числом отечественных и зарубежных учёных, таких как Я.Б. Зельдович, А.Н. Баратов, Ю.Н. Шебеко, Н.А. Халтуринский, И.А. Болодьян, С.С. Рыбанин, А.Г. Мержанов, Д.А. Франк-Каменецкий, Р.М. Асеева, Н.Н. Бахман, А.А. Берлин, О.М. Тодес, В.В. Азатян, В.И. Макеев, И.С. Молчадский, А.Т. Монахов, И.М. Абдурагимов, Д. Сполдинг, Д. Драздейл, Д. Квантири, С. Хиладо и другие.

2. Несмотря на объём имеющихся знаний недостаточно ясно определены механизмы действия огнезащитных средств и их эффективность для различных типов текстильных материалов. Отсутствует обоснованно выбранный подход к контролю качества огнезащитных покрытий и прогнозированию пожарной опасности в зависимости от условий эксплуатации.

3. Существуют большие различия в уровнях исследовательского интереса и объёма выполненных работ по различным областям применения текстильных материалов. Анализ показывает, что многие направления ещё недостаточно изучены и требуют дальнейших исследований. В частности, это касается объяснения механизмов действия различных по химической природе интумесцентных составов.

4. Недостаточная формализация параметров, характеризующих степень огнезащиты текстильных материалов, усложняет разработку нормативных документов и проведение испытаний.

5. Международная практика показывает существование значительных успехов в развитии методов и инструментов оценки пожарной опасности текстильных материалов, таких как шторы, драпировка, защитная одежда, элементы мягкой мебели и покрытия полов. В России существует высокий потенциал для совершенствования нормативной базы и внедрения современных методов оценки и контроля качества огнезащитных обработок.

Таким образом, следует обозначить перспективные направления научно-исследовательской работы:

- разработка огнезащитных композиций для пропитки тканей и совершенствование качественного и количественного состава, обеспечивающего высокую степень защиты материала от воздействия источника зажигания малой мощности, открытого пламени и высоких температур;
- создание полимерных составов, обогащенных вспучивающимися антипиренами, специально разработанных для нанесения на поверхность текстильных полотен с целью формирования огнеупорных тканей технической направленности;
- изучение механизма и кинетики термоокислительного распада волокнообразующих полимеров в присутствии различных антипиренов, объясняющих их способность замедлять / купировать горение и тление;
- изучение влияния огнезащитной обработки на теплофизические свойства тканей.

Теоретическая и практическая проработка обозначенных вопросов позволит существенно повысить уровень пожарной безопасности текстильных изделий и снизить риски чрезвычайных происшествий, связанных с их возгоранием.

2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика текстильных материалов и огнезащитных составов

Для проведения исследований в представленной работе использовались целлюлозосодержащие ткани, которые применяются в качестве декоративных материалов, а также ткани технического назначения. Одним из требований к перечисленным видам текстильных материалов является высокая устойчивость к действию открытого пламени – огнезащищенность.

Для придания тканям огнезащитных свойств выбраны препараты, которые можно наносить на материал путем его пропитки технологическим раствором или за счет поверхностного нанесения на полотно с последующим образованием на нем пленки полимера.

2.1.1 Характеристика используемых тканей

При проведении исследования использовались тканые полотна, выработанные из природных целлюлозных волокон – хлопка и льна, а также смеси волокон – хлопка и полиэфира. Основные характеристики тканей приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные характеристики исследуемых текстильных материалов

Наименование материала	Артикул	Состав материала	Тип переплетения	Поверхностная плотность, г/м ²
мебельная пестротканая «гобелен»	5213	100% ХВ+ мет.нить	жаккардовое	278
мебельная пестротканая «гобелен смесовой»	DL-12584	50% ХВ + 50% ПЭ	жаккардовое	378
саржа	С-18, гладкокрашенная	100 ХВ	саржевое	260
саржа	3224 отваренная	80% ХВ+ 20 % ПЭ	саржевое	250
саржа	3153 суровая	65% ХВ + 35% ПЭ	саржевое	240

Продолжение таблицы 2.1

Наименование материала	Артикул	Состав материала	Тип переплетения	Поверхностная плотность, г/м ²
авизент	С21-ЮД гладкокрашенная	100% ХВ	полотняное	395
брезент	по ГОСТ 15530-93	41% ХВ+ 59% ЛВ	полотняное	380
брезент	11292	35% ХВ+ 65% ЛВ	полотняное	580
Примечание: ХВ – хлопковое волокно, ЛВ – льняное волокно, ПЭ – полиэфиговое волокно, мет.нить – металлизированная нить				

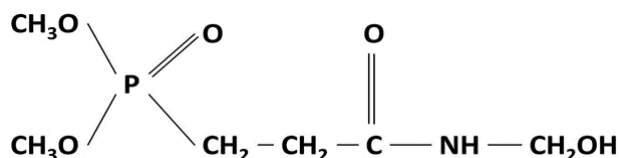
Таким образом, при проведении исследования охвачен широкий ассортимент тканей, применяемых в быту, для отделки помещений и в производственных условиях.

2.1.2 Характеристика огнезащитных составов (растворов) и методика их нанесения на ткань

Для приготовления технологических растворов использованы препараты, широко применяемые в настоящее время на предприятиях текстильной промышленности и выпускаемые под различными наименованиями. Основными компонентами указанных выше препаратов служат азотно-фосфорсодержащее метилолированное производное продукта конденсации диметилфосфита с акриламидом – АФМП и олигомерный фосфатный эфир – ОФЭ. В качестве добавок, вводимых в разработанные составы, использовались кремнийсодержащие соединения. Их основные характеристики приведены ниже.

Препарат АФМП является метилолированным производным продукта, полученного путем конденсации диметилфосфита с акриламидом. Его молекулы глубоко проникают внутрь волокон и прочно закрепляются там за счет ковалентных связей с целлюлозой, что наделяет ткань уникальными огнезащитными качествами.

Структурная формула АФМП [90]:



Эмпирическая формула АФМП – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NP}$.

Препарат олигомерный фосфатный эфир (ОФЭ) (формула не известна) – органическое фосфорно-азотистое соединение.

По внешнему виду препараты представляют собой сиропообразные практически бесцветные жидкости со слабым запахом формальдегида (производителем заявлено содержание свободного формальдегида, % – $1,5 \pm 2,5$; общее содержание формальдегида, % – $11,5 \pm 0,7$). Обработанная препаратами ткань после удаления из пламени не должна гореть и тлеть.

Кремнийорганические полимеры (иначе называемые силиконами) – это соединения, содержащие цепочку атомов $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$, модифицированную различными органическими группами.

Композиционные материалы на основе силоксановых каучуков отличаются высокой термостойкостью, устойчивостью к атмосферным факторам, долговечностью при действии кислорода и озона, сопротивляемостью радиации, экологической чистотой и биологической пассивностью, а также хорошими электроизоляционными характеристиками. Одним из важнейших преимуществ таких материалов является отличная морозоустойчивость и способность долгое время сохранять свои эксплуатационные качества при постоянном воздействии агрессивных факторов и высоких температур. Благодаря указанным характеристикам силоксановые смолы привлекли значительный исследовательский интерес как потенциальный компонент огнезащитных покрытий.

Диоксид кремния – это высший, четырёхвалентный кислотный оксид кремния. Отличается высочайшей устойчивостью к воздействию кислорода и различных кислот (за исключением плавиковой кислоты и растворов щелочей, в которых он медленно растворяется при температуре плавления, достигающей 1600

°С). Диоксид кремния не растворяется в воде и обладает диэлектрическими свойствами. Ранее этот материал использовался преимущественно в строительной отрасли для производства бетона и цемента. Однако по мере углубленного изучения уникальных свойств диоксида кремния ученые расширяли сферы его применения, включив в них радиотехнику, медицинскую диагностику, производство огнеупорных материалов и резиновых изделий [91].

В таблице 2.2 приведены характеристики и количественное содержание компонентов растворов антипиренов для пропитки декоративных тканей и «брезента».

Таблица 2.2 – Основные характеристики исследуемых растворов для огнезащиты текстильных материалов

Действующее вещество огнезащитного препарата	Обозначение пропиточного раствора	Состав пропиточного раствора, мл/л
для хлопкополиэфирного гобелена		
Олигомерный фосфатный эфир (ОФЭ)	Раствор 1.1	ОФЭ – 300 мл/л, кремнийорганическая смола марки RUT 3010 (КОС) – 50 мл/л, CH ₃ COOH (10%-ая) – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л
	Раствор 1.2	ОФЭ – 300 мл/л, порошок диоксида кремния марки «Ковелос» (размер частиц 500 нм) - 10 г/л, CH ₃ COOH (10%-ая) – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л
	Раствор 1.3	ОФЭ – 300 мл/л, CH ₃ COOH (10%-ая) – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л (контрольный образец)
для гобелена из хлопкового волокна и тканей технического назначения		
Азотно-фосфорсодержащее метилолированное производное продукта конденсации диметилфосфита с акриламидом (АФМП)	Раствор 2.1	АФМП – 300 мл/л, кремнийорганическая смола марки RUT 3010 (КОС) – 50 мл/л, CH ₃ COOH 10%-ой – 5 мл/л, ПВА – 10 мл/л
	Раствор 2.2	АФМП – 300 мл/л, порошок диоксида кремния марки «Ковелос» (размер частиц 500 нм) - 10 г/л, CH ₃ COOH 10%-ой – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л

Продолжение таблицы 2.2

Действующее вещество огнезащитного препарата	Обозначение пропиточного раствора	Состав пропиточного раствора, мл/л
	Раствор 2.3	АФМП – 300 мл/л, СН ₃ СООН (10%-ая) – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л (контрольный образец)
для тканей технического назначения		
Тезагран - Хл	Раствор 3	Тезагран – 200 г/л
*Уксусная кислота СН ₃ СООН вводилась в качестве катализатора, ускоряющего процесс «пришивки» молекул препарата к гидроксильным (-ОН) группам целлюлозы		

Огнезащитные растворы наносились на ткани методом погружения в ванну с последующим отжимом (методом плюсования). Температура пропиточного раствора составляла 70–80 °С, что объяснялось ограниченной растворимостью кремнийсодержащих компонентов при более низких температурах. Повышенная температура раствора также облегчала проникновение огнезащитного состава вглубь плотной многослойной структуры гобелена, обусловленной особенностями плетения нити.

После пропитки образцы отжимали на плюсовке до увеличения массы на 100%, сушили при температуре 50–70 °С и подвергали дополнительной термообработке при температуре 150 °С в течение 90 секунд.

При обработке образцов «саржи», «авизента» и «брезента» пропитка антипиреющими растворами проводилась при комнатной температуре (20–25 °С). После пропитки ткани отжимали до достижения привеса в 100 %, затем высушивали при температуре 50–70 °С и подвергали термообработке при 150 °С в течение трех минут (180 секунд). Завершающим этапом являлась промывка ткани для удаления непрореагировавшего антипирена и финальная сушка.

2.1.3 Характеристика огнезащитных композиций и методика их поверхностного нанесения на ткани технического назначения

Для поверхностного нанесения огнезащитной композиции в качестве «базы» был выбран ПВХ-пластизоль, в который вводили различные наполнители.

Основой разработанных композиционных материалов является полимерная матрица, состоящая из 60–70 массовых частей эмульсионного поливинилхлорида (далее ПВХ) и 30–40 массовых частей диоктилфталата (далее ДОФ).

В качестве наполнителей, добавляемых в матрицу из поливинилхлорида (ПВХ), использовали диоксид титана, шунгитовый порошок, политетрафторэтилен, карбамид, оксид цинка и гидроортофосфат аммония. Выбор большинства из этих компонентов обусловлен их значительной термостойкостью по сравнению с самой матрицей из ПВХ и целлюлозы. Шунгитовый порошок способен формировать в ПВХ-плёнке коксовый слой, изолирующий материал от прямого контакта с воздухом и кислородом. Он представляет собой слоистую смесь неорганических соединений (фуллеренов и алюмосиликатов). Шунгит обладает экранирующими и радиопоглощающими свойствами, отличной сорбционной активностью и экологичностью.

Диоксид титана отличается высокой светоотражающей способностью, хорошей совместимостью с любыми пленкообразователями, устойчивостью к воздействию высоких температур, прочностью, хорошей адгезией к разнообразным поверхностям, химической инертностью, малой растворимостью и антибактериальными свойствами.

Политетрафторэтилен характеризуется высокой химической стабильностью, устойчивостью к высоким температурам и прекрасными диэлектрическими свойствами.

Карбамид проявляет гидротропные свойства и способен при достижении точки плавления образовывать расплавы, повышая защитные свойства материала.

Оксид цинка обладает низкой теплопроводностью, дымопоглощающей способностью, поглощает ультрафиолет, не горюч.

Гидроортофосфат аммония известен в качестве огнезащитного средства для тканей.

Характеристика основных компонентов для получения полимерного покрытия на основе ПВХ представлена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика основных компонентов разработанных композиционных материалов

Название	Формула	Агрегатное состояние
Поливинилхлорид (ПВХ) эмульсионный	$-(\text{CH}_2 - \text{CHCl})_n -$	твердый порошок $t_{\text{пл.}} = 150-220\text{ }^{\circ}\text{C}$
Диоктилфталат (ДОФ)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$	вязкая жидкость

Продолжение таблицы 2.3

Название	Формула	Агрегатное состояние
Шунгитовый порошок	$\text{C}_{\text{тв.}} (96-99\%)$	черный порошок $t_{\text{пл.}} \sim 3527\text{ }^{\circ}\text{C}$
Диоксид титана	TiO_2	белый порошок $t_{\text{пл.}} = 1850-1870\text{ }^{\circ}\text{C}$
Политетрафторэтилен	$-(\text{C}_2\text{F}_4)_n -$	белый порошок $t_{\text{разл.}} > 415\text{ }^{\circ}\text{C}$
Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	белый порошок $t_{\text{пл.}} = 132,7\text{ }^{\circ}\text{C}$
Оксид цинка	ZnO	белый порошок $t_{\text{пл.}} \sim 1977\text{ }^{\circ}\text{C}$
Гидроортофосфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	белый кристаллический порошок $t_{\text{пл.}} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рецептуры ПВХ-составов с различными наполнителями для нанесения на хлопкольняной брезент и хлопкополиэфирную саржу приведены в таблице 2.4.

Пластизоли на основе ПВХ для поверхностного нанесения на ткань получали следующим образом: смешивали порошковый ПВХ эмульсионного типа с пластификатором ДОФ при комнатной температуре до получения однородной консистенции. Полученную пасту размещали в термостате с температурой 30 – 35 °С на срок от 0,5 до 1 часа, непрерывно перемешивая. Затем готовый

пластизольный состав охлаждали до комнатной температуры в течение 15–20 минут. Непосредственно перед нанесением на ткань в пластизоль дополнительно вносили требуемое рецептурой количество наполнителя (указывается в массовых частях).

Таблица 2.4 – Рецептуры ПВХ-составов с различными наполнителями

Номер состава	Состав
для ткани «брезент» 35 % ХВ + 65 % ЛВ	
Состав 1	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 2 мас. ч. диоксида титана
Состав 2	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 2 мас. ч. шунгита
Состав 3	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 1 мас. ч. диоксида титана + 1 мас. ч. шунгита.
для ткани «саржа» 65 % ХВ + 35 % ПЭ	
Состав 1	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 15 мас. ч. политетрафторэтилена
Состав 2	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 15 мас. ч. диоксида титана
Состав 3	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 15 мас. ч. карбамида
Состав 4	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 15 мас. ч. шунгита
Состав 5	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 15 мас. ч. оксида цинка
Состав 6	60 мас. ч. ПВХ + 40 мас. ч. ДОФ + 15 мас. ч. гидроортофосфата аммония

Готовую композицию наносили на ткань ракельным методом. Толщина наносимого слоя составляла от 0,2 до 0,5 мм. Желирование пластизоля с наполнителями, завершающееся формированием прочнофиксированной полимерной пленки на поверхности ткани, происходило в воздушной среде при температуре 145–150 °С течение пяти минут.

2.2 Методика испытаний образцов текстильных материалов декоративного назначения на воспламеняемость

В качестве методики оценки воспламеняемости декоративных тканей применялся ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная опасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация» [92].

Испытания на воспламеняемость проводились как для контрольных образцов тканей без огнезащитной обработки, так и для образцов тканей с нанесенными огнезащитными составами.

Для испытаний изготавливали 16 образцов материала размером 220×170 мм, 8 – по основе, 8 – по утку.

В качестве аппаратуры для проведения испытаний использовался прибор для испытания на воспламеняемость – камера для испытания на горение (воспламеняемость) материалов Gibitre Flame Resistance (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Камера для испытания на горение (воспламеняемость) материалов Gibitre Flame Resistance

Схема проведения испытания с поверхности представлена на рисунке 2.2. Каждый образец ткани подвергали воздействию пламени горелки в течение 4 секунд. Если устойчивого горения материала не наблюдалось, испытание повторяли на следующей пробе при тех же условиях. Если вновь устойчивого горения не возникало, продолжительность воздействия пламени увеличивалась до 15 секунд.

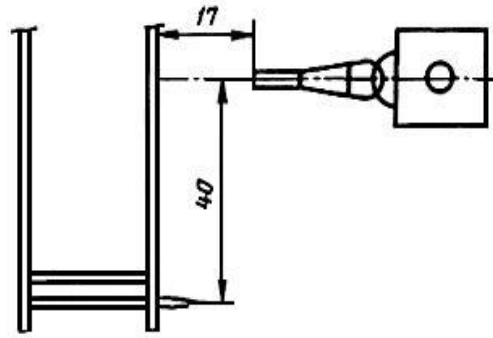


Рисунок 2.2 – Схема испытания образцов с поверхности

Если образец не поддерживает устойчивого горения, горелку наклоняют под углом 60° к горизонтали, подводя пламя к нижней кромке образца. Время воздействия пламени на новый образец составляет 5 секунд. В случае отсутствия устойчивого горения повторно повышают время воздействия пламени 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 испытуемого образца. По окончании испытаний измеряют длину обугленного участка испытанных образцов.

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 [12].

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.

Испытания обработанного растворами антипиренов хлопкополиэфирного «гобелена» проводились по методике ГОСТ Р 53294-2009 «Материалы текстильные. Постельные принадлежности. Мягкие элементы мебели. Шторы. Занавеси. Методы испытаний на воспламеняемость» [93]. Способность к воспламенению для декоративных тканей проверяется сигаретным тестом, при этом поролон обтягивается тканью, испытания проводят с использованием раскуренной сигареты.

Общий вид изготовленных для испытаний стендов приведен на рисунке 2.3.

Если во всех трех испытаниях сигарета дотлела до фильтра и не произошло воспламенения, то тест считается пройденным. В соответствии с указанным ГОСТом комбинация материалов классифицируется как легковоспламеняемая при проявлении одного из следующих признаков:

- горение или тление распространилось за время испытаний до верхней или нижней границы испытательного стенда или на всю толщину материала;
- образец обуглился на расстояние более 100 мм в любом из направлений от места воздействия тлеющей сигареты;
- наблюдается устойчивое горение образца после удаления источника зажигания в течение более 120 секунд.

Если перечисленные признаки не наблюдаются, то комбинация материалов не может быть отнесена к легковоспламеняемым.



Рисунок 2.3 – Испытание образцов декоративных тканей с использованием сигаретного теста

2.3 Методика испытаний образцов тканей специального назначения на огнестойкость

При определении способности тканей к горению для специальной защитной одежды используется параметр «огнестойкость» на основании межгосударственного стандарта 11209-2014 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды» [7], определяющего технические требования к тканям для спецодежды. Для тканей иного функционального назначения из льняных волокон, прошедших огнезащитную обработку, огнестойкость определяется в соответствии с межгосударственным стандартом 15898-70 Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости [94].

Рассмотрим методику, приведенную в межгосударственном стандарте 11209-2014 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды» [7]. Из точечной пробы материала вырезают пять элементарных проб размером 50x200 мм. Если отсутствуют специальные требования Заказчика, пробы вырезают в продольном направлении. Элементарные пробы выдерживают в стандартных атмосферных условиях в течение 24 часов. Для испытаний используют спиртовку, высота пламени которой должна составлять 40-50 мм. Испытания проводят в

вытяжном шкафу. При проведении испытаний вентилятор должен быть отключен (не допускается наличие движения воздуха в процессе испытаний).

Верхний узкий конец (край) элементарной пробы зажимают в пинцете. Элементарную пробу вводят в пламя спиртовки таким образом, чтобы нижний край пробы погрузился на 20 мм в пламя, одновременно включая секундомер. Время выдерживания пробы в пламени 30 секунд. По истечении заданного времени выдерживания в пламени пробу выводят из зоны огня. Отключают секундомер. Включая секундомер, фиксируют длительность остаточного горения и тления пробы после вынесения её из открытого пламени.

В протоколе испытаний отмечают результаты проведенных испытаний:

- длительность остаточного горения пробы в секундах,
- длительность остаточного тления пробы в секундах,
- длину обугленного участка пробы в см,
- наличие или отсутствие термической усадки пробы,
- другие особенности процесса проведения испытаний (наличие свечения, образование сквозных дыр, расплавление материала пробы и др.).

Таблица 2.5 – Критерии оценки огнестойкости тканей

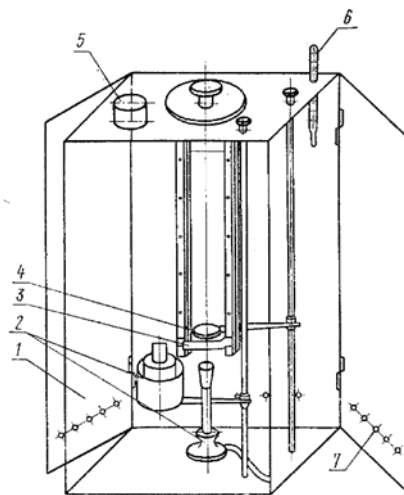
Остаточные факторы процесса горения после вынесения пробы из открытого пламени		Характеристики обугленного участка пробы
длительность остаточного горения, с	длительность остаточного тления, с	Длина обугленного участка, см
0	0	не более 1/3 длины
0	0	не более 1/2 длины
2	2	более 1/2 длины
свыше 2,	свыше 2	2/3 длины,
наличие точечных участков возгорания в обугленной части пробы		до верха пробы по одному из краёв
свыше 2	свыше 2	вся длина
свыше 2	процесс тления прекращается после полного разрушения пробы	вся длина
ткань плавится (вещество волокон переходит в вязко-текучее состояние) во время нахождения в пламени		
вещество волокон "капает" (переходит в жидкое состояние) во время нахождения в пламени		

Длина обугленного участка определяется как разница между исходной длиной пробы и длиной несгоревшего участка. Измерение длины несгоревшего участка пробы производится металлической линейкой до верхней точки обугленного участка в мм.

В зависимости от длительности остаточного горения и тления пробы после вынесения из пламени, величины и характеристики обугленного участка пробы огнезащитные свойства ткани оценивают в соответствии с критериями таблицы 2.5.

Параметр «огнестойкость» используется для оценки пожарной опасности тканей, прошедших огнезащитную обработку. Испытания на огнестойкость проводились для текстильных материалов, состоящих из хлопковых и льняных волокон, с разными видами нанесенной огнезащиты в соответствии с ГОСТ 15898-70 «Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости» [94].

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

составлял 50 на 170 мм. Две подготовленные элементарные пробы испытывали при контактировании с пламенем в течение 10 секунд и отмечали наличие остаточного горения или тления. Две другие элементарные пробы вводили в пламя горелки на 30 секунд. После завершения эксперимента производилась 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 [94].

2.4 Адаптация методики испытаний образцов тканей специального назначения на огнестойкость для двухслойных материалов с пленочным покрытием

Необходимо отметить, что ГОСТ 11209-2014 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды» [7] разработан для тканей технического назначения, которым придают огнезащитные свойства путем пропитки водными растворами антипиренов. Поэтому методику, приведенную в указанном ГОСТ, нельзя применять к двухслойным материалам, полученным путем нанесения полимерного покрытия на текстильную основу, поскольку указанные материалы имеют незаработанный край. Для испытаний указанных материалов на огнестойкость методика была адаптирована.

Подготовка к испытаниям

Из точечной пробы материала вырезают 6 элементарных проб размером 50x200 мм (3 образца, изготовленных в направлении текстильной основы материала, 3 - в направлении утка). Элементарные пробы выдерживают в

стандартных атмосферных условиях в течение 24 часов.

Испытания проводят в вытяжном шкафу при отключенном вентиляторе (не допускается наличие движения воздуха в процессе испытания). Пламя спиртовки подносят снизу к середине образца, расположенного перпендикулярно пламени, со стороны полимерного покрытия, одновременно включая секундомер. Время выдерживания пробы в пламени составляет 30 с. По истечении заданного времени выдерживания в пламени, пробу выводят из зоны огня и отключают секундомер. Если в течение указанного времени не наблюдается прогорания обратной стороны ткани у всех шести образцов, то материал считается огнестойким. Для получения дополнительных количественных показателей огнестойкости материала фиксируется время полного прогорания обратной стороны материала или время полного затухания пламени со стороны полимерного покрытия.

2.5 Разработка методики определения огнезащитных интумесцентных свойств двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием

Часть разработанных полимерных составов, нанесенных на текстильную основу, обладала интумесцентными свойствами. Для оценки интумесцентных свойств используется коэффициент вспучивания. Однако в нормативных документах методика определения коэффициента вспучивания материалов на текстильной основе отсутствует. Поэтому была разработана следующая методика оценки интумесцентных свойств полимерных покрытий тканей технического назначения.

Для проведения испытаний берут по 6 образцов каждого вида материала размером 50x200 мм (3 образца, изготовленных в направлении текстильной основы материала, 3 - в направлении утка). Элементарные пробы выдерживают в стандартных атмосферных условиях в течение 24 часов. Толщину пленочного покрытия определяют как разность толщин ткани с пленочным покрытием и без него. Толщину материалов измеряют толщиномером для ткани (относительная погрешность измерения толщины не должна превышать 1%).

Испытания проводят в вытяжном шкафу при отключенном вентиляторе (не допускается наличие движения воздуха в процессе испытания). Пламя спиртовки подносят снизу к середине образца, расположенного перпендикулярно пламени, со стороны полимерного покрытия, одновременно включая секундомер, фиксируя время самозатухания образца.

Высоту вспученного слоя измеряют в 5 точках, положение которых определяют «методом конверта» на вспученном участке поверхности каждого из 6 образцов. Измерение высоты вспученного слоя проводят с помощью штангенциркуля.

Коэффициент вспучивания определяют по формуле:

$$K_{\text{вс.}} = \frac{h}{h_0}, \quad (2.1)$$

где h – высота вспученного слоя, h_0 – высота исходного покрытия.

2.6 Методика определения кислородного индекса

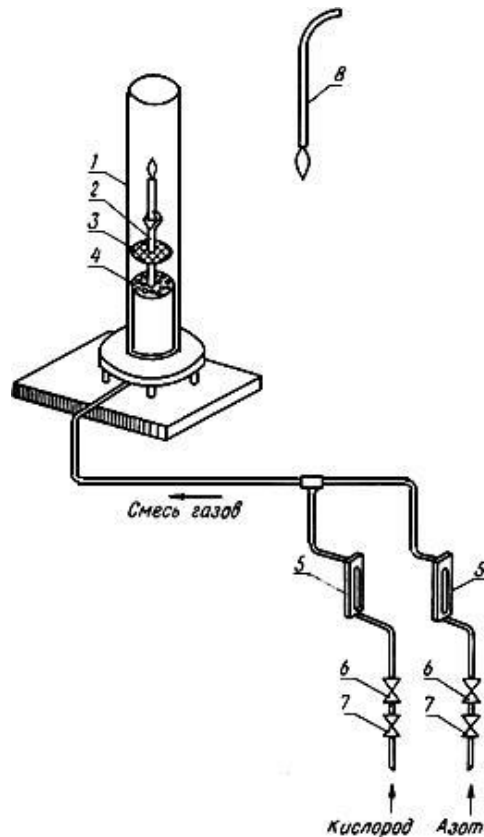
Сущность метода определения кислородного индекса заключается в нахождении минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого сверху.

Основным нормативным документом, регламентирующим проведение испытаний по определению кислородного индекса, является ГОСТ 12.1.044-2018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [9]. Схема установки для определения кислородного индекса представлена на рисунке 2.5 [75].

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 приготовленных 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) [75].



1 – прозрачная кварцевая труба; 2 – держатель для жестких образцов;
3 – проволоочная 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

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

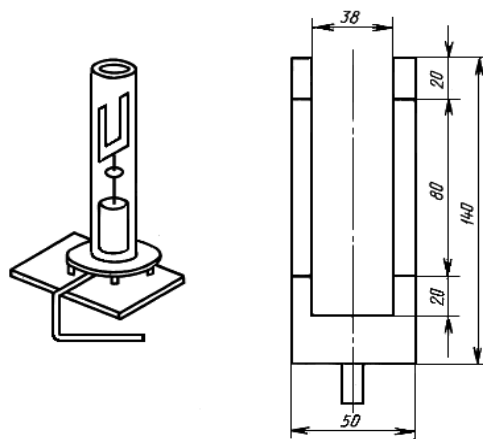


Рисунок 2.6 – Схема рамки для фиксации гибких образцов

Если горение прекращается и не возобновляется в течение 1 секунды, фиксируют время горения и измеряют максимальную длину сгоревшей части образца. Если хотя бы один из указанных показателей горения образца превосходит приведенные в таблице 2.6 критерии, то результат испытания записывают как Х. В противном случае результат испытания записывают как 0.

Таблица 2.6 – 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:

$$\text{КИ} = C_k + Kd, \quad (2.2)$$

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

K – коэффициент, определяемый по таблице 13 п. 4.14.4.2 [9];

d – разница между значениями концентрации кислорода, %.

За результат испытания принимают значение кислородного индекса, определенного по формуле (2.2), если стандартное отклонение удовлетворяет соотношению:

$$2/3\sigma < d < 3/2\sigma, \quad (2.3)$$

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

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(V_i - KI)^2}{n-1} \right]^{0,5}, \quad (2.4)$$

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

Если условие неравенства (2.3) 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. % [9].

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.

2.7 Методика проведения синхронного термического анализа при исследовании образцов текстильных материалов

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» [95].

Термический анализ является одной из отраслей физико-химического анализа, который стал высокочувствительным и точным экспериментальным методом. Он связан с теплом и тепловой энергией, которая представляет собой кинетическую энергию теплового движения молекул вещества, и изучается в термодинамике. Термический анализ изучает изменение свойств материалов при изменении температуры и отражает их поведение при теплообмене. Фактически, термический анализ является разделом материаловедения, который применим к большому числу систем, поскольку большинство физических и химических процессов сопровождается тепловыми эффектами. Все методы термического анализа основаны на наблюдении за материалом и измерении его характеристик в условиях программированного изменения температуры. Термический анализ широко применяется в научно-исследовательской работе и в промышленности, поскольку каждое соединение подвергается физическим и химическим превращениям под влиянием нагревания, и набор количественных характеристик этих превращений можно использовать для качественного и количественного анализа соединения [96–98].

Термогравиметрия использует программированное изменение температуры среды для измерения изменения массы образца в зависимости от его температуры. Этот метод позволяет изучать только процессы, при которых образуются газообразные вещества, которые можно легко удалить из материала. Он широко используется для определения температуры деградации полимеров, влажности

материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ [99].

Существуют два способа проведения термогравиметрического эксперимента: изотермический или при постоянной температуре печи и, наиболее распространенный, динамический или при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры.

Оценивая результаты термогравиметрических испытаний, нужно иметь в виду, что протекание реакций в пробе зависит от многочисленных факторов, которыми в итоге определяются химические и физические превращения, а их влияние может быть настолько различным, что выделение тождественности встречает затруднения [100].

Синхронный термический анализ проводился на термоанализаторе STD Q 600. Измерения проводились в режиме нагрева в диапазоне температур от 0 °C до 700 °C. Обработка кривых ДСК была проведена методом модуляционных стандартов. Термогравиметрический анализ проводился при использовании воздуха в качестве среды, скорость нагрева составляла 3 °C/мин.

2.8 Исследование образцов текстильных материалов методом термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией

Термические свойства образцов изучали на синхронном термоанализаторе STA 449 F3, совмещенным с масс-спектрометром QMS 403 (NETZSCH, Германия), в интервале температур 35–700 °C в окислительной среде (воздух), скорость подачи газа 100 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин. Внешний вид прибора показан на рисунке 2.8.

Прибор предназначен для измерения термодинамических характеристик (теплоты и температуры фазовых переходов, теплоемкости) и измерения изменения массы твердых и порошкообразных материалов в процессе их нагрева.

Представляет собой измерительный комплекс, в котором объединены функции дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) и высокочувствительных аналитических весов, реализующих метод термогравиметрического анализа (ТГА).

Это конструктивное решение позволяет проводить одновременно в одном эксперименте и на одном образце измерения калориметрических величин при различных термодинамических переходах, измерять температуру этих переходов и регистрировать при этом изменение массы исследуемого образца.



Рисунок 2.8 – Синхронный термоанализатор STA 449 F3, совмещенный с масс-спектрометром QMS 403 (NETZSCH, Германия)

2.9 Методика определения способности текстильных материалов экранировать тепловое излучение

Эксперименты по определению способности текстильных материалов экранировать тепловое излучение [101] проводились на ранее разработанном в Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России стенде, включающем в себя источник теплового излучения, рамку для закрепления образцов ткани, измеритель удельной мощности теплового потока ИПП-2. Рамка для закрепления образцов ткани и прибор ИПП-2 установлены на подвижной платформе, способной перемещаться относительно источника теплового излучения, что обеспечивает возможность регулировки мощности падающего на образец потока теплового излучения. Измерения прибором ИПП-2 производятся в автоматическом режиме с приведённой точностью 5 % (Паспорт ИПП-2). Общий вид стенда приведен на рисунке 2.9, где 1 – прибор для измерения теплового потока ИПП-2; 2 – линейка; 3 – основание; 4 – стойка; 5 – датчик теплового потока; 6 – рамка для крепления образцов тканей; 7 – образец ткани; 8 – источник теплового потока.

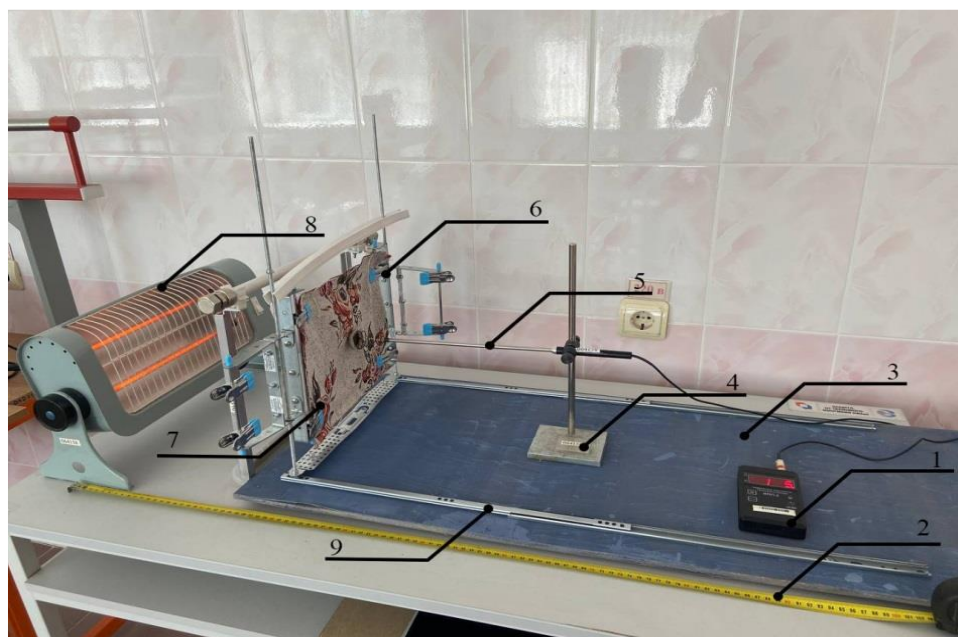


Рисунок 2.9 – Экспериментальный стенд по определению способности текстильных материалов экранировать тепловое излучение

При проведении экспериментов фиксировалась величина удельной мощности падающего теплового излучения и величина удельной мощности теплового излучения за образ. Датчик прибора ИПП-2 располагался на расстоянии 2-5 мм от поверхности образца ткани. Удельная мощность падающего излучения выбиралась в интервале от 168 до 840 Вт/м². По данным экспериментов проводились вычисления коэффициента теплопередачи и коэффициента экранирования в процентном выражении.

2.10 Методика определения формальдегида на ткани

Определение формальдегида на ткани проводили на этапе термообработки (2.10.1) и после промывки материала (2.10.2).

2.10.1 Определение формальдегида на ткани на этапе термообработки

При проведении анализа на этапе высокотемпературной фиксации проводили моделирование процесса сушки и термообработки следующим образом. Образец ткани, пропитанный раствором антипирена, помещали в пробирку, закрывали пробкой с газоотводной трубкой, конец которой помещали в закрытую емкость с водой. Собранную установку с образцом ткани нагревали в термическом шкафу при температуре 150 °С в течение 3 минут. Таким образом, «летающий» в процессе нагрева формальдегид растворялся в воде. Далее в емкость с водой добавляли ацетилацетоновую смесь, с которой выделившийся формальдегид вступал во взаимодействие по приведенной выше схеме реакции. Полученный при взаимодействии формальдегида и ацетилацетоновой смеси раствор колориметрировали на фотоэлектроколориметре ФЭК-М при длине волны 412 нм.

2.10.2 Определение формальдегида на готовой ткани после промывки и сушки

Оценку остаточного количества формальдегида на готовой ткани (после ее промывки и сушки) проводили в соответствии с ГОСТ ISO 14184-1-2014 [102]: из пробы вырезали два образца для испытаний в виде мелких кусочков и взвешивали 1 г таких кусочков с точностью до 10 мг. Помещали полученные образцы в колбы емкостью 250 мл с пробкой и добавляли 100 мл воды. Закупоренные колбы обрабатывали на водяной бане, нагретой до температуры 40 °С в течение 60 минут. Полученный раствор отфильтровывали в другую колбу. Далее в пробирку наливали 5 мл профильтрованного раствора, полученного из образца для испытаний. По 5 мл стандартных растворов формальдегида отливали в другие пробирки. В каждую пробирку добавляли по 5 мл реактива ацетилацетона и встряхивали. Пробирки выдерживали сначала на водяной бане при температуре 40 °С в течение 30 минут, затем при комнатной температуре в течение 30 минут. Параллельно с этим добавляли 5 мл раствора реактива ацетилацетона в 5 мл воды, и обрабатывали эту смесь, как описано выше, используя ее как «холостой» раствор. Далее проводили измерение поглощения на фотоэлектроколориметре в 10 нм поглощающей ячейке на длине волны 412 нм в сравнении с водой.

Методы определения формальдегида основаны на его высокой реакционной способности, характерных свойствах его производных и восстановительной способности формальдегида в щелочной среде. В представленной работе использован фотоколориметрический метод анализа, который может быть применен и в случае малых концентраций формальдегида. Фотоколориметрический метод анализа позволяет количественно определить интенсивность поглощения света анализируемым раствором с помощью фотоэлектроколориметров. Количество формальдегида, выделяющегося при термофиксации АФМП, оценивали путем измерения интенсивности света, проходящего через раствор ацетилацетоновой смеси в зависимости от количества формальдегида, вступившего с ним в реакцию, которая протекает по схеме [103]:

- зеркал; проходит через 4, 4' - светофильтры; 5, 5' и 7, 7' – систему линз, между которыми находятся 6, 6' - исследуемый и стандартный растворы, соответственно; далее через 8, 8' – призмы. Разность сигналов селеновых фотоэлементов 9 и 9' регистрируется гальванометром 14. Неградуированные фотометрические клинья 10, 11 служат для установки гальванометра на нуль в отсутствие растворов. Оптическая компенсация, то есть сведение разности сигналов приёмников 9 и 9' к нулю после установки кювет с растворами, осуществляется щелевой диафрагмой 12 с отсчётным барабаном (шкалой) 13.

2.11 Методика исследования морфологии и элементного состава поверхности образцов текстильных материалов

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) представляет собой устройство, обеспечивающее получение увеличенного изображения объекта за счёт построчного сканирования его поверхности сфокусированным электронным пучком с последующей регистрацией возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом сигнала. Характеристики образцов, которые можно наблюдать с помощью СЭМ, включают композиционный и ориентационный контраст, состав микрокомпонентов, рельеф поверхности материала, а также более тонкие особенности, например, различия в магнитных свойствах, проводимости, наличие микропримесей и дефектов кристаллической структуры [106].

Принцип работы сканирующего электронного микроскопа реализуется за счёт слаженного взаимодействия нескольких ключевых компонентов, среди которых электронный источник, отвечающий за генерацию пучка электронов; система электромагнитных линз, осуществляющая фокусировку и управление направлением пучка; электронная колонна, через которую происходит сканирование поверхности образца; камера, в которую помещается исследуемый объект; набор детекторов, регистрирующих различные отклики вещества (включая вторичные и отражённые электроны, рентгеновское излучение, наведённые токи, а

также оптические сигналы); вакуумная система, создающая условия, необходимые для стабильной работы прибора (рисунок 2.11).

На колонну сканирующего электронного микроскопа могут быть установлены детекторы с соответствующим перечнем регистрируемых свойств исследуемого образца. Наиболее часто используемых относятся следующие виды детекторов [107].

Детектор вторичных электронов (SE-secondary electrons). Сигнал вторичных электронов чувствителен к рельефу поверхности образца, поэтому SE-детектор используют тогда, когда изучают морфологию поверхности образца, поэтому данный вид детектора применяют при изучении рельефа исследуемого материала, например, изломов, пор, шероховатостей и т.д.

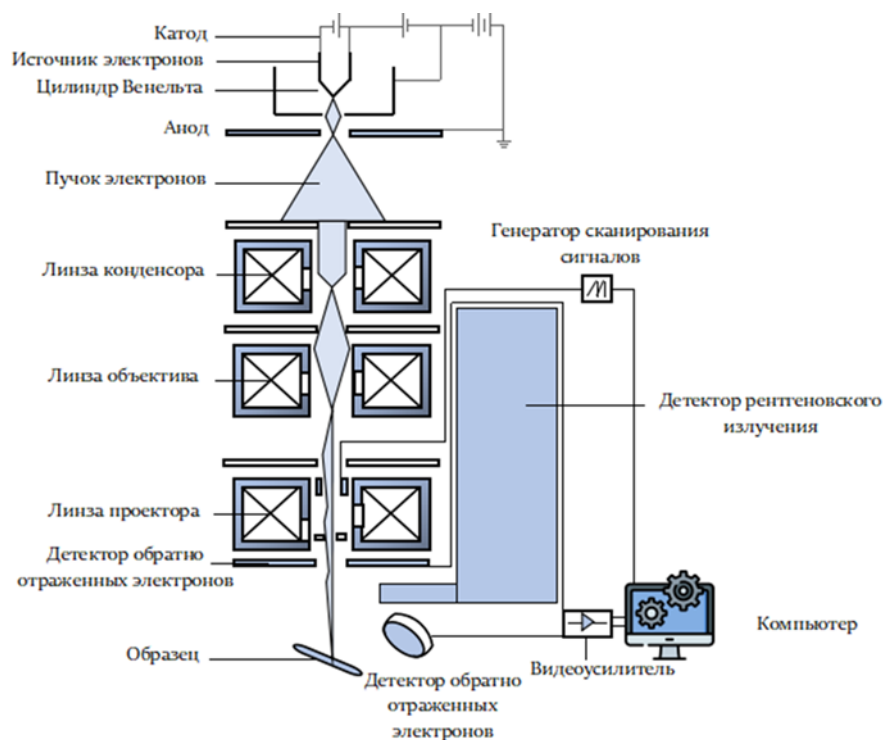


Рисунок 2.11 – Схематическое изображение сканирующего электронного микроскопа

Детектор обратно отраженных электронов (BSE back scattered electrons). Сигнал отражённых электронов чувствителен к композиционному контрасту, следовательно, компоненты образца с неоднородным составом, будут окрашены в

различные оттенки в градациях серого, что позволяет визуализировать разницу в составе компонентов.

Энергодисперсионный спектрометр – ЭДС (от латинской аббревиатуры EDS-energy dispersive spectroscopy). Детектор ЭДС позволяет определять элементный состав компонентов материала. В процессе анализа в качестве подложки используется изображение с детектора обратно отраженных электронов. Предел обнаружения данного детектора зависит от того, какой элемент в матрице каких элементов анализируется. Предел обнаружения зависит от того, какой элемент в матрице каких элементов анализируется, например, для кобальта 0,03 – 0,05%, а для азота 0,01%. Данный вид анализа не требует дополнительных реагентов в процессе его проведения.

Исследование морфологии поверхности и элементного состава поверхности исходного «брезента» и образцов с ПВХ-покрытиями проводили с использованием системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС Thermo Fisher Scientific) для микроскопа Quattro S на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» (Центр коллективного пользования создан Институтом химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, <http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

Система энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, ЭДС) производства компании Thermo Fisher Scientific является мощным инструментом анализа элементного состава образцов, используемым совместно с электронными микроскопами, такими как Quattro S. Эта система позволяет получать детальные данные о химическом составе поверхности материала непосредственно в процессе наблюдения под микроскопом.

Принцип действия системы основан на взаимодействии электронного пучка с образцом. Когда электроны бомбардируют образец, возникает ряд процессов, включая возбуждение атомов образца, приводящее к эмиссии характеристического рентгеновского излучения. Это излучение обладает энергией, уникальной для каждого элемента периодической таблицы, что позволяет однозначно определить присутствие элементов в исследуемом материале [108].

Основные компоненты системы включают в себя детектор и спектрометр. Детектор преобразует энергию фотонов рентгеновского излучения в электрические сигналы. Спектрометр регистрирует спектр энергии рентгеновского излучения, позволяющий определить элементы и их концентрации. Программное обеспечение обрабатывает полученные данные, строит графики и проводит количественный анализ химического состава.

Максимальная погрешность исследования при получении количественных данных по элементному составу покрытий составляет 0,6 %.

Выводы по главе 2

1. Выбранный в качестве объектов исследования ассортимент тканей – мебельные обивочные (декоративные) и ткани технического назначения – требует придания огнезащитных свойств.

2. Применяемые в проведенном исследовании способы обработки текстильных материалов огнезащитными препаратами обеспечивают как объемную пропитку полотен, так и поверхностное нанесение полимерных композиций на ткань.

3. В зависимости от назначения и области применения тканей в работе использованы методики международных и национальных стандартов по определению воспламеняемости или огнестойкости текстильных материалов, определению кислородного индекса.

4. Методика ГОСТ 11209-2014 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды» для испытаний на огнестойкость тканей технического назначения адаптирована для двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием. Разработана методика оценки их огнезащитных интумесцентных свойств.

5. На лабораторном стенде, имеющемся в Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России, изучены теплофизические свойства исходных и огнезащищенных текстильных материалов.

6. При анализе поведения материалов при повышенных температурах для характеристики процессов термической и термоокислительной деструкции волокнообразующих полимеров и поведения антипиренов в материале использованы методы термического анализа и термоанализа, совмещенного с масс-спектрометрией.

7. При исследовании морфологии и элементного состава поверхности образцов текстильных материалов с полимерным пленочным покрытием использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Разработка огнезащитных композиций для пропитки целлюлозосодержащих текстильных материалов, используемых в отделке интерьеров

Результаты анализа статистических данных по вопросам безопасности жилищного фонда за 2020–2024 годы показали, что доля пожаров в зданиях жилищного сектора увеличилась с 26,50 % до 31,23 % от общего количества пожаров, доля погибших на них людей с 88,56 % до 91,41 % от общего числа погибших при пожарах людей, а прямой материальный ущерб возрос от 21,32 % до 33,38 % от общего материального ущерба при всех пожарах [3]. В жилых помещениях пожарную нагрузку составляют мебель и элементы текстильного оформления интерьера. Таким образом, приведенная статистика подтверждает необходимость разработки составов для огнезащитной обработки декоративных интерьерных тканей.

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 [109].

Для данного этапа работы в качестве декоративной ткани, используемой для оформления интерьера, выбран «гобелен». Ткань имеет жаккардовое переплетение и состоит из смешанных волокон (хлопок/полиэфир).

В качестве основного компонента композиций был использован антипирен ОФЭ, который представлял собой органическое фосфорно-азотистое соединение. По данным производителя он имеет уникальный химический механизм фиксации на текстиле и показывает высокую эффективность по сравнению с традиционно используемыми химическими веществами на основе азота и/или фосфора в решении вопросов противопожарной защиты различных полимерных материалов

[110]. Кроме того, ОФЭ отвечает критериям стандарта Эко-Текс 100, то есть является экологичным, и может использоваться для огнезащиты декоративных (интерьерных и мебельных) материалов, поскольку не представляет опасности для здоровья человека.

С целью расширения спектра эксплуатационных свойств гобеленовой ткани в одну из композиций вводили кремнийорганические полимеры (силиконы), в другую – диоксид кремния марки «Ковелос».

Известно [111], что нанесенные на волокнистые материалы отделочные препараты снижают прочностные показатели ткани, поэтому с целью уменьшения потерь прочности в пропиточные составы в качестве пластификаторов вводили поливинилацетатную эмульсию (ПВА).

Таким образом, для исследования были приготовлены три пропиточных композиции, рецептуры которых приведены в методической части (раздел 2.1.2) и для удобства продублированы в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы пропиточных растворов для обработки хлопкополиэфирной ткани «гобелен»

Название огнезащитного препарата и характеристика	Обозначение пропиточного состава	Состав пропиточного раствора, мл/л
для хлопкополиэфирного «гобелена»		
ОФЭ - олигомерный фосфатный эфир	Раствор 1.1	ОФЭ – 300 мл/л, кремнийорганическая смола марки RUT 3010 (КОС) – 50 мл/л, CH ₃ COOH (10 %-ая) – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л
	Раствор 1.2	ОФЭ – 300 мл/л, диоксид кремния марки «Ковелос» - 10 г/л, CH ₃ COOH (10 %-ая) – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л
	Раствор 1.3	ОФЭ – 300 мл/л, CH ₃ COOH (10 %-ая) – 5 мл/л ПВА – 10 мл/л (контрольный образец)

Обработка материала огнезащитными составами не должна ухудшать других потребительских свойств ткани – влиять на ее гриф и значительно утяжелять

изделия. Отмечено, что после обработки образцы не приобрели дополнительной жесткости, а их привесы по сравнению с аналогичным необработанным составили ОФЭ + КОС – 27%; ОФЭ + Ковелос – 13%; ОФЭ – 8% (таблица П 1.1 Приложения 1).

Испытания обработанных образцов хлопкополиэфирного «гобелена» проводились по методике ГОСТ Р 53294-2009 «Материалы текстильные. Постельные принадлежности. Мягкие элементы мебели. Шторы. Занавеси. Методы испытаний на воспламеняемость» [93]. Воспламеняемость мебельных тканей проверялась по методике сигаретного теста, подробно описанной в разделе 2.2.

Данный метод испытаний характеризует воспламеняемость текстильного материала от источника зажигания малой мощности. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что в результате обработки обивки мебели или покрывал из гобеленовой ткани представленными составами, обеспечивается защита объектов от воспламенения.

Анализ полученных результатов показал, что материал без огнезащиты относился к легковоспламеняемым, так как за время испытаний тление распространилось практически до нижней границы испытательного стенда.

Результат испытаний образцов, обработанных раствором 1.1 (ОФЭ + КОС), показал отсутствие признаков горения и тления, следовательно, указанный материал можно отнести к трудновоспламеняемому, поскольку его горение и тление происходит только в течение 4 секунд, а обугливания наполнителя, горения и тления по толщине стенда не наблюдалось. По аналогичным признакам материал, обработанный раствором 1.2 (ОФЭ + Ковелос), также можно отнести к трудновоспламеняемым.

При использовании пропиточного раствора 1.3 (раствора ОФЭ без наполнителей) наблюдалось горение и тление образца в течение 6 секунд, обугливание на расстоянии 3 мм, что не превышало критического значения 100 мм, при этом горения и тления по толщине стенда не наблюдалось. Материал, обработанный раствором антипирена 1.3, также был отнесен к трудновоспламеняемым.

На следующем этапе работы были проведены испытания по методике ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация» [92]. Проведенные испытания показали следующие результаты. Исследуемые составы обладают огнезащитным действием. Обработанные образцы ткани после удаления из пламени не горели и не тлели. Образец ткани без обработки сгорел полностью.

В таблице 3.2 приведены средние показатели результатов испытаний образцов «гобелена» на воспламеняемость в соответствии с [92].

Таблица 3.2 – Результаты испытаний образцов хлопкополиэфирного «гобелена» на воспламеняемость в соответствии с ГОСТ Р 50810-95

Регистрируемые параметры	Испытания (средние показатели) для образцов, обработанных растворами антипиренов		
	раствор 1.1	раствор 1.2	раствор 1.3
Время зажигания с поверхности, с	4	4	3
Время самостоятельного горения, с	4	5	5
Прогорание до кромки	-	-	-
Воспламенение хлопчатобумажной ваты	-	-	-
Прожиг ткани	-	-	+

Полученные данные позволили сделать вывод о том, что материалы, обработанные предложенными композициями на основе ОФЭ, можно классифицировать как трудновоспламеняемые. Однако, образцы, обработанные составами «ОФЭ + КОС» (раствор 1.1) и «ОФЭ + Ковелос» (раствор 1.2), показали более высокие результаты огнезащиты по сравнению с контрольным образцом, обработанным ОФЭ (раствор 1.3). Об этом позволили судить регистрируемые параметры: время зажигания образца с поверхности и время самостоятельного горения. По сравнению с контрольным образцом, пропитанным раствором ОФЭ без добавок (раствор 1.3), для образцов, пропитанных растворами 1.1 и 1.2, время зажигания с поверхности увеличивалось, а для образца, обработанного раствором 1.1, дополнительно происходило сокращение времени самостоятельного горения.

Помимо этого, образцы, обработанные водным раствором ОФЭ, были подвержены прожигу, а для образцов 1.1 и 1.2 данного явления не наблюдалось.

С целью объяснения полученных результатов с точки зрения физико-химических процессов, протекающих в обработанных материалах при воздействии высоких температур, был проведен синхронный термический анализ (ТА) образцов хлопкополиэфирного «гобелена». Возможность успешного применения метода ТА при исследованиях пожароопасных свойств текстильных материалов отмечают и авторы работ [112–114].

С использованием метода ТА изучены термические характеристики исследуемых исходных и обработанных антипирлирующими составами образцов. На рисунках 3.1–3.3 приведены полученные зависимости для образцов хлопкополиэфирного «гобелена» без огнезащитной обработки (рисунок 3.1); с огнезащитной обработкой раствором 1.1 (рисунок 3.2); с огнезащитной обработкой раствором 1.2 (рисунок 3.3). На представленных рисунках зеленым цветом изображены кривые потери массы образцов, красным – скорость потери массы, синим – кривые изменения теплового потока.

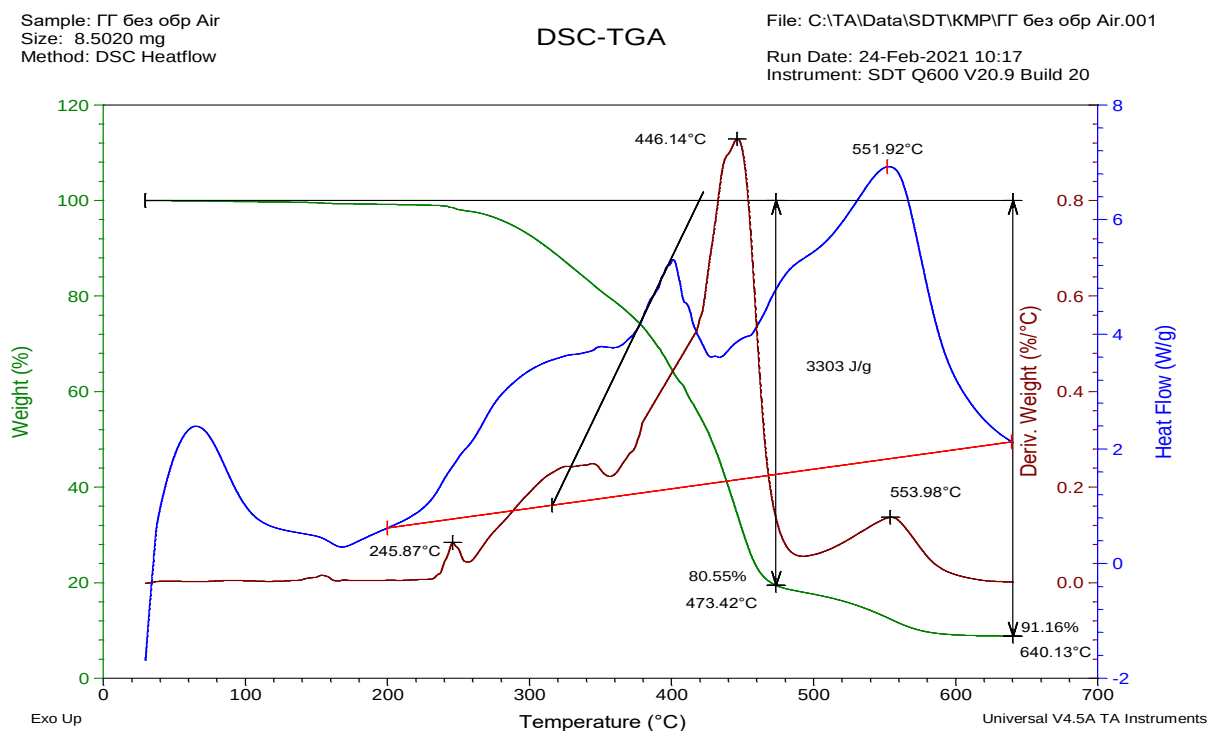


Рисунок 3.1 – Данные ТА для исходного хлопкополиэфирного «гобелена»

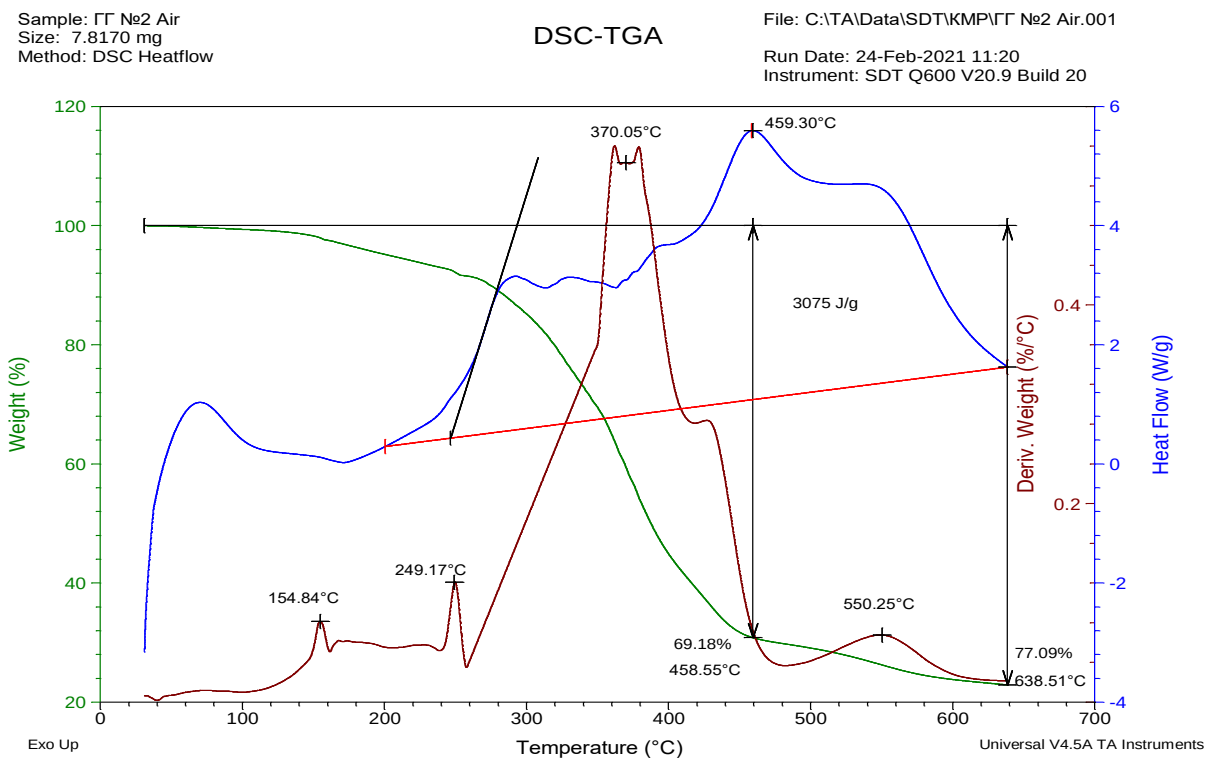


Рисунок 3.2 – Данные ТА для хлопкополиэфирного «гобелена»,
обработанного раствором 1.1

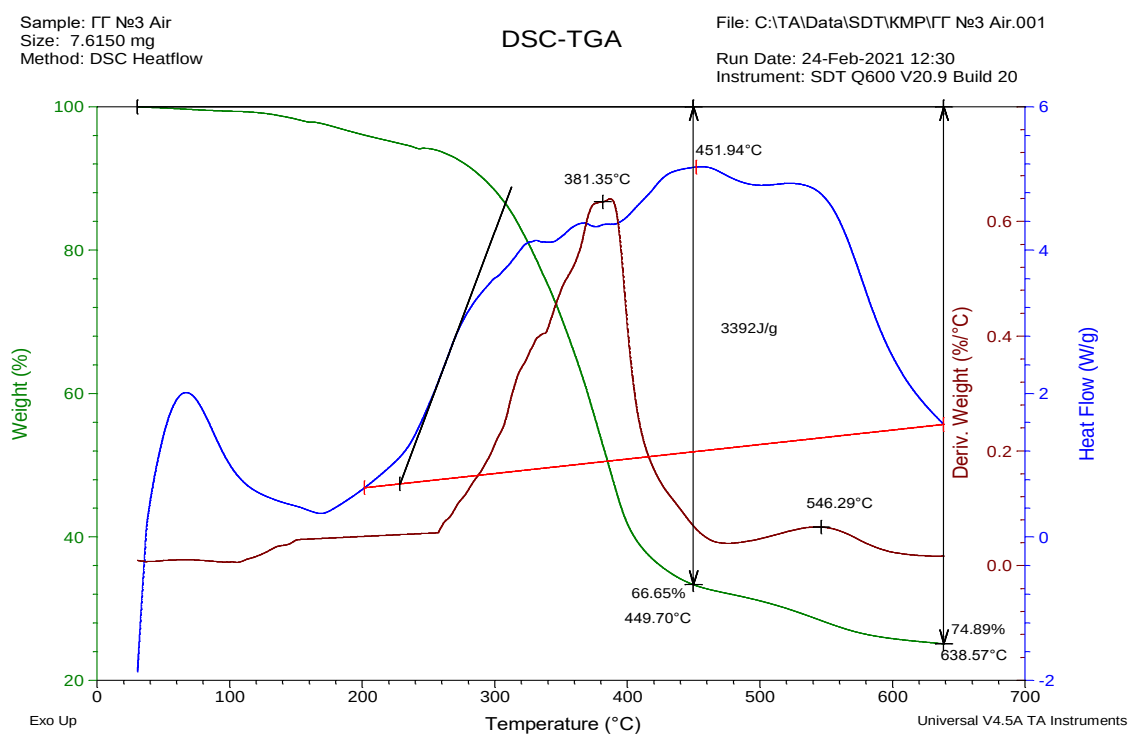


Рисунок 3.3 – Данные ТА для образцов хлопкополиэфирного «гобелена»,
обработанного раствором 1.2

Термоокислительная деструкция хлопкополиэфирного «гобелена» протекала в атмосфере воздуха в трех температурных диапазонах.

1-й диапазон: 30–200 °С потеря сорбционной влаги, которая составляла 4–7 % масс. в зависимости от плотности ткани и структуры волокон. Для необработанной ткани потеря массы составляла менее 1 %. Для образцов, обработанных составами «ОФЭ + КОС» и «ОФЭ + Ковелос», потеря массы составляла около 1,5 %.

2-й диапазон: 200–350 °С – термоокислительная деструкция макромолекул целлюлозы (с потерей < 60 % массы) с максимумом скорости потери массы при 320–340 °С. После удаления влаги из материала шло резкое снижение массы образцов, связанное с началом термодеструкции материалов на основе целлюлозы, не обработанных замедлителями горения, в диапазоне температур от 300–350°С. При этом значительно снижалась степень полимеризации целлюлозного волокна. Для необработанной ткани потеря массы составляла 80,55%. Для образца, обработанного составом «ОФЭ + КОС», потеря массы составляла 69,18%. Для образца, обработанного составом «ОФЭ + Ковелос», потеря массы составляла 66,65%.

3-й диапазон: 400–500 °С – окончание процесса термоокисления, сопровождающегося полным разрушением целлюлозы с образованием зольного остатка, масса которого зависит, в основном, от нанесенных на ткань органических и неорганических препаратов.

В зависимости от состава пропиточного раствора изменяется и масса карбонизированного/зольного остатка. Для необработанной ткани карбонизированный остаток при температуре 640,13 °С составил 8,84%. Для образца, обработанного составом «ОФЭ + КОС», зольный остаток при температуре 638,51 °С составил 22,91%. Для образца, обработанного составом «ОФЭ + Ковелос», зольный остаток при температуре 638,57 °С составил 25,11%.

Анализ кривых ДТГ тканых материалов, обработанных замедлителями горения показал, что максимальная скорость потери массы для образца хлопкополиэфирного «гобелена», пропитанного раствором 1.1 наблюдалась при

температуре 370,05 °С, для образца, пропитанного раствором 1.2 – при температуре 381,35 °С. Тогда как для необработанного образца указанная величина составила 446,14 °С.

Анализ кривых ДСК процесса термодеструкции показал, что для огнезащищенных материалов характерна сглаженность пиков. Что связано с более плавной потерей массы – малый пик наблюдался в области 300–310 °С, при этом скорости окисления по сравнению с необработанными тканями оказались выше, но сам процесс термоокисления сдвинулся в область более высоких температур. После достижения температуры 300°С скорость термоокислительной деструкции необработанного материала резко возрастала, и в интервале 300–500°С происходило его полное разложение.

Полученные результаты свидетельствовали о том, что обработка ткани огнезащитными составами приводит к увеличению массы зольного остатка, в котором помимо кокса содержатся продукты окисления кремния, приводящие к увеличению его массы по сравнению с коксовым остатком необработанного «гобелена».

Обращает на себя внимание и расширение диапазона температур, в котором наблюдается изменение массы пропитанных растворами 1.1 и 1.2 образцов, что свидетельствовало о том, что при более низких температурах начинают «работать» антипирены, подвергаясь термическому разрушению и выделяя негорючие газы. В данном случае наилучшим образом зарекомендовал себя раствор 1.1 (ОФЭ + КОС), о чем косвенно свидетельствовали значения величин тепловых эффектов реакции термоокислительной деструкции: для состава 1.1 тепловой эффект реакции составил 3075 Дж/г, для 1.2 – 3392 Дж/г.

Следует отметить, что обработка смесового «гобелена» предлагаемыми составами не приводила к ухудшению физико-механических и декоративных свойств материала. Помимо этого при обработке составом с содержанием кремнийорганической смолы материал дополнительно приобрел гидрофобные и грязеотталкивающие свойства. При испытаниях указанного образца на

воспламеняемость в соответствии с ГОСТ Р 50810-95 [92] дополнительно происходило сокращение времени его самостоятельного горения.

Таким образом, данные, полученные в результате испытаний образцов по ГОСТ Р 50810-95 [92], и данные термического анализа полностью согласовались между собой. Полученные в результате обработки предложенными составами декоративные ткани классифицировались как трудновоспламеняемые.

В заключительной части исследований, проведенных по хлопкоэфирному «гобелену» с огнезащитой, были определены значения кислородного индекса и скорости распространения пламени.

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 12.1.044-2018 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [9]. Схема установки для определения кислородного индекса приведена в ГОСТ 21793-76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса» [75]. Полученные данные приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Значения КИ и скорости распространения пламени горизонтально расположенных образцов хлопкополиэфирного «гобелена»

Образцы хлопкополиэфирного «гобелена»	КИ, %	Скорость распространения пламени, мм/с
исходный	20,5	3,4
обработанный раствором 1.1	23,9	1,9
обработанный раствором 1.2	23,4	2,3
обработанный раствором 1.3	23,1	2,5

Следует отметить, что наибольшие значения скорости распространения пламени наблюдались в случае обработки «гобелена» раствором 1.3 (водным раствором ОФЭ); наименьшая скорость распространения пламени на огнезащищенной ткани была зафиксирована при использовании ОФЭ в сочетании с КОС (раствор 1.1) в качестве антипиррирующей композиции. Возможно, это связано с тем, что кремнийорганическая смола (КОС) при температуре горения материала образовывала в волокне расплав, который являлся «барьером» между волокнообразующими полимерами и кислородом воздуха, тем самым сдерживая процесс.

Кроме хлопкополиэфирного «гобелена» для оформления интерьеров используется и «гобелен» из хлопкового волокна. Для него были разработаны рецептуры огнезащитных композиций на основе коммерческого препарата АФМП с аналогичными добавками (КОС и «Ковелос»). Рецептуры композиций и методики их нанесения приведены в разделе 2.1.2

После обработки образцы не приобрели жесткого грифа, а их привесы по сравнению с аналогичным необработанным образцом составили АФМП + КОС – 39%; АФМП + «Ковелос» – 33%; АФМП – 40% (таблица П 1.2 Приложения 1).

Результаты испытаний образцов хлопкового «гобелена» на воспламеняемость по ГОСТ Р 53294-2009 с использованием сигаретного теста показали, что материал без огнезащиты относился к легковоспламеняемым, так как тление распространилось за время испытаний практически до нижней границы испытательного стенда.

Испытание хлопкового «гобелена», обработанного растворами 2.1 (АФМП + КОС), и 2.2 (АФМП + «Ковелос») позволило отнести их к трудновоспламеняемым, поскольку горение и тление материала происходило менее, чем 5 секунд, обугливание наполнителя не происходило, горения и тления по толщине стенда не наблюдалось. Испытания образцов, обработанных раствором 2.3 показали наличие горения и тления в течение 5 секунд, обугливание на расстоянии 5 мм, что не превышало критического значения 100 мм, горения и тления

по толщине стенда не наблюдалось. Поэтому материал, обработанный раствором АФМП, был отнесен к трудновоспламеняемым.

Таким образом, при обработке всеми тремя представленными составами обивки мебели или покрывал из гобеленовой ткани обеспечивалась защита от воспламенения.

Предложенные композиции, содержащие водный раствор АФМП с добавлением кремнийорганической смолы (КОС) и диоксида кремния («Ковелос») обладали огнезащитными свойствами, испытания которых проводились в соответствии с ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация» [92].

Проведенные испытания дали следующие результаты. Исследуемые составы обладали огнезащитным действием. Обработанные образцы ткани после удаления из пламени не горели и не тлели (рисунки 3.4–3.6).

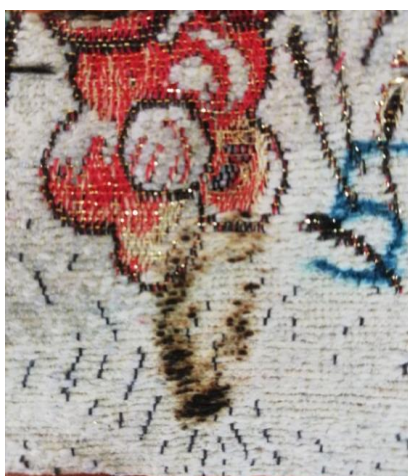


Рисунок 3.4 – Испытание на воспламеняемость образца хлопкового гобелена с обработкой раствором 2.1 АФМП + КОС



Рисунок 3.5 – Испытание на воспламеняемость образца хлопкового гобелена с обработкой раствором 2.2 АФМП + Ковелос

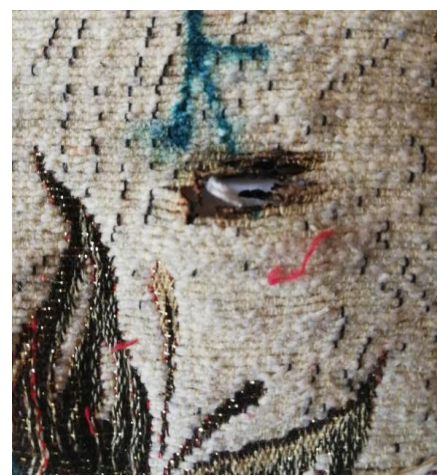


Рисунок 3.6 – Испытание на воспламеняемость образца хлопкового гобелена с обработкой водным раствором 2.3 АФМП

Ввиду отсутствия устойчивого горения образцов далее проводились испытания воспламеняемости с кромки. В результате было отмечено, что образец ткани без обработки сгорел полностью. Результаты испытаний на воспламеняемость хлопкового гобелена с огнезащитой по ГОСТ 50810-95

приведены в таблице 3.4.

Отмечено, что образцы, обработанные составами и «АФМП +КОС» и «АФМП + Ковелос», показали хорошие результаты, материал не поддерживал горения. Причем, состав с добавлением кремнийорганической смолы показал лучшую эффективность огнезащиты. Образцы, обработанные водным раствором АФМП также относились к трудновоспламеняемым, но исследования показали, что указанный состав смывался после нескольких стирок, то есть у него отсутствовала устойчивость к мокрой обработке.

Таблица 3.4 – Результаты испытаний на воспламеняемость образцов хлопкового «гобелена» по ГОСТ 50810-95

Регистрируемые параметры	Испытания (средние показатели) образцов, пропитанных растворами антипирена		
	Раствор 2.1	Раствор 2.2	Раствор 2.3
Время зажигания с поверхности, с	4	3	3
Время зажигания с кромки, с	3	2	2
Время самостоятельного горения, с	4	5	5
Прогорание до кромки	-	-	-
Воспламенение хлопчатобумажной ваты	-	-	-
Длина обугленного участка, мм	18	21	25

Для образцов хлопкового «гобелена», исходного и обработанного огнезащитными растворами 2.1 и 2.2, был проведен синхронный термический анализ, позволяющий научно обосновать влияние вводимых в технологические составы антипиреирующих добавок на качество огнезащитной отделки.

Кривые ТА для образцов хлопкового «гобелена» приведены на рисунках 3.7–3.9.

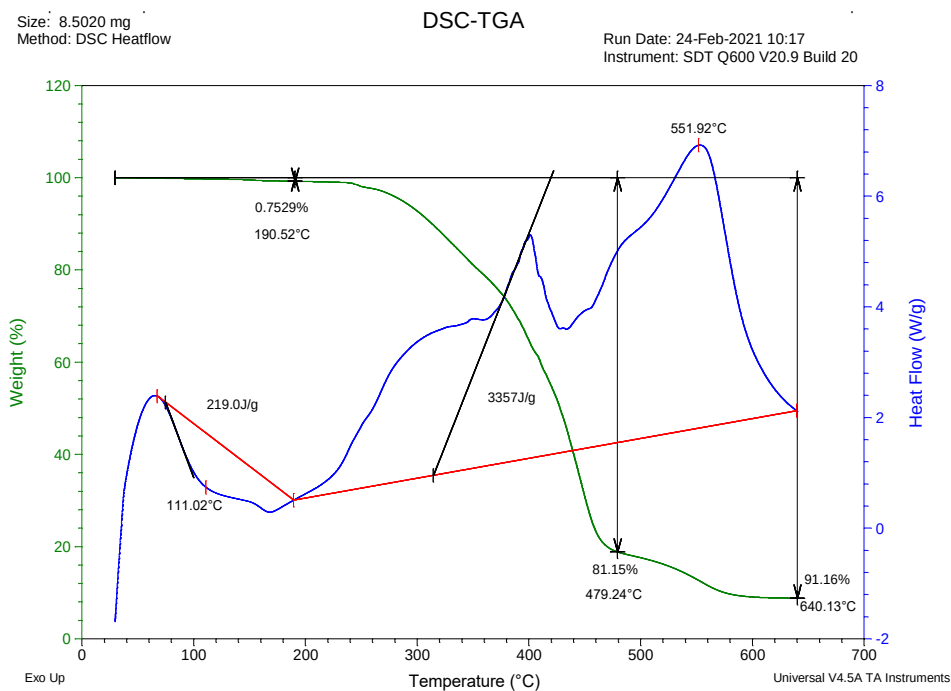


Рисунок 3.7 – ДСК- и ТГА-кривые для образца хлопкового «гобелена» без огнезащитной обработки

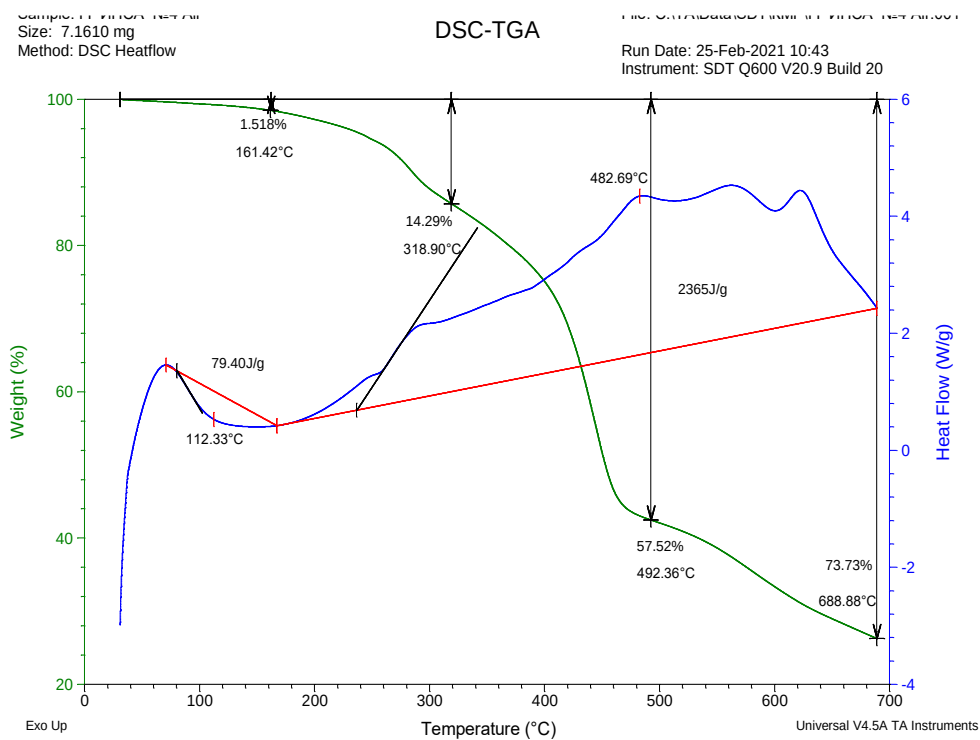


Рисунок 3.8 – ДСК- и ТГА-кривые для образца хлопкового «гобелена», обработанного раствором 2.1 (АФМП + КОС)

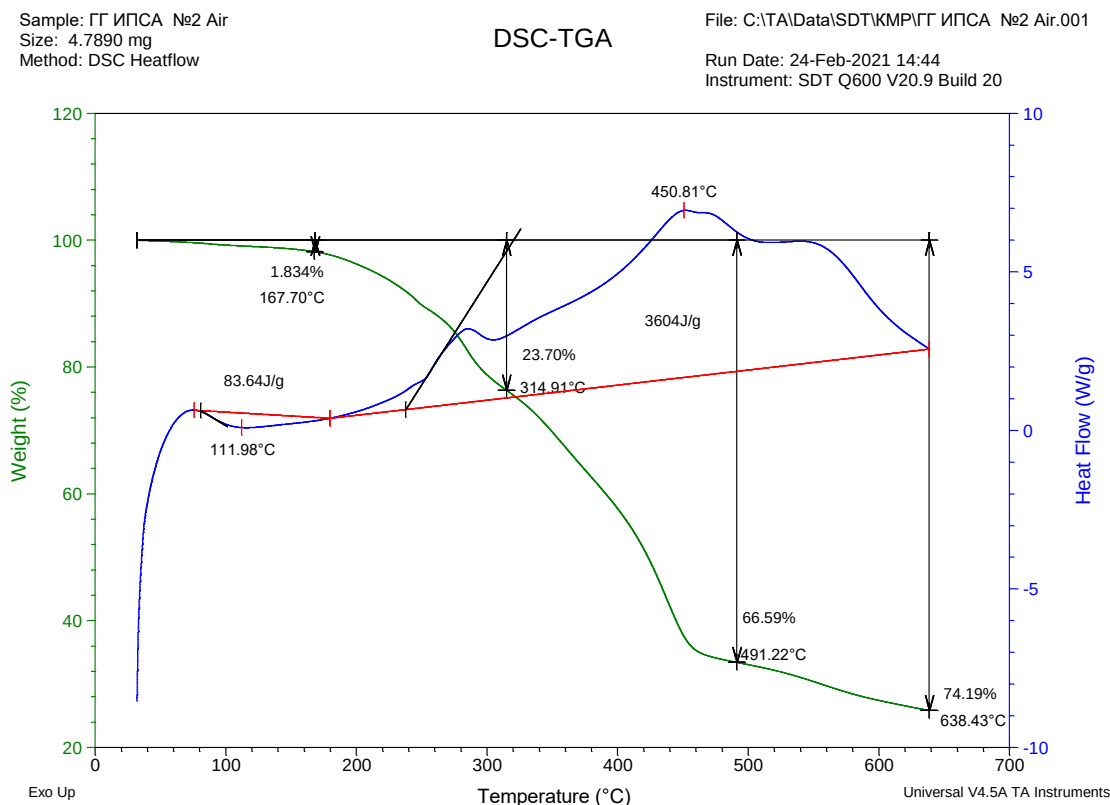


Рисунок 3.9 - ДСК- и ТГА-кривые для образца хлопкового гобелена, обработанного раствором 2.2 (АФМП + Ковелос)

По кривой потери массы (обозначена зеленым цветом) можно довольно точно определить температурные интервалы происходящих процессов. Так деструкция тканого материала протекала в атмосфере воздуха в трех температурных диапазонах.

1-й диапазон: 30–200 °С – потеря сорбционной влаги, которая составляла 4–7 % масс. в зависимости от плотности ткани и структуры волокон.

Следует отметить, что процентное содержание воды существенно отличалось для исследуемых образцов: для необработанного материала содержание воды составляло 2,6 % от общей массы образца, для модифицированного – 10 %.

Для необработанной ткани потеря массы составляла 0,75 %. Для образца, обработанного составом «АФМП + КОС», потеря массы составляла 1,51 %. Для образца, обработанного составом «АФМП + Ковелос», потеря массы составляла

1,83 %, то есть наличие антипирена в ткани увеличивало количество зольного остатка.

2-й диапазон: 200–350 °С – термоокислительная деструкция макромолекул целлюлозы (с потерей < 60 % массы) с максимумом скорости потери массы при 320–340 °С.

Для необработанной ткани потеря массы составляла 81,1 %. Для образца, обработанного составом «АФМП + КОС», потеря массы составляла 57,52 %. Для образца, обработанного составом «АФМП + Ковелос», потеря массы составляла 66,59 %.

3-й диапазон: 400–500 °С – термоокисление (образование карбонизованного остатка, масса которого для ткани зависит, в основном, от нанесенных на поверхность органических и неорганических примесей).

После удаления влаги характерно резкое увеличение потери массы, связанное с началом термодеструкции в диапазоне температур от 300–350 °С для материалов на основе целлюлозы, не обработанных замедлителями горения.

Анализ кривых ДСК и ТГА процесса термодеструкции тканых материалов, обработанных замедлителями горения, показал, что при температурах 490–495 °С потери массы образцов совпадают или близки с максимумами тепловыделения и выделения горючих газов, что свидетельствовало о термоокислении материалов.

Для необработанной ткани карбонизированный остаток при температуре 640,13 °С составил 8,84 %. Для образца, обработанного составом «АФМП + КОС», карбонизированный/зольный остаток при температуре 688,8 °С составил 26,27 %. Для образца, обработанного составом «АФМП + Ковелос», карбонизированный/зольный остаток при температуре 638,3 °С составил 25,81 %.

Анализ полученных данных показал, что для огнезащищенных материалов характерна сглаженность пиков ДСК кривых термодеструкции. Это связано с более плавной потерей массы – малый пик наблюдался в области 300–310 °С, при этом скорости окисления по сравнению с незащищенными целлюлозными тканями были выше, но сам процесс термоокисления сдвигался в область более высоких температур. При температурах выше 300 °С скорость термического разложения необработанного материала резко возрастала, и в интервале температур 300–500 °С

происходило полное термическое разложение тканого материала, не обработанного антипиреном.

Отмечено, что обработка ткани огнезащитными составами с соединениями кремния в качестве добавок приводила к увеличению массовой доли зольного остатка. Вероятно, это связано с увеличением в них доли продуктов окисления кремния.

Аналогично смесовому «гобелену» наличие огнезащитного состава на хлопковом «гобелене» уменьшало тепловой эффект реакции термоокислительной деструкции волокнообразующего полимера.

Данные синхронного термического анализа коррелировали с испытаниями, проводимыми по требованиям раздела 6 ГОСТ Р 50810-95 [92]: на 4 секунде происходило обугливание образцов, обработанных растворами 2.1 и 2.2, в месте касания пламени и ткани (открытое горение не наблюдалось), на 15 секунде открытого горения не наблюдалось. Высота обугливания после воздействия пламени в течение 15 секунд в среднем составила 21 мм. Ткани классифицировались как трудновоспламеняемые.

Вывод по разделу 3.1

Подводя итоги данной части исследования необходимо отметить, что основные задачи по огнезащите целлюлозосодержащих текстильных материалов для отделки интерьеров путем пропитки растворами антипиренов решены. Предложены рецептуры композиций для декоративных тканей «гобелен» хлопкополиэфирный [115] и «гобелен», состоящей из хлопкового волокна с добавлением металлизированной нити, предложены методики их нанесения, исследованы огнезащитные свойства. Проведенные испытания показали, что полученные материалы являются трудновоспламеняемыми.

3.2 Разработка огнезащитных композиций для пропитки тканей технического назначения и исследование свойств полученных материалов

Технические ткани для пошива специальной одежды, обеспечивающей защиту от тепла и огня, по стандартам должны соответствовать требованиям ГОСТ 11209-2014 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды» [7]:

- соответствие нормативным значениям показателей физико-механических свойств тканей;
- соответствие нормативным значениям показателей защитных свойств тканей с соответствующей отделкой, в том числе и защищающей от пламени и искр.

Оценка защитных свойств проводится как для исходных материалов, так и для тканей после воздействия пятикратной мокрой обработки или пятикратной химической чистки.

Таким образом, тканые полотна для спецодежды должны отличаться высокими показателями качества в течение всего периода эксплуатации, низкими показателями усадки, быть с прочной окраской и защитной отделкой от температурных, общепроизводственных и специальных воздействий. Кратко требования к специальной одежде можно сформулировать следующим образом: защита, функциональность, эргономичность [111]. Особого внимания заслуживают способы снижения опасности от воздействия высоких температур, открытого пламени, брызг и искр расплавленного металла, контактного и конвекционного тепла [80]. Такая одежда производится для людей, работающих в условиях повышенного риска: проведение сварочных работ, работа в горячих цехах, у доменных печей, а также одежда для военных и комплекты боевой одежды пожарного [38].

Производители тканей с огнезащитными свойствами используют широкий ассортимент антипиренов на основе азот-, фосфор- и галогенсодержащих

органических и неорганических соединений разнообразного химического состава. Изучению пожароопасных свойств и созданию огнезащитных композиций для тканых полотен из природных целлюлозных волокон посвящены работы авторов [42, 86, 113, 114, 116, 117].

Нами были предложены рецептуры огнезащитных составов для технических тканей из хлопкового волокна, применяемых для пошива специальной одежды персонала, работающего в условиях воздействия высоких температур, открытого пламени, брызг и искр расплавленного металла, контактного и конвекционного тепла. Для испытаний выбраны образцы хлопчатобумажных тканей «саржи» и «авизента».

Для огнезащитной обработки тканей специального назначения использовали препараты АФМП и ОФЭ, концентрация которых в водных растворах, рекомендуемая производителем (~ 400 г/л), приводится без учета характеристик строения ткани (поверхностной плотности, переплетения). Негативным моментом обработки этими препаратами в такой концентрации является то, что хлопчатобумажная ткань приобретает жесткий гриф, что затрудняет процесс изготовления швейных изделий. Следовательно, одной из задач данного этапа работы являлся подбор минимальной концентрации препаратов АФМП и ОФЭ, обеспечивающих требуемый эффект огнезащиты [24].

Антипирюющие составы с концентрацией основного вещества 300 г/л (составы №3, 6), 200 г/л (составы №2, 5) и 100 г/л (составы №1, 4) наносились на образцы «саржи» и «авизента» методом плюсования. После этапа промежуточной сушки при температуре 50–70 °С проводили термофиксацию препаратов на материале при 150 °С в течение 1,5 минут [111].

Отмечено, что образцы «авизента» после обработки растворами антипиренов имели меньший привес. Это связано со значительной толщиной и плотностью структуры указанной ткани. При прочих равных условиях «авизент» хуже пропитывался по сравнению с «саржей», поэтому после плюсования он содержал меньшее количество технологического раствора.

Испытания огнезащитных свойств полученных образцов проводились в

соответствии с ГОСТ 11209-2014. Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний [7]. Время выдержки в открытом пламени обработанных образцов согласно методике, приведенной в указанном ГОСТ, составляет 30 секунд. Огнестойкая ткань после удаления из пламени не должна ни гореть, ни тлеть. Помимо этого оценивается длина обугленного участка пробы. При отсутствии остаточного горения и тления она должна составлять не более 1/3 или 1/2 длины образца размерами 50×200 мм.

В таблице 3.5 приведены результаты проведенных испытаний, в ходе которых образцы «саржи» и «авизента» показали схожие результаты по отсутствию остаточного горения и тления. Отличия заключались в длине обугленных участков исследуемых материалов. Несколько больше они оказались в случае использования состава на основе АФМП.

Таблица 3.5 – Результаты испытаний огнезащитных свойств хлопчатобумажных тканей «саржа» и «авизент», обработанных растворами АФМП и ОФЭ

№ состава	Препарат	Огнестойкость по ГОСТ 11209-2014			
		Остаточное горение / тление		Длина обугливания, см	
		Саржа	Авизент	Саржа	Авизент
1	АФМП	нет	нет	10	15
2		да		-	-
3		нет		-	-
4	ОФЭ	нет		8,5	10,5
5		нет	нет	14,5	-
6		нет		-	-

По результатам испытаний для огнезащиты исследуемых видов ткани можно рекомендовать следующие минимальные концентрации:

- для «саржи» и «авизента»: АФМП – 300 г/л;
- для «авизента»: ОФЭ – 200 г/л;

– для «саржи»: ОФЭ – 300 г/л.

Для тканей специального назначения, обработанных составами с минимальной концентрацией антипиряющего компонента, были определены значения кислородного индекса (КИ) и скорости распространения пламени (таблицы 3.6 и 3.7).

Таблица 3.6 – Результаты испытаний образцов тканей, обработанных препаратом АФМП с концентрацией 300 г/л

№ образца	Кислородный индекс	Потеря массы, %	Скорость распространения пламени, мм/с	Огнестойкость по ГОСТ 11209-2014
саржа	24,5	1,41	1,28	да
авизент	26,5	9,61	1,12	да

Анализ данных таблиц 3.6 и 3.7 показал, что «авизент» после обработки раствором АФМП с концентрацией 300 г/л обладал большей огнестойкостью, чем «саржа».

Таблица 3.7 – Результаты испытаний образцов тканей, обработанных раствором препарата ОФЭ различной концентрации

№ образца	Кислородный индекс	Потеря массы, %	Скорость распространения пламени, мм/с	Огнестойкость по ГОСТ 11209-2014
саржа, (300 г/л)	24,5	1,41	0,04	да
авизент (200 г/л)	24,5	13,18	0,61	да

После обработки его кислородный индекс был равен 26,5 об. %, тогда как для саржи 24,5 об. %. Образцы саржи, обработанные составом с концентрацией ОФЭ 300 г/л, и авизента, обработанного составом с концентрацией ОФЭ 200 г/л, имели одинаковые значения КИ равные 24,5 об. %. Это позволяет обеспечить требуемый уровень огнезащиты материалов, следовательно, и защиту работников в

спецодежде из этих тканей при работе с открытым пламенем, в условиях образования искр и раскаленных продуктов сгорания, брызг расплавленного металла.

Вывод по разделу 3.2

В результате проведенных исследований [118] определены минимальные концентрации препаратов ОФЭ и АФМП для тканей специального назначения из хлопкового волокна с учетом вида переплетения и поверхностной плотности материалов. При этих значениях концентраций обеспечиваются необходимые огнезащитные свойства в соответствии с ГОСТ 11209-2014 [7], что подтверждено испытаниями на огнестойкость и определением кислородного индекса. Концентрацию ОФЭ для придания огнезащитных свойств ткани «авизент» можно уменьшить до 200 г/л, для ткани «саржа» – до 300 г/л, концентрацию АФМП для придания огнезащитных свойств тканям обоих артикулов – до 300 г/л.

3.3 Исследование влияния огнезащитной обработки на теплофизические характеристики текстильных материалов

3.3.1 Влияния огнезащитной обработки текстильных материалов на их способность экранировать тепловое излучение

Количество работ, посвященных теплофизическим свойствам текстильных материалов, достаточно велико [84, 119–128]. Однако, в связи с крайне большим разнообразием свойств текстильных материалов и постоянным ростом ассортимента текстильной продукции изучение теплофизических свойств текстильных материалов с учетом их структурных особенностей, а также совершенствование методов оценки их теплозащитных свойств, является актуальной задачей. В частности, это является необходимым условием разработки высокоэффективных средств защиты человека от тепловых излучений, основным из которых является одежда. Одежда, являясь по сути своей экраном, должна

обеспечивать необходимый уровень комфорта и безопасности [121]. Особые требования по защите от теплового излучения предъявляются к одежде специального назначения и боевой одежде пожарных [124]. Эти требования также сформулированы в ГОСТ Р 53264-2019 «Техника пожарная. Одежда пожарная специальная защитная. Общие технические требования. Методы испытаний» [129], согласно которому одежда пожарного должна выдерживать в течение регламентированного времени тепловые потоки с удельной мощностью до 40 кВт/м².

В данной части работы проведена оценка влияния различного вида огнезащитной отделки текстиля на теплофизические свойства текстильных материалов, которые, в частности, характеризуют их способность защищать человека от воздействия высоких температур. Методика проведения эксперимента приведена в разделе 2.9. Объектами исследования явились целлюлозосодержащие и смесовые ткани: «гобелен», состоящий из 100 % хлопкового волокна, с металлизированной нитью; «брезент», состоящий из 55 % льняного волокна и 45 % хлопкового волокна; «саржа» отваренная, состоящая из 80 % хлопкового волокна и 20 % полиэфирного волокна; «саржа» суровая, состоящая из 65 % хлопкового волокна и 35 % полиэфирного волокна.

Используемые огнезащитные составы: растворы АФМП и Тезаграна-Хл, качественный и количественный состав которых приведен в разделе 2.1.2 (растворы 2.1, 2.2, 2.3 и 3). Огнезащитные составы наносились на образцы тканей методом плюсования.

Оценку интенсивности передачи теплоты проводили по коэффициенту теплопередачи k , который представляет собой отношение удельной мощности теплового потока, прошедшего через образец $W_{об}$, к удельной мощности теплового потока, падающего на образец $W_{л}$, расположенный между источником теплового излучения и датчиком удельной мощности теплового потока, согласно ГОСТ Р ИСО 6942-2007 [80].

Оценку экранирующих свойств текстильных материалов можно также производить по коэффициенту экранирования теплового излучения, который может быть выражен в процентах [30]:

$$\eta = \frac{W_{\Pi} - W_{0б}}{W_{\Pi}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Для оценки теплофизических свойств исходных тканей и образцов с огнезащитной отделкой был получен большой массив экспериментальных данных.

Для анализа полученных данных и выявления зависимостей целесообразно использовать математический аппарат, способный смоделировать изменения теплофизических параметров тканей. Для этого необходимо провести кодирование исследуемых образцов и их характеристик. В таблице 3.8 приведен перечень исследованных тканей, их теплофизические характеристики и обозначения образцов.

Таблица 3.8 – Теплофизические свойства исследуемых образцов текстильных материалов

Обозначение образца	Наименование материала	Зависимость удельной мощности теплового потока, «прошедшего» через ткань, от удельной мощности падающего потока излучения w	Зависимость индекса передачи теплового излучения ткани от удельной мощности падающего потока теплового излучения w	Зависимость коэффициента отражения теплового излучения ткани от удельной мощности падающего потока теплового излучения w
1. Гобелен				
1.0	Гобелен необработанный	$W_{10}(w)$	$k_{10}(w)$	$\eta_{10}(w)$
1.1	Образец 1. Гобелен, обработанный раствором 2.1 АФМП с КОС	$W_{11}(w)$	$k_{11}(w)$	$\eta_{11}(w)$
1.2	Образец 2. Гобелен, обработанный раствором 2.2 АФМП с диоксидом кремния	$W_{12}(w)$	$k_{12}(w)$	$\eta_{12}(w)$
1.3	Образец 3. Гобелен, обработанный раствором 2.3 АФМП	$W_{13}(w)$	$k_{13}(w)$	$\eta_{13}(w)$

Продолжение таблицы 3.8

Обозначение образца	Наименование материала	Зависимость удельной мощности теплового потока, «прошедшего» через ткань, от удельной мощности падающего потока излучения w	Зависимость индекса передачи теплового излучения ткани от удельной мощности падающего потока теплового излучения w	Зависимость коэффициента отражения теплового излучения ткани от удельной мощности падающего потока теплового излучения w
2. Брезент				
2.0	Брезент необработанный	$W_{20}(w)$	$k_{20}(w)$	$\eta_{20}(w)$
2.4	Образец 4. Брезент, обработанный раствором 3 Тезаграна	$W_{24}(w)$	$k_{24}(w)$	$\eta_{24}(w)$
3. Саржа 80XB/20ПЭ				
3.0	Саржа 80XB/20ПЭ, необработанная	$W_{30}(w)$	$k_{30}(w)$	$\eta_{30}(w)$
3.1	Образец 1. Саржа 80XB/20ПЭ, обработанная раствором 2.1 АФМП с КОС	$W_{31}(w)$	$k_{31}(w)$	$\eta_{31}(w)$
3.2	Образец 2. Саржа 80XB/20ПЭ, обработанная раствором 2.2 АФМП с диоксидом кремния	$W_{32}(w)$	$k_{32}(w)$	$\eta_{32}(w)$
3.3	Образец 3. Саржа 80XB/20ПЭ, обработанная раствором 2.3 АФМП	$W_{33}(w)$	$k_{33}(w)$	$\eta_{33}(w)$
4. Саржа 65XB/35ПЭ				
4.0	Саржа 65XB/35ПЭ необработанная	$W_{40}(w)$	$k_{40}(w)$	$\eta_{40}(w)$
4.1	Образец 1. Саржа 65XB/35ПЭ, обработанная раствором 2.1 АФМП с КОС	$W_{41}(w)$	$k_{41}(w)$	$\eta_{41}(w)$
4.2	Образец 2. Саржа 65XB/35ПЭ, обработанная раствором 2.2 АФМП с диоксидом кремния	$W_{42}(w)$	$k_{42}(w)$	$\eta_{42}(w)$
4.3	Образец 3. Саржа 65XB/35ПЭ, обработанная раствором 2.3 АФМП	$W_{43}(w)$	$k_{43}(w)$	$\eta_{43}(w)$

Полученные экспериментальные данные аппроксимировались полиномами второго порядка, как функции, описывающие зависимость экранирующих свойств

материала от величины удельной мощности падающего потока теплового излучения, с помощью метода наименьших квадратов (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Математические модели взаимосвязи теплофизических параметров тканей

1. Гобелен	
1.0	$W10(w) = -5,833 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 1,196 \cdot w - 82,321,$ $k10(w) = -1,249 \cdot 10^{-6} \cdot w^2 + 1,209 \cdot 10^{-3} \cdot w + 0,468,$ $\eta10(w) = 1,249 \cdot 10^{-6} \cdot w^2 - 1,209 \cdot 10^{-3} \cdot w + 0,532.$
1.1	$W11(w) = -3,93 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,881 \cdot w - 0,577,$ $k11(w) = 7,261 \cdot 10^{-8} \cdot w^2 - 4,694 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,895,$ $\eta11(w) = -7,261 \cdot 10^{-8} \cdot w^2 + 4,694 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,105.$
1.2	$W12(w) = -2,703 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,8286 \cdot w - 0,981,$ $k12(w) = -1,366 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 1,158 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,79,$ $\eta12(w) = 1,366 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 1,158 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,21.$
1.3	$W13(w) = -1,243 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,648 \cdot w + 46,941,$ $k13(w) = 8,137 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 1,257 \cdot 10^{-3} \cdot w + 1,087,$ $\eta13(w) = -8,137 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 1,257 \cdot 10^{-3} \cdot w - 0,087.$
2. Брезент	
2.0	$W20(w) = -3,123 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,712 \cdot w + 5,697,$ $k20(w) = -9,289 \cdot 10^{-8} \cdot w^2 - 2,402 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,72,$ $\eta20(w) = 9,289 \cdot 10^{-8} \cdot w^2 + 2,402 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,28.$
2.4	$W24(w) = -2,787 \cdot 10^{-5} \cdot w^2 + 0,494 \cdot w + 78,702,$ $k24(w) = 9,091 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 1,43 \cdot 10^{-4} \cdot w + 1,123,$ $\eta24(w) = -9,091 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 1,43 \cdot 10^{-3} \cdot w - 0,123.$
3. Саржа 80ХЛ/20ПЭ	
3.0	$W30(w) = -3,555 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,876 \cdot w - 18,979,$ $k30(w) = -5,048 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 2,949 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,657,$ $\eta30(w) = 5,048 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 2,949 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,343.$
3.1	$W31(w) = -6,468 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 1,208 \cdot w - 74,236,$ $k31(w) = -9,993 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 8,309 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,581,$ $\eta31(w) = 9,993 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 8,309 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,419.$
3.2	$W32(w) = -7,595 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 1,346 \cdot w - 61,289,$ $k32(w) = -7,029 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 3,267 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,857,$ $\eta32(w) = 7,029 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 3,267 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,143.$
3.3	$W33(w) = -5,724 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 1,253 \cdot w - 81,09,$ $k33(w) = -1,08 \cdot 10^{-6} \cdot w^2 + 1,029 \cdot 10^{-3} \cdot w + 0,571,$ $\eta33(w) = 1,08 \cdot 10^{-6} \cdot w^2 - 1,029 \cdot 10^{-3} \cdot w + 0,429.$
4.Саржа 65ПЭ/35ХЛ	
4.0	$W40(w) = -3,383 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,875 \cdot w - 39,06,$ $k40(w) = -5,3 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 4,438 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,545,$ $\eta40(w) = 5,3 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 4,438 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,455.$
4.1	$W41(w) = -5,642 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 1,188 \cdot w - 91,529,$ $k41(w) = -1,173 \cdot 10^{-6} \cdot w^2 + 1,193 \cdot 10^{-3} \cdot w + 0,429,$ $\eta41(w) = -1,173 \cdot 10^{-6} \cdot w^2 - 1,193 \cdot 10^{-3} \cdot w + 0,571.$

Продолжение таблицы 3.9

4.2	$W_{42}(w) = 1,098 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,432 \cdot w + 74,416,$ $k_{42}(w) = 6,13 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 9,463 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,969,$ $\eta_{42}(w) = -6,13 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 9,463 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,031.$
4.3	$W_{43}(w) = -1,19 \cdot 10^{-4} \cdot w^2 + 0,199 \cdot w + 13,722,$ $k_{43}(w) = 1,878 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 - 3,956 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,315,$ $\eta_{43}(w) = -1,878 \cdot 10^{-7} \cdot w^2 + 3,956 \cdot 10^{-4} \cdot w + 0,685.$

Среднеквадратичное отклонение аппроксимационных кривых от исходных значений лежит в пределах от 0,1 до 8 единиц. Коэффициент вариации лежит в пределах от 1 до 17 процентов, что для данного набора значений исходных данных вполне приемлемо [130].

Для сравнения экранирующих параметров образцов обработанных и необработанных материалов были найдены относительные коэффициенты экранирования согласно формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_0 - \eta_{\text{об}}}{\eta_0} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ – относительный коэффициент экранирования;

η_0 – коэффициент экранирования образцами необработанной ткани;

$\eta_{\text{об}}$ – коэффициент экранирования образцами ткани с огнезащитной обработкой.

Полученные аппроксимационные кривые и графики зависимостей относительных коэффициентов экранирования для гобелена представлены на рисунке 3.10 (обозначения кривых согласно таблице 3.9), где

а) зависимости интенсивности потока теплового излучения, проходящего через ткань, от интенсивности потока теплового излучения, падающего на поверхность образцов гобелена, обработанного различными составами;

б) зависимости коэффициента экранирования потока теплового излучения от интенсивности потока теплового излучения, падающего на поверхность образцов гобелена, обработанного различными составами;

в) зависимость относительного коэффициента отражения теплового излучения от интенсивности потока теплового излучения, падающего на поверхность образцов гобелена, обработанного различными составами.

Для удобства построения к шифру ткани в легенде добавлена единица. В частности, $\eta_{101}(w)$ – зависимость относительного коэффициента экранирования от интенсивности падающего потока излучения для gobelena, обработанного АФМП; $\eta_{102}(w)$ – зависимость относительного коэффициента экранирования от интенсивности падающего потока излучения для gobelena, обработанного АФМП и КОС; $\eta_{103}(w)$ – зависимость относительного коэффициента экранирования от интенсивности падающего потока излучения для gobelena, обработанного АФМП и диоксидом кремния.

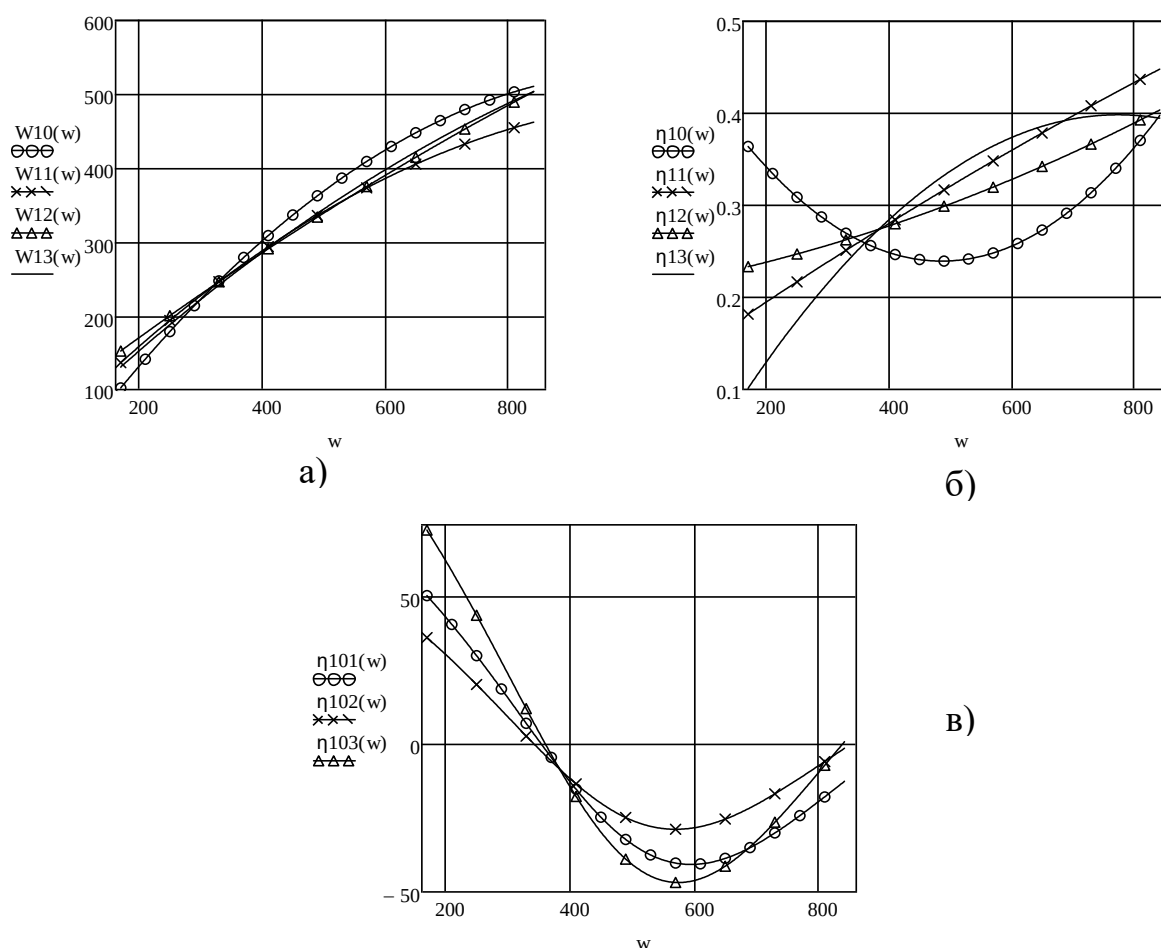


Рисунок 3.10 – Графические зависимости относительных коэффициентов экранирования для ткани «гобелен»

Анализ полученных данных показывает, что зависимость экранирующих свойств исследованных тканей от удельной мощности падающего потока

теплового излучения имеет нелинейный характер. Возможно, это связано с нелинейностью характера зависимости интенсивностей потоков, которые излучают лицевая и изнаночная стороны материалов, от интенсивности падающего потока излучения вследствие различия их температур. Но данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Проведенный анализ экспериментальных данных свидетельствовал о том, что огнезащитная обработка, получаемая путем пропитки материала, заметно изменяла теплофизические свойства тканей. Следует отметить, что эти изменения зависели не только от типа ткани и состава пропитки, но и от интенсивности теплового излучения. Так, например, пропитка гобелена всеми тремя указанными выше составами обеспечивала повышение экранирующих свойств до удельной мощности падающего потока излучения в 350 Вт/м^2 . При большей интенсивности падающего потока излучения экранирующие свойства гобелена с огнезащитной пропиткой уменьшались, а при достижении удельной мощности падающего потока излучения примерно в 600 Вт/м^2 снова улучшались.

Поскольку зависимости экранирующей способности образцов тканей, обработанных растворами огнезащитных композиций, имеют нелинейный характер, то оценка влияния на эти характеристики тех или иных составов композиций может быть сделана по среднему значению интервала удельной мощности падающего теплового потока. Так, для гобелена при $W = 500 \text{ Вт/м}^2$ наилучшими экранирующими свойствами обладает образец 3, обработанный раствором АФМП, наихудшим – образец 2, обработанный раствором АФМП с диоксидом кремния. Для обоих видов хлопкополиэфирной саржи наблюдается обратная картина. Лучшими экранирующими свойствами обладают образцы 2, обработанные раствором АФМП с диоксидом кремния, худшими – образцы 1, обработанные раствором АФМП с кремнийорганической смолой.

Очевидно, что предложенный метод оценки экранирующих свойств образцов текстильных материалов с нанесенной объемным способом огнезащитой может быть только условным и требует дальнейшей научной проработки. И совершенно не ясно, удастся ли найти какой-то интегральный критерий для такого рода

оценивания антипирецирующих составов. Но следует отметить, что экранирующие свойства зависят не только от состава огнезащитной композиции, но и от состава и структуры самого текстильного материала.

3.3.2 Влияние огнезащитной обработки текстильных материалов на их теплопроводность и тепловое сопротивление

Известно [131, 132], что проектирование любого вида одежды, как гражданского, так и специального назначения, например, одежды для работы в зонах пожаров, обладающей всеми необходимыми теплозащитными свойствами, не может производиться при отсутствии данных о теплофизических характеристиках исходных текстильных материалов, в частности, тканей. Поэтому нет ничего удивительного в том, что изучение теплофизических свойств текстильных тканей началось с 80-х годов 19 века.

В процессе многочисленных исследований теплофизики текстильных материалов были разработан ряд методов определения термических характеристик тканей, основными из которых являются методы стационарного и регулярного режимов, которые реализовывались в самых различных устройствах [133–140]. При этом были выработаны требования к отборам образцов тканей, предназначенных для испытаний, которые стали основой нормативной документации.

Каждый из методов и каждое из устройств определения теплофизических параметров текстильных материалов обладает своими достоинствами и недостатками. Общим недостатком большинства устройств, описанных в вышеупомянутых источниках информации, является достаточно длительная процедура определения измеряемого параметра, связанная, в том числе, и с необходимостью последующих вычислений. Поэтому поиск устройств, позволяющих сократить время оценки теплофизических характеристик тканей, сохраняет свою актуальность.

В рамках решения этой задачи были проведены работы, направленные на оценку возможности использования «Измерителя теплопроводности ИПТ-МГ4-250» для измерения теплофизических характеристик текстильных тканей. Данное устройство представляет собой стационарный прибор, состоящий из нагревателя-преобразователя и электронного устройства, обеспечивающего определение теплопроводности и теплового сопротивления материалов с погрешностью 5 %.

В приборе реализован метод стационарного режима, при котором нагревательными элементами создаётся стационарный тепловой поток, который проходит нормально к лицевым граням образца материала, воспринимается датчиками теплового потока, сигналы с которых обрабатываются «защитым» в устройство программным обеспечением, а готовые результаты измерения выдаются на дисплей электронного блока

Изначально, согласно паспорту, измеритель ИПТ - МГ4-250 предназначен для определения теплофизических параметров строительных материалов толщиной от 5 мм. Однако, если принимать во внимание результаты исследований Н.Г. Бессоновой [132], которая показала, что теплопроводность ткани на 97 % определяется воздухом, расположенным в «теле» ткани, что согласно [137], торцевые потери тепла для образцов тканей при стационарном методе измерения не превышают одного процента, и если учесть, что конструкция прибора такова, что образец ткани может быть уложен таким образом, что зазоры между ним и боковыми теплоизоляторами сведены к минимуму, то искажениями теплового потока в образце по его краям можно пренебречь.

Такие соображения позволяют предположить, что измеритель ИПТ-МГ4-250 может быть использован для определения теплофизических характеристик текстильных материалов. А так как определение этих параметров происходит в автоматическом режиме практически без участия человека, то возможность использования этого устройства оказывается весьма привлекательной.

Для проверки этого предположения были выбраны пять образцов тканей, толщина δ которых определялась методом, заимствованным в [133], под нагрузкой 2,5 кПа микрометром с точностью 0,01 мм. Выбор величины нагрузки, как и в [133],

диктовался параметрами прибора-измерителя. Эксперимент проводился в условиях, определённых в руководстве по эксплуатации прибора.

Образцы изготавливались в виде прямоугольного параллелепипеда, лицевые грани которого имеют форму квадрата со стороной, 250×250 мм; толщина образцов зависела от вида ткани и приведена в таблице 3.10. Температура холодильника (T_x) устанавливалась равной 10 °С, а температура нагревателя (T_n) – 25 °С.

После укладки образца в прибор дальнейшее определение теплофизических параметров осуществлялось автоматически: таймер в нижней строке дисплея отсчитывал время наблюдения, по истечении которого в зоне расположения образца устанавливался стационарный тепловой поток, параметры которого измерялись автоматически прибором измерителем, производился автоматическое вычисление значений теплопроводности (λ) и теплового сопротивления (R), полученные данные выводились на дисплей прибора. Результаты измерений сведены в таблицу 3.10.

Таблица 3.10 – Параметры исследуемых текстильных материалов и результаты измерения коэффициентов теплопроводности и теплового сопротивления при температуре 22 °С

№ п/п	Наименование материала	Состав материала	δ , мм	λ , Вт/(м·К)	R , м ² ·К/Вт
1	Авизент	100 % хлопковое волокно	1,9	0,030	0,062
2	Льняная ткань	100 % льняное волокно	1,6	0,032	0,051
3	Брезент	45 % хлопковое волокно + 55 % льняное волокно	1,0	0,033	0,030
4	Саржа	80 % хлопковое волокно +20 % полиэфирное волокно	0,9	0,031	0,028
5	Гобелен	95 % хлопковое волокно +5% металлизированная нить	2,1	0,063	0,033

Анализ полученных результатов [128] показал, что величины коэффициентов теплопроводности и теплового сопротивления образцов тканей сопоставимы с теплофизическими параметрами, приведёнными в известной литературе и

полученными с помощью других устройств [131–133], что свидетельствует о возможности применения прибора ИПТ-МГ4-250 для измерения теплофизических характеристик, а именно коэффициента теплопроводности и теплового сопротивления, текстильных материалов.

Выводы по разделу 3.3

1. Проведена оценка влияния различного вида огнезащитной отделки текстиля на теплофизические свойства текстильных материалов.
2. Получены значения удельной мощности прошедшего через ткань теплового потока; индекса передачи теплового излучения ткани; коэффициента отражения теплового излучения ткани в зависимости от величины удельной мощности падающего потока излучения.
3. Разработаны математические модели взаимосвязи параметров тканей, характеризующих их теплофизические свойства, для различных видов материалов.
4. Экспериментально определены числовые значения коэффициентов теплопроводности и теплового сопротивления для тканей различного ассортимента.

3.4 Проблемные вопросы придания целлюлозосодержащим текстильным материалам огнезащитных свойств методом объемного нанесения

В данном разделе работы рассмотрены экологические аспекты процесса фиксации антипирена АФМП на льняном полотне «брезент» с поверхностной плотностью 380 г/м² и проведен анализ безопасности обработанной ткани при дальнейшей ее эксплуатации с точки зрения выделения формальдегида.

Одним из требований к любому виду химической отделки текстильных материалов, в том числе и к огнезащитной, является ее высокая устойчивость к воздействию окружающей среды, в частности, к действию светопогоды. Такая отделка должна выдерживать многократные стирки, поэтому антипирен должен фиксироваться в волокне за счет образования прочных ковалентных связей с

реакционноспособными группами полимера. В большинстве случаев с этой целью в составы аппретов вводят сшивающие агенты. В настоящее время несмотря на расширение ассортимента отделочных препаратов на рынке остаются востребованными формальдегидсодержащие, как наиболее дешевые и содержащие распространенные компоненты, обеспечивающие «сшивку» или «пришивку» к гидроксильным группам волокна молекул или частиц различных препаратов, в том числе, и антипиренов. Для ковалентной фиксации молекул антипирена волокном обработка проводится в присутствии соединений, содержащих метилольные группы, или при введении в рабочие растворы меламиноформальдегидных смол. Далее проводят сушку пропитанной ткани при температуре 60–100 °С и/или термообработку в течение 2–3 минут при температуре 160–170 °С [141, 142]. Недостатком применения указанной технологии является наличие в составе антипирирующего раствора формальдегидсодержащего препарата, который в ходе термофиксации на ткани способен выделять свободный формальдегид, являющийся экологически и пожаровзрывоопасным газом.

Как уже отмечалось, в настоящей работе в качестве антипирена использовался АФМП. Данный антипирен, как фосфорсодержащий препарат замедляет термолиз материала. Помимо этого, под воздействием температуры на поверхности волокна препарат образует огнестойкий слой расплава. Параллельно происходит выделение негорючих газов. Следствием указанных процессов является уменьшение общей концентрации горючих газов и снижение концентрации необходимого для горения кислорода, что приводит к угасанию пламени [142].

Наличие в составе его молекулы метилольной группы – CH_2OH позволяет сделать предположение, что при определенных условиях АФМП способен самостоятельно (без введения в аппрет «сшивающих» агентов) ковалентно фиксироваться целлюлозным волокном, то есть обеспечивать высокую устойчивость отделки, но при эксплуатации материал может разлагаться с выделением свободного формальдегида.

На первом этапе исследования оценивали эффективность огнезащитной обработки текстильного материала по показателю огнестойкости путем сравнения исходных и полученных образцов с огнезащитной отделкой по ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний» [7]. Образец без огнезащитной обработки был классифицирован как «неогнестойкий».

Образец с огнезащитной пропиткой был классифицирован как «огнестойкий», из чего следует сделать вывод, что АФМП полностью выполняет свои функции.

На втором этапе работы провели количественный анализ формальдегида, выделяющегося при термообработке пропитанного раствором АФМП образца. Необходимость данного исследования была вызвана тем фактом, что в процессах сушки и термообработки ткани, смоделированных с использованием лабораторного оборудования (термического шкафа, позволяющего варьировать температуру от 50 до 150 °C), наблюдали значительное выделение формальдегида, раздражающего слизистые глаз и органов дыхания. Поэтому представляется актуальным определить количество выделяющегося с ткани формальдегида в процессе фиксации препарата. В соответствии с методикой, приведенной в п.4.1 ГОСТ ISO 14 184-1-2014 [102], определяли концентрацию растворенного в воде формальдегида. По предварительно построенному в соответствии с методикой ГОСТ ISO 14 184-1-2014 [102] калибровочному графику зависимости оптической плотности раствора от концентрации формальдегида, определили, что концентрация формальдегида в растворе составила 3000 мг/л. Далее по формуле находили количество формальдегида (мг/кг), выделяющееся с ткани в процессе фиксации АФМП:

$$W_F = \frac{\rho \cdot 100}{m} \quad (3.3)$$

где ρ — концентрация формальдегида в растворе, (мг/л), в соответствии с калибровочным графиком; m — масса образца для испытаний, (г).

Расчётным путем было получено значение 120000 мг/кг (мг формальдегида на кг ткани) или 120000 мкг/г. Таким образом определено, что концентрация формальдегида на ткани на этапе термофиксации антипирена АФМП в 120 раз превышает нормативные значения, приведенные в Эко-Текс 100 (Oeko-Tex® Standard 100) [143], в котором указано, что содержание формальдегида на ткани не должно превышать 1000 мкг/г.

На третьем этапе исследования оценивали количество формальдегида на готовом полотне. Поскольку технология получения огнезащитной ткани предусматривает промывку материала после термообработки, то представляет интерес определить остаточное количество формальдегида на готовой ткани. Для этого также использовали методику определения формальдегида на ткани в соответствии с ГОСТ ISO 14184-1-2014 [102]. Результаты эксперимента показали, что остаточное содержание формальдегида в ткани составляет 930 мкг/г (то есть менее 1000 мкг/г), что соответствует требованиям международного экологического стандарта Эко-Текс 100 (Oeko-Tex® Standard 100) [143].

Вывод по разделу 3.4

1. В ходе проведенного исследования выявлено, что использование препарата АФМП с целью придания тканям технического назначения огнезащитных свойств даёт хорошие результаты – «брезент» с огнезащитной отделкой можно классифицировать как огнестойкий. Однако, в процессе термообработки пропитанной антипиреном ткани выделяется большое количество формальдегида, что может оказывать негативное влияние на организм человека [144].

2. Одним из путей решения обозначенной проблемы является разработка антипирирующих полимерных композиций, при фиксации которых не будут выделяться экологически и пожароопасные побочные продукты реакций. Например, возможно нанесение на текстильное полотно ПВХ-пластизоля с различными антипирирующими добавками, после желирования которого на поверхности текстильного полотна будет образовываться прочный полимерный слой, обеспечивающий достаточную степень огнезащиты.

Актуальность данных исследований обозначена авторами работ [84, 116]. Начало указанному направлению было положено на кафедре пожарной безопасности объектов защиты (в составе УНК «Государственный надзор») ИПСА ГПС МЧС России и представлены, в частности, в работах [144, 145], где описаны результаты получения на тканях интумесцентных защитных покрытий. Этому и будут посвящены следующие разделы работы.

3.5 Исследование влияния наполнителей полимерной композиции на эффективность огнезащиты тканей технического назначения

Ткани технического назначения представляют собой большую группу текстильных материалов, которые вырабатываются из различных по природе волокон и которым придают специальные свойства в зависимости от области их дальнейшего применения и условий эксплуатации. Сфера использования технического текстиля очень обширна и включает различные отрасли промышленности. В зависимости от этого материалы технического назначения могут быть ткаными или неткаными, состоять из натуральных или синтетических волокон, иметь специальные пропитки или полимерные покрытия.

В мире принципиально меняется понятие технического текстиля. Это уже не только суровые ткани, но и ткани с пропиткой и отделкой, в том числе и адгезивами, дублированием, термообработкой (каландрированием), супертяжелые или суперлегкие ткани, ткани с токопроводящими нитями, ткани с заданными свойствами и так называемый «умный текстиль», суперширокие ткани, сетки и сита, геотекстиль, трикотаж и многое другое [146].

Таким образом, область применения технического текстиля зависит от его свойств, а они, в свою очередь, определяются составом, плотностью и типом переплетения полотна, а также химической природой отделочного препарата, наносимого на ткань на этапе заключительной отделки. По сфере наиболее широкого применения технические ткани подразделяются на фильтрационные, обтирочные, изоляционные, огнеупорные и водоотталкивающие. Технические

ткани, прошедшие специальные виды отделки, в частности, огнезащитную и гидрофобную, востребованы при изготовлении специальной и защитной одежды. Они могут также использоваться как укрывной и тентовый материал [147].

Помимо классификации по областям применения технические ткани делят по составу и типу переплетения. Основными видами сырья для изготовления тканей технического назначения могут являться натуральные целлюлозные волокна (хлопок, лен, джут), искусственные волокна, стекловолокно, металловолокна, базальтовые и углеродистые волокна.

Ткани, выработанные из льняных волокон, обладают высокими физико-механическими характеристиками и устойчивостью к большинству химических реагентов, а полотняное переплетение материала дополнительно придает ему прочность и износостойкость. В частности, льняной и полульняной брезент разной плотности изготавливается путем пропитки технической ткани специальными составами – именно они наделяют материал уникальными свойствами. Например, для пожарных или работников сталелитейных заводов создаются огнеупорные полотна, способные выдерживать высокие температуры и воздействие пламени [148].

Одним из видов тканей технического назначения являются материалы с покрытием на основе ПВХ. ПВХ-покрытие может наноситься на текстильный материал, выработанный из любого вида волокон, и обеспечивать его водонепроницаемость. За счет введения в состав полимерного покрытия антипиренов можно добиться одновременного придания материалу огнезащитных свойств, поскольку важным требованием к такой ткани является пониженная пожароопасность, которая включает три основные характеристики: горючесть, дымообразование и токсичность летучих веществ, выделяющихся из материала во время пожара. Для снижения пожароопасности существуют добавки целенаправленного действия – антипирены, дымоподаватели, адсорбенты токсичных веществ [149].

Авторы работ [29, 150] отмечают следующие основные пути снижения горючести полимерных материалов.

1. Использование различных гидратов солей и соединений, которые в результате термодеструкции выделяют инертные вещества и уменьшают температуру пламени.

2. Использование различных органических и неорганических ингибиторов горения, огнезащитных средств, которые изменяют скорость деструкции. С одной стороны, такие ингибиторы уменьшают содержание горючих летучих продуктов деструкции, с другой стороны, интумесцентные антипирены обеспечивают условия, позволяющие образовываться коксовому слою с низкой теплопроводностью на горячей поверхности. Процесс протекает благодаря изменению реологических свойств высокотемпературных продуктов термолиза и скорости газообразования во время деструкции.

3. Использование газофазных ингибиторов горения, например, галогенсодержащих соединений, которые изменяют механизм реакции в пламени и предпламенной зоне. К тому же эти ингибиторы снижают полноту сгорания продуктов деструкции. С одной стороны, их использование снижает тепловыделение в пламени, с другой – увеличивает радиационные потери тепла в связи с увеличением доли образующейся сажи.

4. Наполнение полимерной матрицы инертными веществами для увеличения индукционного периода воспламенения и энергии зажигания.

Общепринято, что образование продуктов карбонизации изолирует полимер от пламени [151, 152].

Таким образом, ткани технического назначения с полимерным пленочным покрытием, обладающие рядом специфических свойств, имеют большую перспективу использования в различных областях жизнедеятельности человека. Следовательно, исследования в данном направлении являются актуальными.

Данный раздел работы посвящен разработке композиционных материалов на основе ПВХ-матрицы, наносимых на поверхность тканей технического назначения, придающих им повышенную устойчивость к действию открытого пламени за счет введения в полимерный состав антипиренов различной

химической природы, а также анализ свойств полученных материалов с помощью современных методов исследования.

3.5.1 Исследование влияние наполнителей ПВХ-покрытия на эффективность огнезащиты ткани «брезент»

Для исследования влияния таких наполнителей, как диоксид титана и шунгит на свойства композиционных материалов на основе ПВХ были получены пять образцов хлопкольняного брезента (раздел 2.1.3).

Образец 1 – «брезент» без покрытия;

Образец 2 – «брезент», покрытый ПВХ-матрицей;

Образец 3 – «брезент», покрытый композиционным материалом ПВХ + диоксид титана;

Образец 4 – «брезент», покрытый композиционным материалом ПВХ + шунгит;

Образец 5 – «брезент», покрытый композиционным материалом ПВХ + диоксид титана + шунгит.

Рецептуры составов композиционных материалов приведены в разделе 2.1.3.

Для придания композиционному материалу заданных свойств очень важна равномерность распределения частиц наполнителя в матрице. Оценить равномерность можно с использованием элементного картирования. Это процесс визуализации и анализа пространственного распределения элементов в образце или пробе. Оно включает в себя использование различных аналитических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) для создания карт элементов. Эти карты предоставляют ценную информацию об элементном составе и концентрации в различных областях образца, позволяя исследователям понять распределение и ассоциации элементов в материале.

Следует отметить, что метод элементного картирования используется при исследовании морфологических особенностей синтезированных наночастиц,

минералов, биологических тканей [153, 154]. Поэтому представляет интерес оценка возможности его применения для текстильных материалов, имеющих отделку, что и было проведено на примере образцов хлопкольняной ткани «брезент» с нанесенными композиционными материалами.

Исследование морфологии поверхности и элементного состава поверхности исходного «брезента» и образцов с ПВХ-покрытиями проводили с использованием системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС Thermo Fisher Scientific) для микроскопа Quattro S.

С научной точки зрения представляет значительный интерес изучение морфологии и элементного состава поверхности исходного «брезента», «брезента» с ПВХ-матрицей и образцов материала с нанесенными композиционными огнезащитными покрытиями. При этом можно оценить качественный и количественный состав покрытия и равномерность распределения частиц наполнителя в полимерной матрице. С этой целью была проведена сканирующая электронная микроскопия, которая позволяет получить следующие характеристики объекта: композиционный и ориентационный контраст, состав микрокомпонентов, рельеф поверхности материала, наличие микропримесей, а также определить элементный состав компонентов материала. На рисунках 3.11–3.15 приведены СЭМ-изображения и результаты элементного картирования поверхности исследуемых образцов.

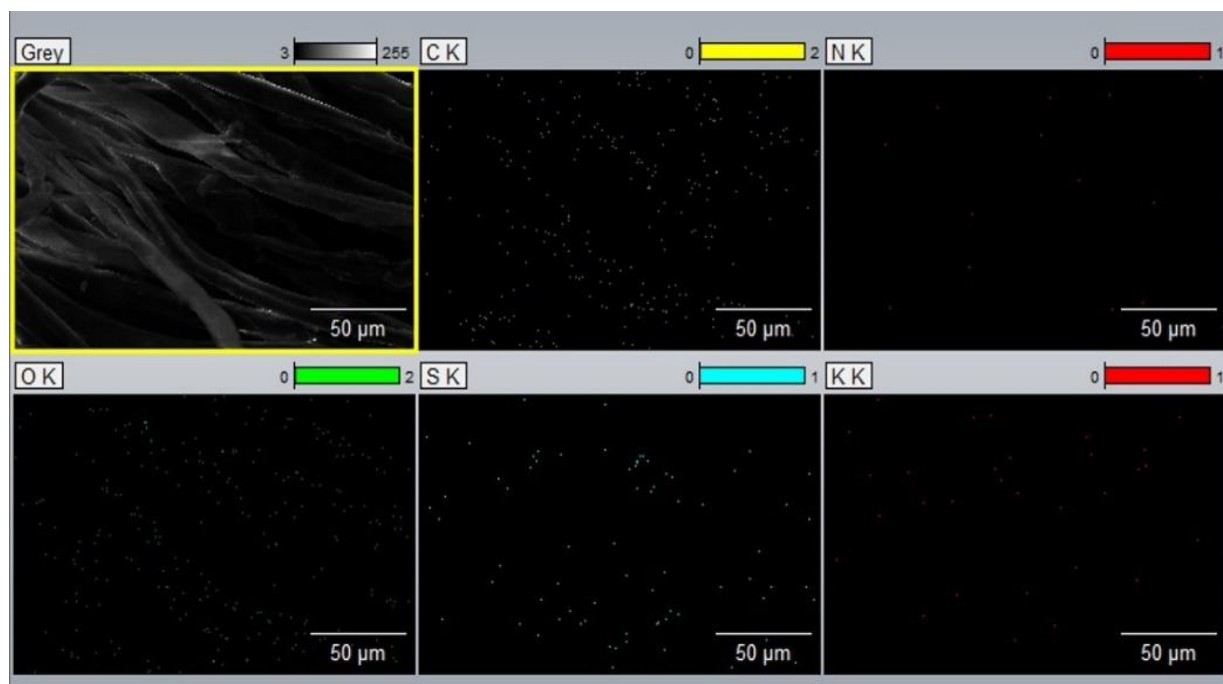


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображение и результаты элементного картирования поверхности «брезента»

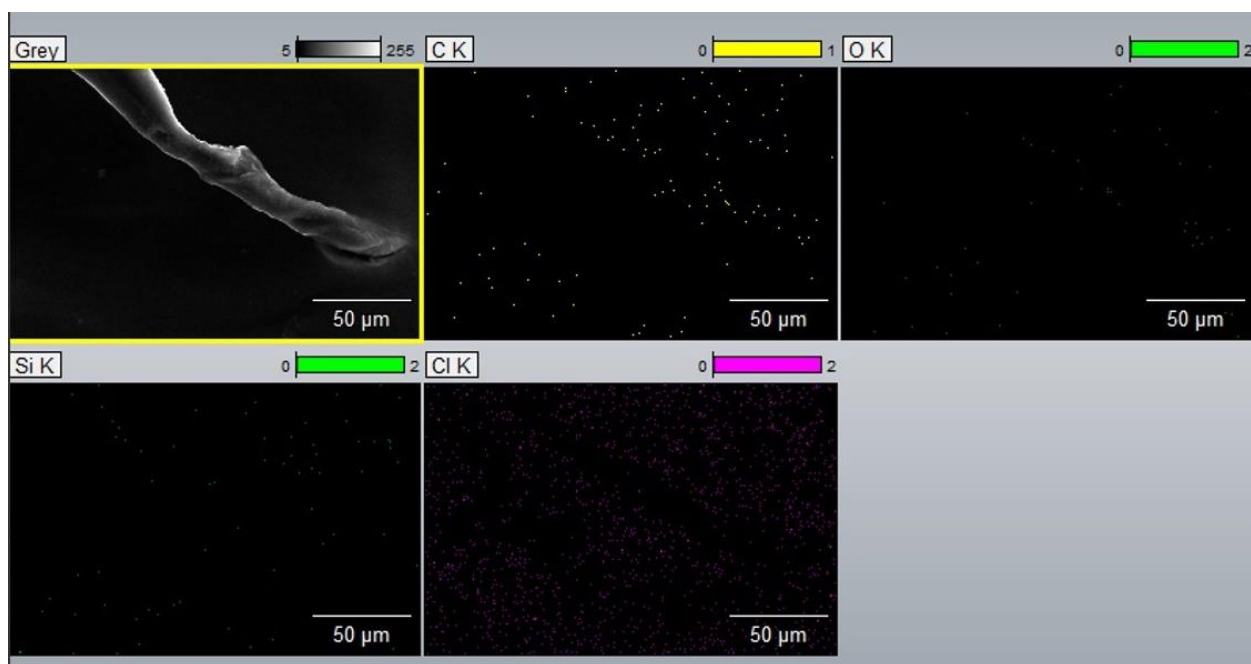


Рисунок 3.12 – СЭМ-изображение и результаты элементного картирования поверхности «брезента», покрытого ПВХ-матрицей

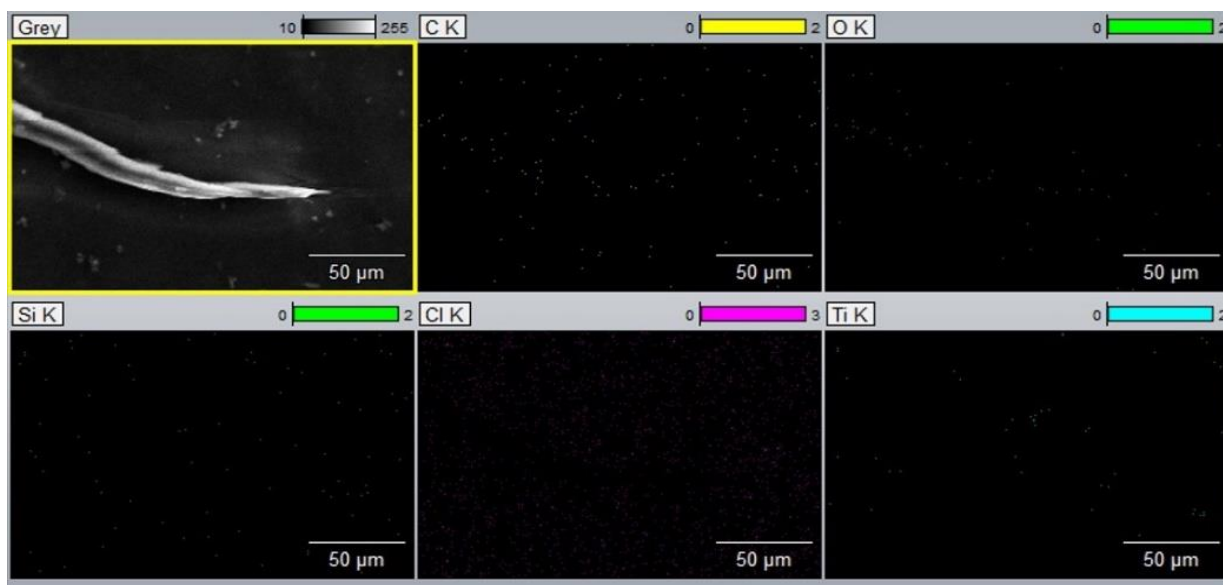


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображение и результаты элементного картирования поверхности «брезента», покрытого композиционным материалом с диоксидом титана

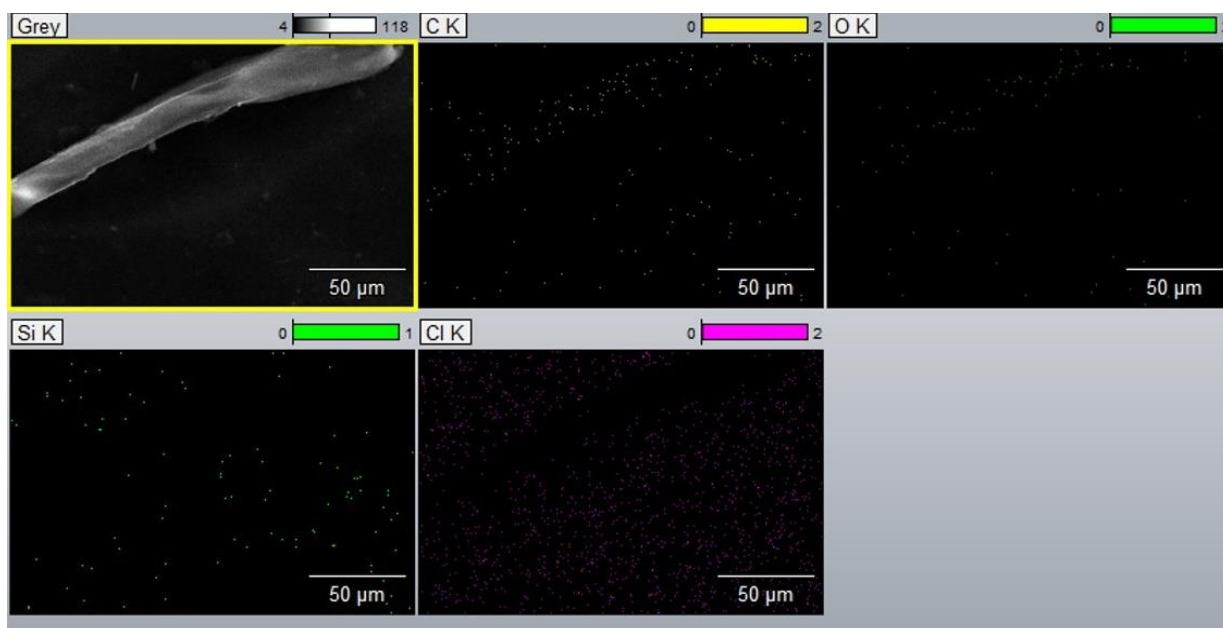


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображение и результаты элементного картирования поверхности «брезента», покрытого композиционным материалом с шунгитом



Рисунок 3.15 – СЭМ-изображение и результаты элементного картирования поверхности «брезента», покрытого композиционным материалом с диоксидом титана и шунгитом

Данные элементного состава, полученные с использованием системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, сведены в таблицу 3.11.

При анализе данных таблицы 3.10 обращает на себя внимание факт увеличения массовой доли углерода в композиционном материале с шунгитом в качестве наполнителя. Это связано с тем, что шунгит представляет собой природный композит, имеющий углеродную и силикатную составляющие. Он состоит из глобулярного графитоподобного углерода с вкрапленными частицами оксида кремния, преимущественно кварца, и алюмосиликатов. В углеродных глобулах распределены вода, микроэлементы, фуллерены в форме C_{60} и C_{70} и нанотрубки [155].

Таблица 3.11 – Данные элементного состава защитных покрытий на «брезенте», полученные с использованием системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элемент	Содержание элемента	Вид покрытия на образце				
		без покрытия	ПВХ	ПВХ + TiO ₂	ПВХ + шунгит	ПВХ + TiO ₂ + шунгит
C	Атом. %	39,1	56,1	59,2	59,5	56,7
	Масс. %	32,5	38,6	42,3	44,3	39,3
O	Атом. %	48,3	24,7	24,3	27,3	24,3
	Масс. %	53,5	22,6	23,2	27,1	22,4
N	Атом. %	11,1	-	-	-	-
	Масс. %	10,8	-	-	-	-
Cl	Атом. %	-	18,0	15,2	12,3	17,5
	Масс. %	-	36,7	32,0	27,0	35,8
Ti	Атом. %	-	-	0,4	-	0,2
	Масс. %	-	-	1,1	-	0,6
Прочие элементы		S, Mg, K, Na, Ca	Pb, Si	S, Si	Si, Al, Ca	Si

Анализ рисунков 3.11–3.15 и данных таблицы 3.10 показывает также наличие соединений кремния как в составе пленки исходного ПВХ, так и в ПВХ-пленках с добавлением диоксида титана и шунгита. В литературе [156, 157] имеются данные, что кремнийсодержащие добавки вводят в исходный ПВХ-порошок в качестве наполнителей. Они могут выполнять различные функции: увеличивать способность прочих наполнителей встраиваться в полимерную матрицу, повышать термическую стабильность композитного материала и являться хорошими внутренними смазками, за счет чего могут служить стабилизаторами полимера. В качестве стабилизаторов ПВХ могут быть также использованы соединения свинца, которые и были обнаружены в образце №2 («брезент» с ПВХ-матрицей).

Также необходимо отметить, что массовое содержание обнаруженного титана коррелирует с количеством диоксида титана, введенного в ПВХ-матрицу.

Визуальный анализ представленных на СЭМ-изображениях данных позволяет судить о равномерности распределения по поверхности частиц наполнителей, введенных в ПВХ-состав. Однако, а priori нельзя сделать вывод об эффективности их действия в качестве антипирирующих добавок.

На втором этапе исследований образцов брезента были проведены предварительные испытания, характеризующие способность полученных образцов сдерживать тепловой поток [116]. С этой целью был использован тепловизор марки Testo 875-2i. Погрешность измерения, указанная в паспорте прибора, составляет ± 2 °C от измеряемого значения. Нагрев образцов осуществляли на металлической пластине, размещенной на открытом нагревательном элементе электроплитки, с начальной температурой 50°C в течение 2 минут, при этом тепловизором фиксировалась начальная и конечная температура образца. Полученные данные представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Результаты испытаний, характеризующих способность образцов «брезента» сдерживать тепловой поток

Характеристика	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Начальная температура образца, °C	30 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	27 $\pm$ 2	27 $\pm$ 2	27 $\pm$ 2
Конечная температура образца, °C	90 $\pm$ 2	90 $\pm$ 2	84 $\pm$ 2	85 $\pm$ 2	70 $\pm$ 2

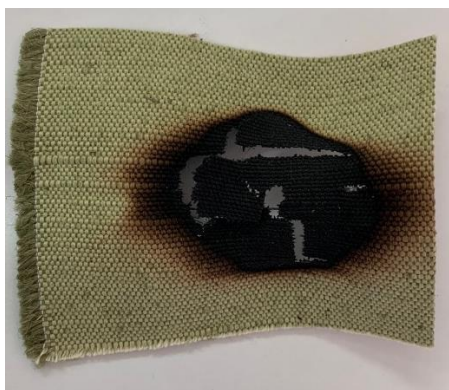
Из приведенных данных видно, что наилучшими свойствами, обеспечивающими сдерживание теплового потока, является образец 5 с ПВХ-покрытием, содержащим наполнители в виде смеси диоксида титана и шунгита.

На третьем этапе исследований в соответствии с методикой ГОСТ 11209-2014, адаптированной для двухслойных материалов с пленочным покрытием, приведенной в разделе 2.4, были оценены огнезащитные свойства «брезента». Полученные данные представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Результаты исследования огнезащитных свойств «брезента» в соответствии с методикой ГОСТ 11209-2014, адаптированной для двухслойных материалов с пленочным покрытием

Характеристика	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Время полного прогорания образца, с	20 $\pm$ 1	55 $\pm$ 1	45 $\pm$ 1	153 $\pm$ 1	58 $\pm$ 1

На рисунке 3.16 приведены фотографии испытанных образцов.



(а)



(б)

Рисунок 3.16 – Образцы брезента после испытаний по методике ГОСТ 11209-2014, адаптированной для двухслойных материалов с пленочным покрытием:

рисунок (а) – образец 1 (незащищенный «брезент»), рисунок (б) – образец 4 («брезент», покрытый композиционным материалом с шунгитом в качестве наполнителя)

Полученные результаты свидетельствовали о том, что максимальной устойчивостью к воздействию открытого пламени обладал образец 4 с нанесенным ПВХ составом, содержащим шунгит.

Анализ полученных результатов свидетельствовал о том, что нанесение на ткань ПВХ-покрытия увеличивает время прогорания материала как минимум в 2,5 раза. В условиях огневого воздействия образец 5 («брезент» с ПВХ + TiO_2 + шунгит) не показал наилучших результатов, однако это не противоречит результатам термических исследований, которые более подробно будут проанализированы ниже, поскольку они не предусматривают воздействия на поверхность материала открытого пламени.

Максимальной устойчивостью к огневому воздействию обладал образец с нанесенным композиционным материалом, содержащим шунгит. Данный факт предположительно можно объяснить следующим образом. Шунгит,

высвобождаясь из расплавленного слоя поливинилхлорида, претерпевает структурные изменения под воздействием открытого пламени и образует барьер из кокса, который обеспечивает двойную защиту ткани – и от внешнего источника тепла (пламени), и от поступления к ткани кислорода воздуха. Таким образом обеспечивалась повышенная устойчивость материала к горению. Снижение устойчивости к открытому пламени образца 5 («брезент» с ПВХ + диоксид титана + шунгит) по сравнению с образцом 4 («брезент» с ПВХ + шунгит) можно объяснить тем, что в композиционном материале, которым покрыт образец 5, содержание шунгита в массовых частях в 2 раза меньше, чем в композиционном материале, которым покрыт образец 4. Следовательно, образующийся барьер из кокса имел недостаточную толщину, чтобы защитить ткань от прогорания.

На заключительном этапе исследований был проведен термический анализ образцов хлопкольняного «брезента». В работе [61] показана возможность применения термического анализа для характеристики пожароопасных свойств исходных и обработанных антипиренами образцов целлюлозосодержащих материалов, поскольку полученные результаты могут быть охарактеризованы количественно.

Целью термического анализа, проведенного на данном этапе исследования, являлось получение зависимостей скорости разложения целлюлозы и композитов в различных диапазонах температур для прогнозирования термостойкости полученных материалов.

В работах [113, 114] приведены данные, характеризующие поведение целлюлозосодержащих текстильных материалов при высокотемпературном воздействии в среде инертного газа, то есть в результате протекания термодеструкции.

Представленные в настоящем исследовании данные термического анализа были получены в кислородно-азотной смеси, имитирующей воздушную среду. Результаты приведены на рисунках 3.17–3.21 и в таблице 3.14.

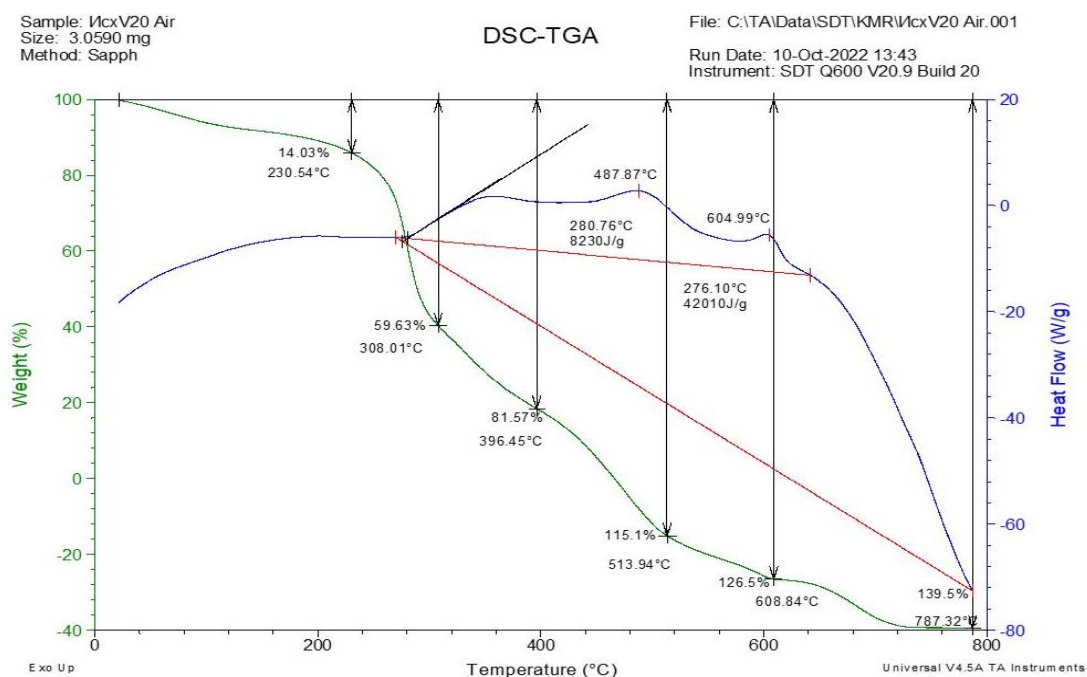


Рисунок 3.17 – ДСК- и ТГА-кривые образца хлопкольняного «брезента» без покрытия (образец 1)

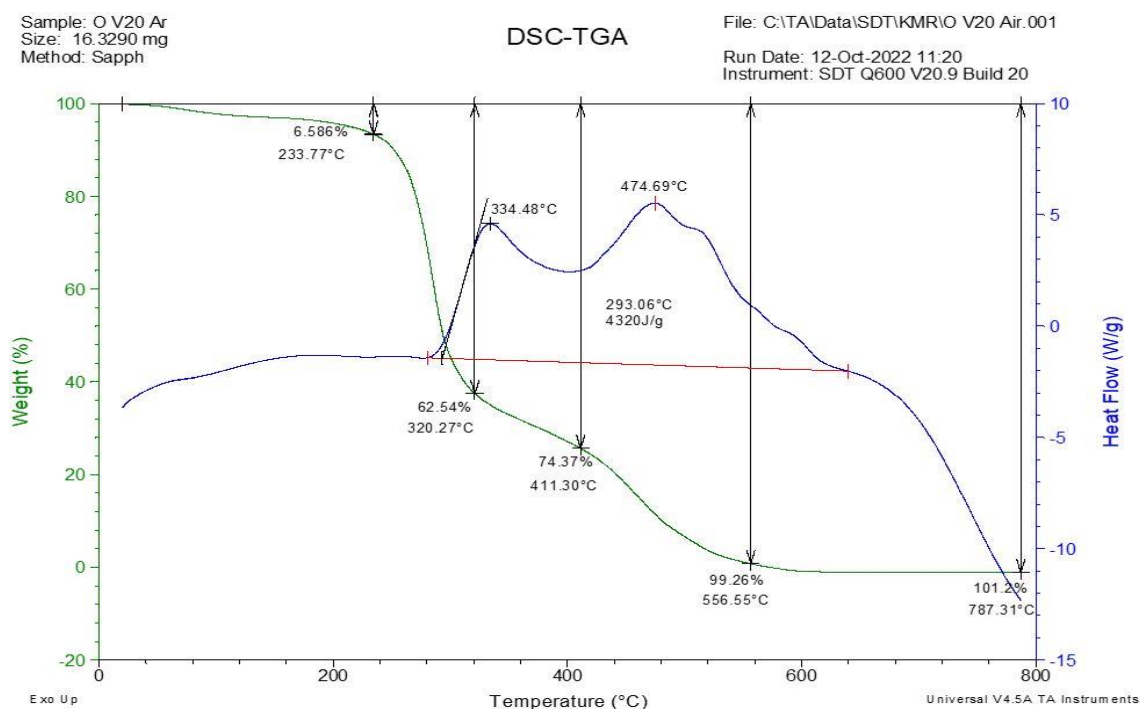


Рисунок 3.18 – ДСК- и ТГА-кривые образца хлопкольняного «брезента» с покрытием ПВХ (образец 2)

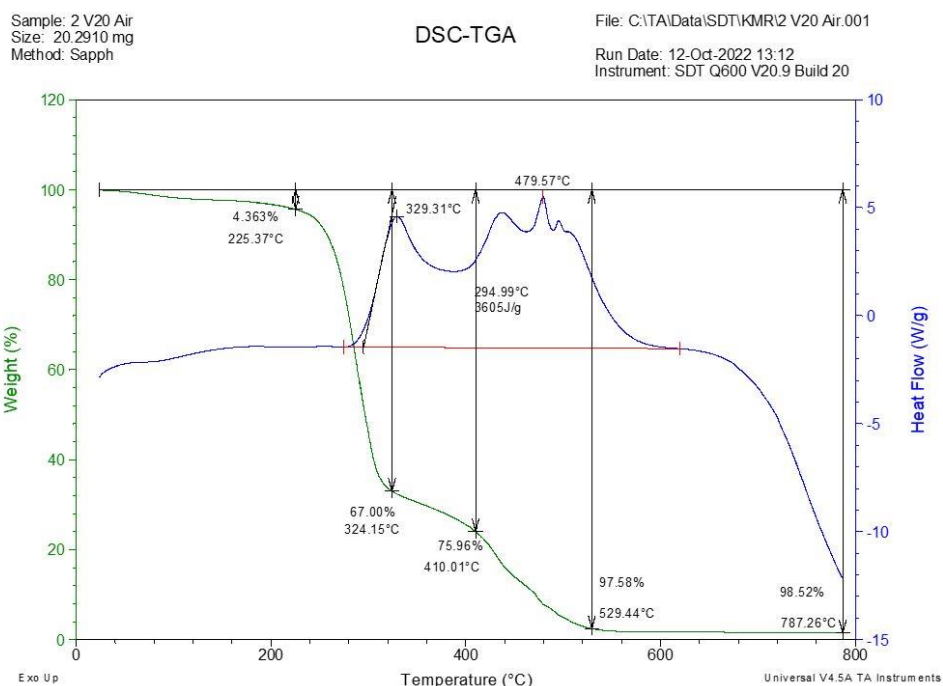


Рисунок 3.19 – ДСК- и ТГА-кривые образца хлопкольняного «брезента» с покрытием ПВХ + диоксид титана (образец 3)

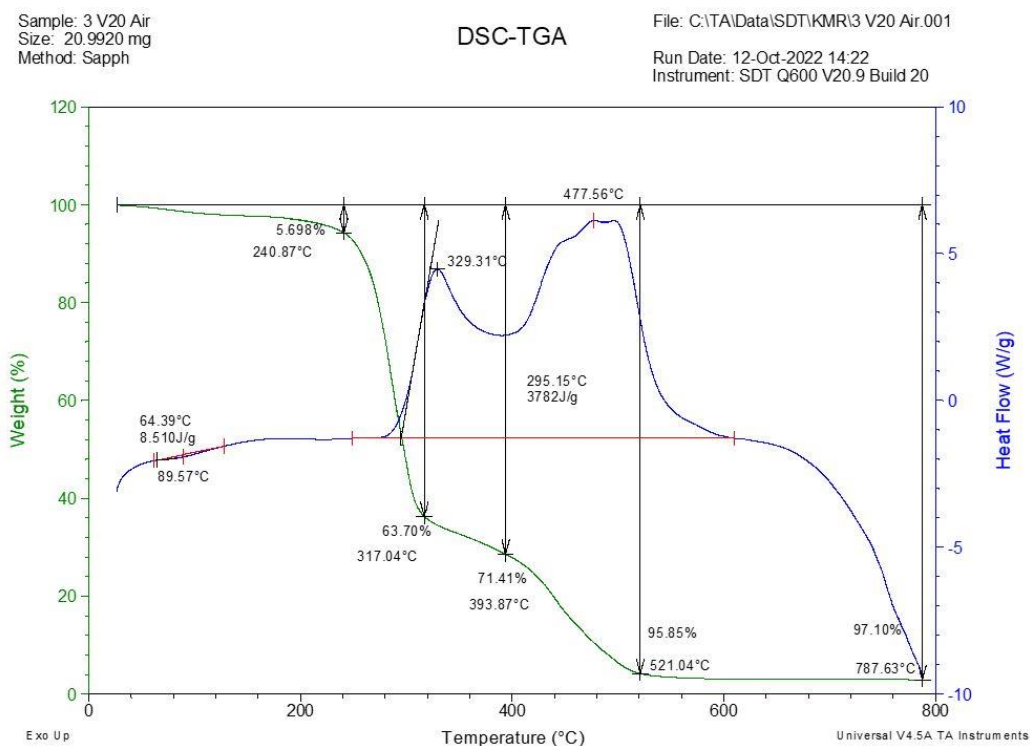


Рисунок 3.20 – ДСК- и ТГА-кривые образца хлопкольняного «брезента» с покрытием ПВХ + шунгит (образец 4)

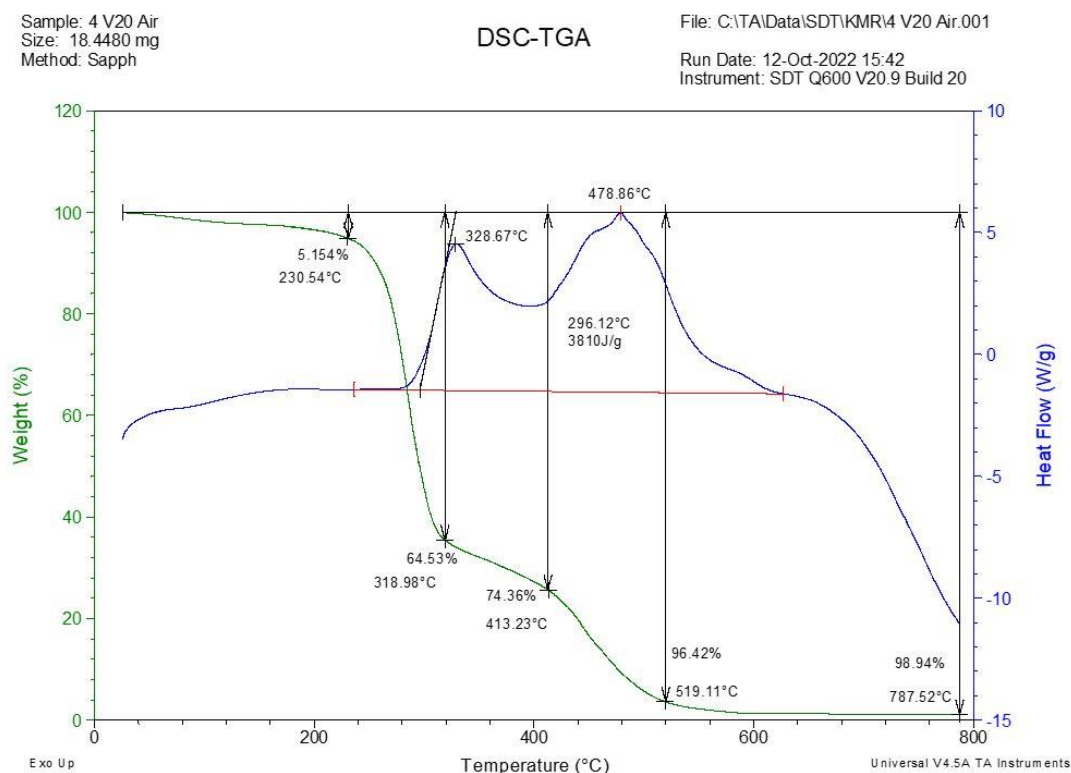


Рисунок 3.21 – ДСК- и ТГА-кривые образца хлопкольяного «брезента» с покрытием ПВХ + диоксид титана + шунгит (образец 5)

Анализ данных рисунков 3.17–3.21 и таблицы 3.14 показало, что введение наполнителя в ПВХ-матрицу приводило к снижению теплового эффекта при термоллизе материала при температурах 293–296 °С.

Кроме того, обращает на себя внимание процесс увеличения массы образцов «брезента» без покрытия и с нанесенной ПВХ-пленкой. Причем у образца «брезента» без покрытия увеличение массы более значительно. Авторы работы [96] связывают подобные явления с возможностью окисления образца при нагревании, образования нелетучих продуктов окисления отдельных полимеров при нагревании на воздухе или адсорбцией газов. У образцов брезента, покрытых разработанными композиционными материалами, потеря массы при температуре 787–788 °С составляла 97–99 %.

В таблице 3.15 приведены результаты исследования образцов «брезента» методом температурно-модулированной дифференциально-сканирующей калориметрии (ТМДСК).

Таблица 3.14 – Данные термического анализа образцов «брезента»

Номер образца	Температура, °C/потеря массы, %					Температура, °C /тепловой эффект, Дж/г
1	230,54 /14,03	306,01 /59,63	396,45 /81,57	513,94 /115,10	608,84 /126,50	787,32/139,50
2	233,77 /6,59	320,27 /62,54	411,30 /74,37	556,55 /99,26	- -	787,31/101,20
3	225,37 /4,36	324,15 /67,00	410,01 /75,96	529,44 /97,58	- -	787,26/98,52
4	240,87 /5,70	317,04 /63,70	393,87 /71,41	521,04 /95,85	- -	787,63/97,10
5	230,54 /5,154	318,98 /64,53	413,23 /74,36	519,11 /96,42	- -	787,52/98,94

При использовании метода температурной модуляции (модуляционных стандартов) к образцу применяют нелинейную скорость нагрева или охлаждения. Это позволяет разделить несколько тепловых эффектов, которые происходят в одном температурном диапазоне и накладываются друг на друга на кривой термоанализа.

Таблица 3.15 - Результаты исследования образцов брезента методом ТМДСК

Номер образца	Температура, °C / энергия активации процесса термолитиза, кДж/моль				
1	64,45 /182,1	202,92 /131,4	434,36 /143,4	-	-
2	59,94 /236,1	206,24 /80,0	282,50 /253,8	349,72 /175,9	552,51 /299,9
3	51,98 /267,4	215,77 /79,0	467,92 /117,1	-	-
4	61,63 /263,5	218,10 /68,7	359,89 /156,9	471,73 /108,0	-
5	44,69 /340,8	210,76 /83,1	415,24 /145,6	-	-

Из данных таблицы 3.15 видно, что наполнители, введенные в ПВХ-матрицу, затрудняли начало процесса частичной дегидратации целлюлозы, о чем свидетельствовало повышение значений энергии активации указанного процесса

при температурах от 45 до 60 °С. Следует отметить, что наибольшее значение энергии активации имел образец 5, содержащий в качестве наполнителя смесь диоксида титана и шунгита. Очевидно, именно с этим связано наиболее эффективное сдерживание теплового потока указанным образцом, рассмотренное ранее.

Для получения данных по качественному составу газообразных продуктов термоокислительной деструкции образцов брезента был использован метод термоанализа, совмещенного с масс-спектрометрией.

На рисунках 3.22–3.26 представлены результаты исследования образцов «брезента» методом термоанализа, совмещенного с масс-спектрометрией. На рисунках, изменение массы образцов в процессе их термоокислительной деструкции показаны кривыми зеленого цвета; тепловые эффекты протекающих реакций – кривыми синего цвета; выделяющиеся в результате термического разложения в воздушной среде газообразные продукты – прочими кривыми разных цветов. При этом все низкомолекулярные продукты, приведенные на графиках, идентифицировались по их относительной молекулярной массе: [18] – пары воды (H_2O); [44] – углекислый газ (CO_2); [30] – формальдегид (HCHO); [36] – смесь хлороводорода и атомарного хлора ($\text{HCl} + \text{Cl}_{\text{ат}}$).

Из литературных данных известно, что главными продуктами термического распада целлюлозы являются углерод, водный дистиллят, смола и газы. Жидкие продукты распада содержат уксусную кислоту, ацетон и многие другие вещества. Разными исследователями найдены муравьиная кислота, формальдегид, фурфурол, оксиметилфурфурол, метилфурфурол, фураны, метилэтилкетон, фенол, следы толуола [158]. Данные, полученные в ходе представленной работы, также выявили наличие в продуктах разложения целлюлозной составляющей материала воды, углекислого газа, формальдегида и углеродного остатка, а при термодеструкции образцов с ПВХ-покрытием и наполнителями ещё и хлороводорода в смеси с атомарным хлором.

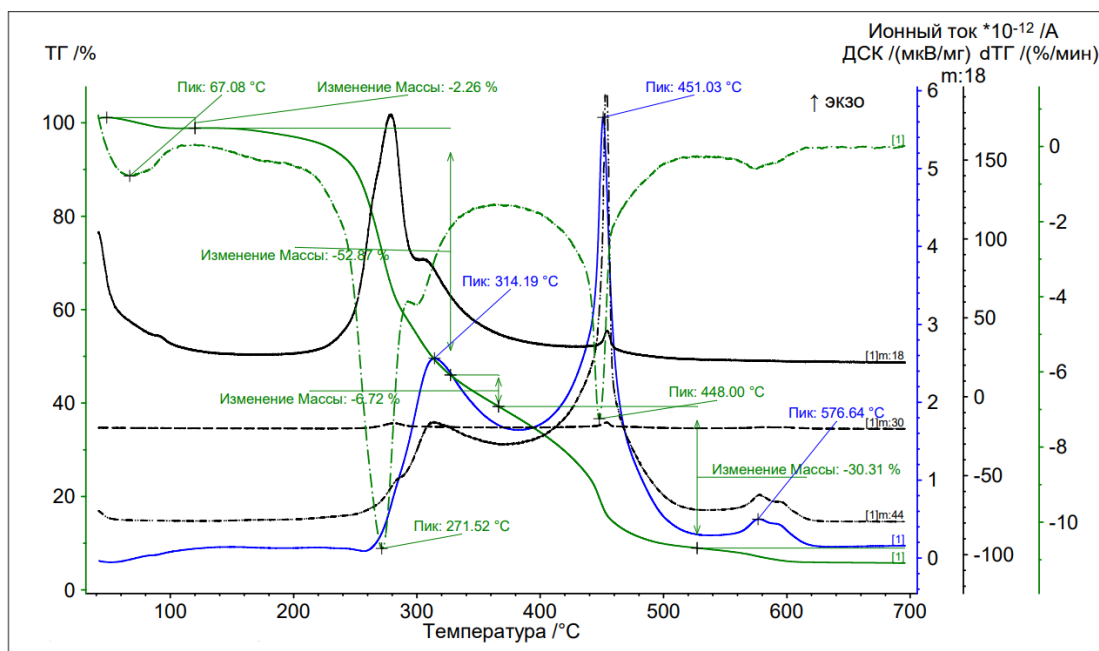


Рисунок 3.22 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией для исходного «брезента» (образец 1)

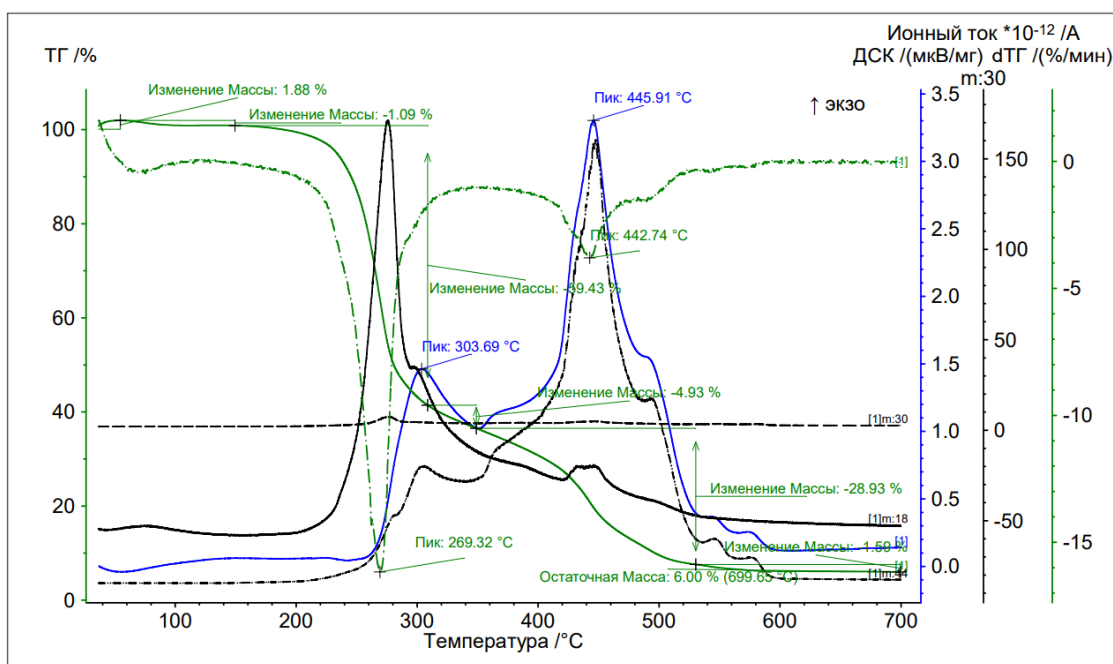


Рисунок 3.23 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией для «брезента», покрытого ПВХ-матрицей (образец 2)

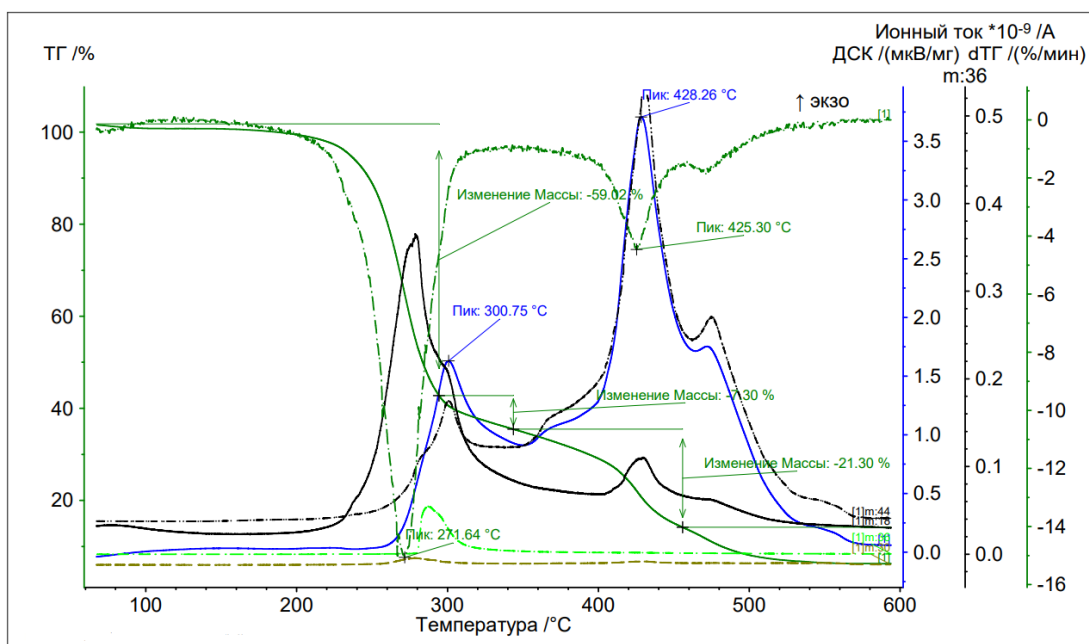


Рисунок 3.24 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией для «брезента», покрытого композиционным материалом с диоксидом титана (образец 3)

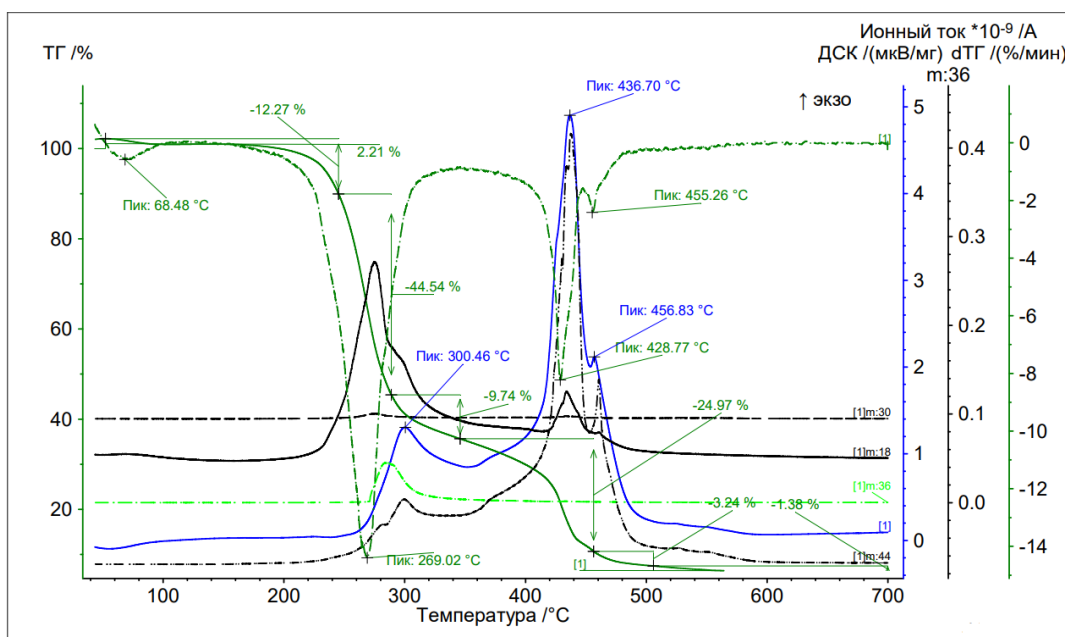


Рисунок 3.25 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией для «брезента», покрытого композиционным материалом с шунгитом (образец 4)

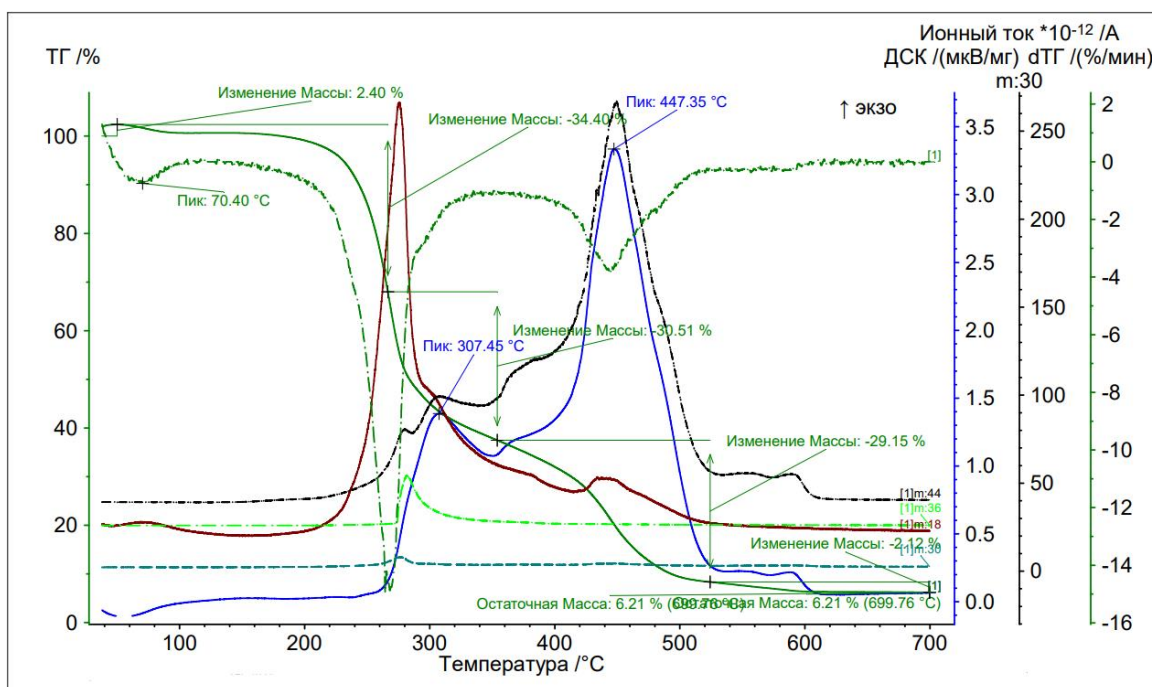


Рисунок 3.26 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией для «брезента», покрытого композиционным материалом с диоксидом титана и шунгитом (образец 5)

Обобщенные результаты исследований образцов «брезента» методом термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией приведены в таблице 3.16. Последовательно проанализируем представленные данные. Из анализа показателя скорости потери массы в зависимости от температуры видно, что для всех образцов первый максимум скорости потери массы наблюдался примерно при одинаковой температуре 269–271 °С, характерной для начала процесса деполимеризации целлюлозы. Вторые пики на кривых ДСК, обработанных методом модуляционных стандартов, имели место при температурах выше 400 °С и связаны с полным разрушением макромолекулярных цепей. Однако, для образцов 2, 3, 4 максимальная скорость потери массы фиксируется в области более низких температур по сравнению с исходным образцом: «брезент» без покрытия (образец 1) – 448,00 °С; «брезент» с ПВХ (образец 2) – 442,74 °С; «брезент» с ПВХ + TiO_2 (образец 3) – 425,30 °С; «брезент» с ПВХ + шунгит (образец 4) – 428,77 °С.

Таблица 3.16 – Результаты исследований образцов брезента методом термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией

Пики на кривых	Образец				
	1	2	3	4	5
Потеря массы, %	Температура t , °C ($t \pm 0,05$), при которой происходит потеря массы образцов:				
~ 1-2 %	67,08	75,00	80,00	68,48	70,40
~ 50-60 %	271,52	269,32	271,64	269,02	270,00
~ 85-95 %	576,64	699,65	550,00	510,00	510,00
Скорость потери массы, % / мин	max: 271,52 448,00	max: 269,32 442,74	max: 271,64 425,30	max: 269,02 428,77 min: 455,26	max: 269,02 446,00
Тепловой эффект, Q	Экзо 1-ый пик: 314,19 2-ой пик _{max} : 451,03 3-ий пик _{min} : 576,64	Экзо 1-ый пик: 303,69 2-ой пик _{max} : 445,91 -	Экзо 1-ый пик: 300,75 2-ой пик _{max} : 428,26 -	Экзо 1-ый пик: 300,46 2-ой пик _{max} : 436,70 3-ий пик _{min} : 456,83	Экзо 1-ый пик: 307,45 2-ой пик _{max} : 447,31 -
Продукты разложения	CO ₂ H ₂ O CH ₂ O	CO ₂ H ₂ O CH ₂ O	CO ₂ H ₂ O CH ₂ O HCl + Cl _{ат}	CO ₂ H ₂ O CH ₂ O HCl + Cl _{ат}	CO ₂ H ₂ O CH ₂ O HCl + Cl _{ат}
Температура разложения ПВХ-пленки с выделением HCl + Cl _{ат}	-	выделения HCl + Cl _{ат} не зафиксировано	285-295	285-295	285-295
Температура удаления максимального количества:					
H ₂ O	279-282 455-460	279-282 440-450	279-282 425-430	279-282 435-440	279-282 440-450
CO ₂	450-460	450-460	450-460	450-460	450-460
CH ₂ O	явной температурной зависимости не зафиксировано				
HCl + Cl _{ат}	-	-	285-295	285-295	285-295

Данный факт можно объяснить как наличием в составе образцов поливинилхлорида, так и влиянием на его свойства наполнителей. Будучи более простым по химическому составу и структуре полимером, ПВХ подвергался

термоокислительной деструкции гораздо легче, чем целлюлозное волокно, поэтому значения температуры, при которых скорость потери массы максимальна, смещались влево. При указанной температуре ($\sim 420\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$) диоксид титана и шунгит не достигали своих температур плавления, но в составе механической смеси с поливинилхлоридом снижали температуру, при которой скорость исчерпывающей деструкции максимальна. Совместное введение в состав ПВХ-композиции диоксида титана и шунгита (образец 5), возможно, имел синергический эффект и обеспечивал более высокую термостойкость остаточных продуктов деполимеризации в силу физических свойств наполнителей и/или за счет механического предотвращения доступа кислорода в зону реакции и замедления вследствие этого их окончательного разрушения. На правильность высказанного предположения указывало значение температурного пика композиционного материала ПВХ + TiO_2 + шунгит (образец 5) – введение в ПВХ-состав диоксида титана в сочетании с шунгитом смещает значение температурного пика вправо до $446,00\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рассмотрим изменения значений температурных пиков для характеристики «тепловой поток». Для образцов с нанесенной ПВХ-матрицей (образец 2) и композиционным материалом на основе ПВХ с наполнителями (образцы 3, 4), максимальные пики на кривых теплового потока смещались в диапазон более низких температур по сравнению с образцом без покрытия (образец 1): с $445,91\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образца с ПВХ-матрицей до $428,26\text{ }^{\circ}\text{C}$ для композита ПВХ + диоксид титана и $436,70\text{ }^{\circ}\text{C}$ для композита ПВХ + шунгит. Для композита ПВХ + диоксид титана + шунгит максимальный пик на кривых теплового потока имел место при $447,31\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть здесь также, как и в случае со скоростью потери массы, проявлялся синергический эффект действия двух наполнителей, увеличивающий термостойкость полимерного покрытия по сравнению с образцами 3 и 4.

В ходе проведения эксперимента были также получены данные по качественному составу газообразных продуктов термического разложения исходного образца и образцов с нанесенными композиционными материалами. Было выявлено, что для образцов с наполнителями в процессе термоокислительной

деструкции в диапазоне температур 285–295 °С наблюдается выделение смеси HCl и атомарного Cl_{ат}, что не было зафиксировано для образца с ПВХ-матрицей. Возможно, в указанных случаях наполнители являются катализаторами скорости разложения поливинилхлорида, и образующиеся концентрации газов HCl + Cl_{ат} могут улавливаться термоанализатором.

Таким образом, в данном разделе работы предложены рецептуры 4 композиционных материалов на основе поливинилхлорида, которые при нанесении на хлопкольняной «брезент» приводили к повышению его устойчивости к действию открытого пламени.

С помощью сканирующей электронной микроскопии проведено морфологическое исследование поверхности образцов, в результате чего сделаны выводы о равномерности распределения вводимых добавок в полимерной матрице.

Получены данные термического анализа, свидетельствующие о высокой термостойкости образца с нанесенным композиционным материалом с шунгитом в качестве наполнителя.

Получены данные по устойчивости образцов к прожиганию, которые подтвердили перспективность использования шунгита в качестве наполнителя, придающего ткани с полимерным пленочным покрытием дополнительную защиту от воздействия открытого пламени [116, 159].

На механизмах действия наполнителей на полимерную матрицу и их влиянии на интумесцентные свойства покрытий остановимся в следующем разделе.

Выводы по разделу 3.5.1

1. С использованием сканирующей электронной микроскопии получены качественные и количественные характеристики ПВХ-покрытия, содержащего различные виды наполнителей. Оценены следующие показатели: композиционный и ориентационный контраст, состав микрокомпонентов, рельеф поверхности материала, наличие микропримесей, равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице. Определен элементный состав компонентов материала.

2. Оценена способность ПВХ-покрытий с различными наполнителями к сдерживанию теплового потока. Показано, что наилучшими свойствами обладает

ткань с ПВХ-покрытием, содержащим наполнители в виде смеси диоксида титана и шунгита.

3. Экспериментально установлено, что максимальной устойчивостью к огневому воздействию обладал образец с нанесенным ПВХ-покрытием, содержащим шунгит. Эффективность указанной добавки доказана данными термического анализа.

3.5.2 Исследование влияния наполнителей ПВХ-покрытия на эффективность огнезащиты ткани «саржа»

Следующая серия разработанных композиционных материалов с огнезащитными свойствами была апробирована на хлопкополиэфирной «сарже», суровой, содержащей 65 % хлопкового и 35 % полиэфирного волокон и имеющей поверхностную плотность 240 г/м².

Саржевое переплетение является одним из наиболее широко используемых типов переплетения нитей в текстильной промышленности. Структура «саржи», отличающаяся диагональным переплетением, придаёт ткани не только эстетическую привлекательность, но и ряд функциональных преимуществ: оптимальный баланс между прочностью материала и его гибкостью в сочетании с мягкостью и эластичностью ткани. Эти характеристики делают саржевые материалы универсальными в применении. Они используются не только для производства одежды, но и в технических целях [147, 160].

Рецептуры разработанных композиционных материалов и характеристики наполнителей приведены в разделе 2.1.3.

Для исследования были подготовлены следующие образцы хлопкополиэфирной саржи:

образец 1 – исходная «саржа»;

образец 2 – «саржа», покрытая ПВХ-матрицей;

образец 3 – «саржа», покрытая композиционным материалом ПВХ + политетрафторэтилен;

образец 4 – «саржа», покрытая композиционным материалом ПВХ + диоксид титана;

образец 5 – «саржа», покрытая композиционным материалом ПВХ + карбамид;

образец 6 – «саржа», покрытая композиционным материалом ПВХ + шунгит;

образец 7 – «саржа», покрытая композиционным материалом ПВХ + оксид цинка;

образец 8 – «саржа», покрытая композиционным материалом ПВХ + гидроортофосфат аммония.

В рамках методов исследования пожарной опасности текстильных материалов, содержащихся в ряде нормативных документов, можно определить, в одном случае, легко- или трудновоспламеняемым, в другом – огнестойким или неогнестойким является исследуемый образец. Однако для материалов с нанесенными огнезащитными композитами такие результаты не позволяют провести сравнительный анализ и выбрать наиболее эффективно «работающий» композит [4].

С целью изучения поведения полученных образцов под действием повышенных температур использованы термические методы анализа, позволяющие проводить исследования физико-химических процессов, происходящих в системе в условиях программированного изменения температуры. Данные методы также позволяет определить температуры и теплоты фазовых переходов.

В данном разделе работы термический анализ использован для изучения зависимости скорости термоокислительной деструкции целлюлозы и полученных композитов от температуры, что позволило спрогнозировать термостойкость полученных материалов и определить качественный состав газообразных продуктов разложения образцов. Данные термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, получены в кислородно-азотной смеси, имитирующей воздушную среду. Результаты представлены на рисунках 3.27–3.34. Обозначения

кривых на указанных рисунках аналогичны обозначениям кривых, приведенных на рисунках 3.22–3.26 в разделе 3.5.1.

На рисунке 3.27 приведены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для исходного образца саржи (образец 1).

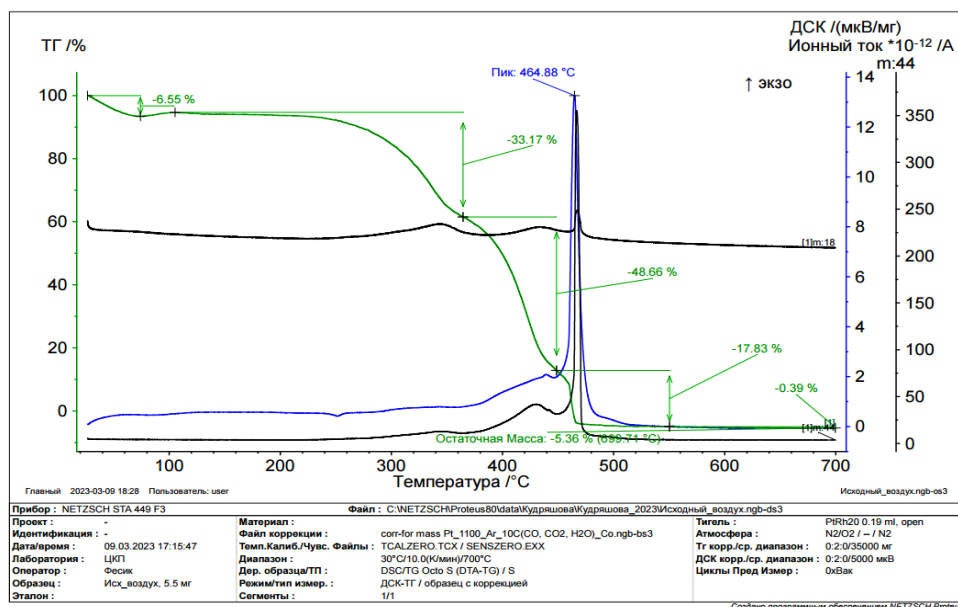


Рисунок 3.27 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для исходного образца «саржи» (образец 1)

В научной литературе [161] имеются данные о том, что продуктами термического распада целлюлозы являются углерод, вода, различные газы и смолы. В составе жидких продуктов распада присутствуют уксусная кислота, ацетон и ряд других веществ. Исследователи [158] также отмечают выделение муравьиной кислоты, формальдегида, фурфурола, оксиметилфурфурола, метилфурфурола, фуранов, метилэтилкетона, фенола и следов толуола. При термоокислительном разложении полиэфиров выделяются низкомолекулярные продукты – альдегиды и карбоновые кислоты, а также низшие полимеры и эпоксидные смолы.

Анализ приведенных на рисунке 3.27 кривых показал, что на начальном этапе нагрева исходного образца саржи потеря массы составляла 6,55 % за счет удаления из ткани влаги. В диапазоне температур 100–240 °C потеря массы незначительна, что свидетельствовало об устойчивости обеих составляющих хлопкополиэфирной ткани. В диапазоне температур 260–365 °C происходил постепенный разрыв

межмолекулярных водородных связей и деполимеризация самих макромолекул целлюлозы и полиэфира с распадом на более короткие цепи, в результате чего потеря массы составляла 33,17 %. О протекающих физико-химических процессах также свидетельствовал некоторый подъем на кривых, соответствующих выделению воды (кривая с относительной молекулярной массой 18) и углекислого газа (кривая с относительной молекулярной массой 44). Далее в диапазоне температур 365–450 °С наблюдалась резкая потеря массы образца, которая сопровождалась более высокой скоростью разрушения полимерных цепей и затрагивала внутримолекулярные ковалентные связи. Параллельно с этим отщеплялась вода и выделялся углекислый газ, что могло свидетельствовать об образовании низкомолекулярных продуктов – глюкозы, простых и сложных эфиров. При температурах 455–465 °С шло окончательное разрушение органических веществ до C, H₂O и CO₂. На полное завершение процесса термоокислительной деструкции также указывал резкий подъем кривой теплового потока с пиком при температуре 464,88 °С. Полное разрушение образца с образованием углеродного остатка, воды и углекислого газа имело место при 550 °С.

В данном случае за счет наличия в системе окислителя – кислорода воздуха деструкция волокнообразующих полимеров протекала по свободно-радикальному механизму в результате самозарождения цепи под воздействием кислорода (O₂) и повышенной температуры.

На рисунке 3.28 приведены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца саржи с нанесенной на ее поверхность ПВХ-пленкой (образец 2).

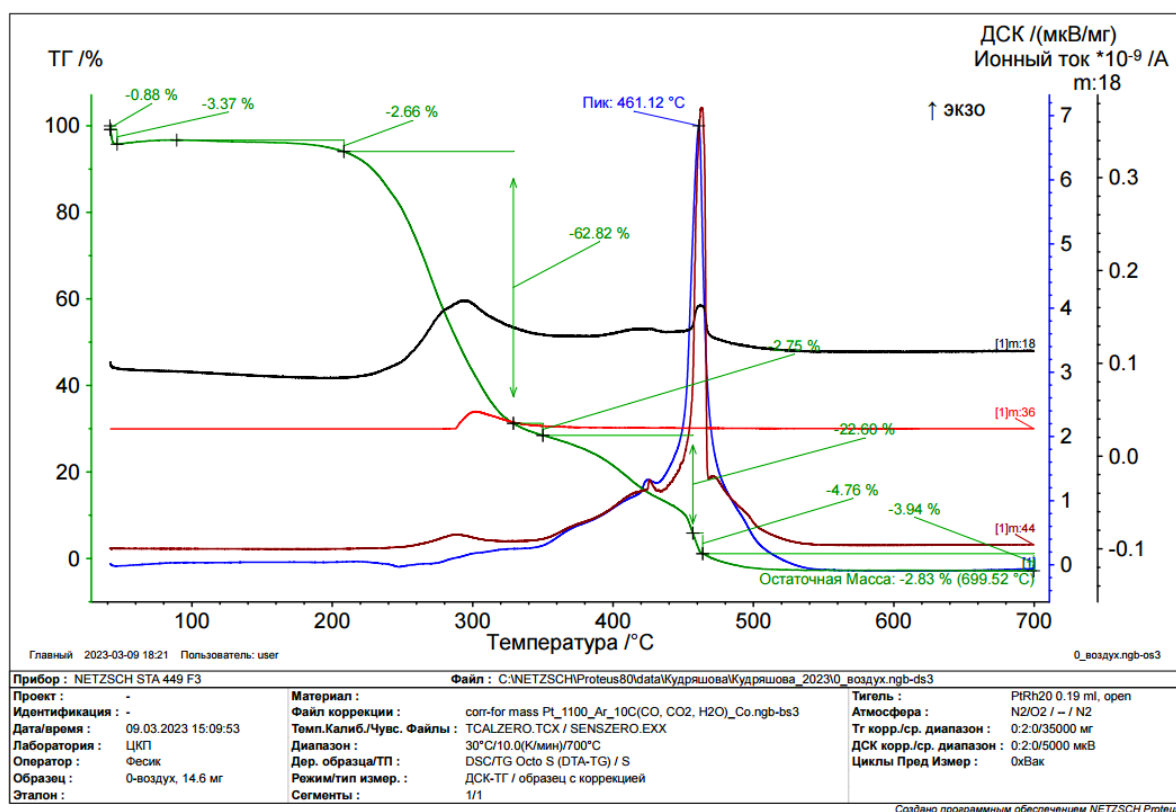


Рисунок 3.28 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца «саржи», покрытого ПВХ-пленкой (образец 2)

При анализе полученных данных обращала на себя внимание меньшая потеря массы образца на начальном участке – 3,37 %, поскольку ПВХ-пленка препятствует удалению влаги из материала. В диапазоне температур 100–210 °C происходил переход полимерной пленки сначала в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние, после чего наблюдалась резкая потеря массы образца в диапазоне температур 220–330 °C, составляющая 62,82 %, что связано с одновременно протекающими процессами разрушения макромолекул ПВХ, целлюлозы и полиэфира. Это подтверждалось наличием максимумов на кривых, отражающих выделение H₂O (кривая с относительной молекулярной массой 18), смеси HCl+Cl_{ат} (кривая с относительной молекулярной массой 36) и CO₂ (кривая с относительной молекулярной массой 44). Далее при температурах 340–460 °C продолжилось разрушение олигомеров, то есть более коротких макромолекулярных цепей, и в конечном итоге при температуре ~ 520 °C в системе присутствовали коксовый

остаток, вода, углекислый газ и смесь хлороводорода с атомарным хлором. Таким образом, для образца саржи, покрытой ПВХ-матрицей, характерно смещение диапазона температур, при которых начинались процессы термоокислительной деструкции, в более низкую область по сравнению с исходным образцом саржи. Вероятно, это связано с наличием в системе HCl, который начинал выделяться практически сразу при достижении температуры плавления ПВХ, катализировал процесс термического разложения полиэфирной составляющей по цепному катионному механизму ($\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), «вклиниваясь» протоном по простой связи между атомами С и О в сложную эфирную группировку ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-$). Образующийся из второй части макрорадикал запускал процесс разрушения макромолекул волокнообразующих полимеров по свободно-радикальному механизму. Одновременно с этим в присутствии кислоты было возможно протекание гидролиза целлюлозы, который является частным случаем деструкции. Не стоит забывать и о том, что в системе присутствовал окислитель, который, как и в случае с образцом 1, при высокой температуре приводил к самозарождению цепи. Данное предположение не противоречит имеющимся в литературе данным [162], что инициаторами разрушения макромолекулярных цепей могут выступать различные по химической природе вещества.

На рисунке 3.29 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца саржи с нанесенным композитом, содержащим ПВХ-матрицу и политетрафторэтилен в качестве наполнителя (образец 3).

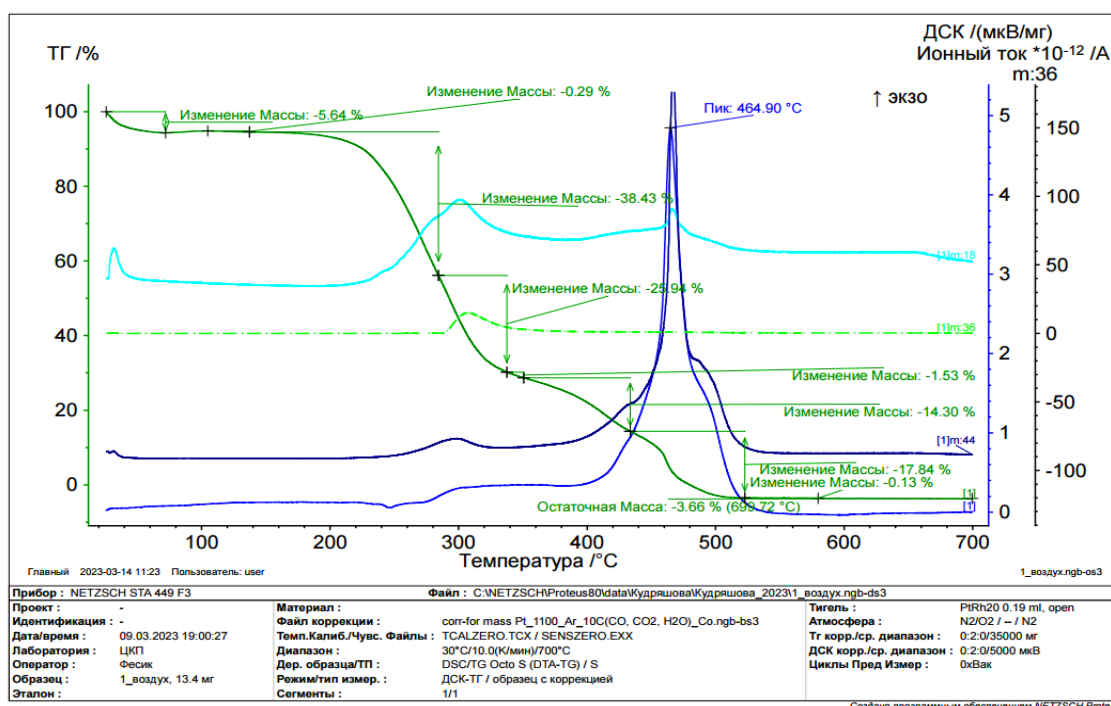


Рисунок 3.29 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца «саржи», покрытого композиционным материалом с политетрафторэтиленом (образец 3)

Анализ кривых, приведенных на рисунке 3.29, свидетельствовал о том, что наличие термостойкого политетрафторэтилена в составе ПВХ-матрицы практически не влияло на термические характеристики полимерной пленки и полученного материала в целом. Это может быть связано с тем, что термическое разложение политетрафторэтилена происходило при температуре выше 415 °C, процесс протекал медленно и без плавления с образованием тетрафторэтилена и газообразных продуктов, а к данному моменту уже весь материал был практически полностью разрушен до низкомолекулярных веществ. Из хода кривых, полученных с помощью масс-спектрометрии, видно, что при отсутствии политетрафторэтилена в ПВХ-матрице хлороводород выделялся при потере массы образца около 60 % (рисунок 3.28), с политетрафторэтиленом – около 70% (рисунок 3.29), из чего можно сделать вывод, что указанный наполнитель хоть и незначительно, но ингибирует разложение ПВХ.

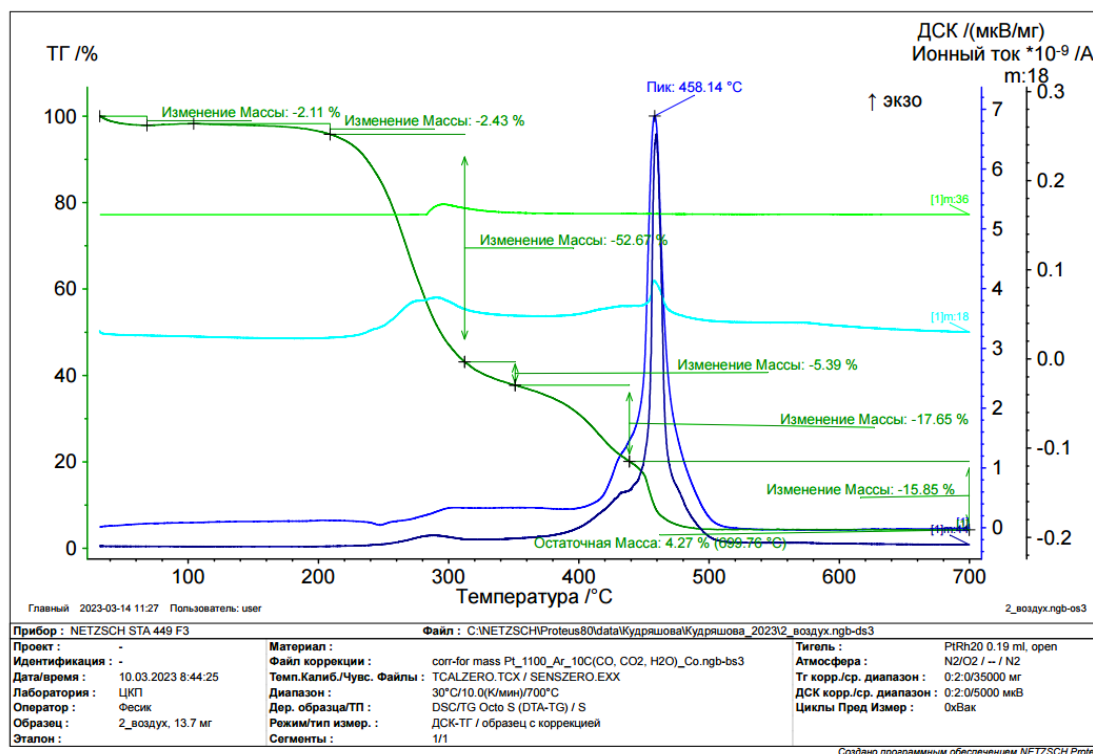


Рисунок 3.30 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца «саржи», покрытого композиционным материалом с диоксидом титана (образец 4)

В случае использования в качестве наполнителя диоксида титана TiO_2 необходимо отметить более высокую устойчивость образца к температурному воздействию. Так в температурном диапазоне 310–315 °С потеря массы образца 4 составляет 52,67 %, против 62,82 % для «саржи», покрытой ПВХ-матрицей (образец 2). Полученный результат можно объяснить значительно более высокой термической стойкостью диоксида титана по сравнению с целлюлозой, полиэфиром и ПВХ-матрицей, а также его высокой теплоотражающей способностью. Помимо этого, данные, приведенные в разделе 3.5.1 свидетельствовали о равномерном распределении наполнителя неорганической природы в ПВХ-матрице.

Температурные пики тепловых эффектов экзотермических реакций для рассмотренных образцов 2, 3 и 4 лежали в области образования продуктов распада целлюлозы, полиэфира и ПВХ на простые вещества (H_2O , смесь $\text{HCl} + \text{Cl}_{\text{ат}}$ и CO_2) и отличались друг от друга очень незначительно (458–461 °C). Это говорит о том, что наличие вышерассмотренных наполнителей не влияло на параметры термоокислительной деструкции низкомолекулярных продуктов разложения волокнообразующих полимеров и ПВХ-матрицы.

На рисунке 3.31 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца саржи, покрытого композиционным материалом с карбамидом в качестве наполнителя (образец 5).

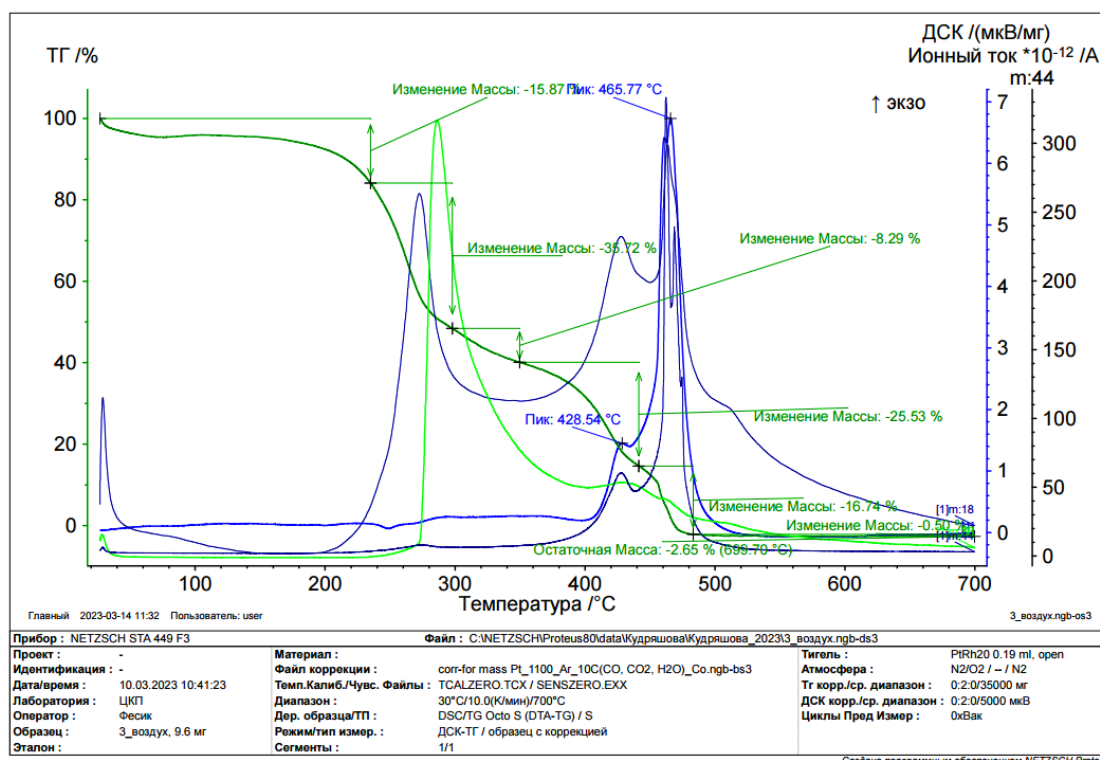


Рисунок 3.31 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца «саржи», покрытого композиционным материалом с карбамидом (образец 5)

В данном случае предполагалось, что карбамид, являясь гидротропным веществом, будет совместно с ПВХ препятствовать удалению воды из материала.

Помимо этого, при температуре выше 132,7 °С карбамид переходит в расплав и может дополнительно защищать ткань от контакта с кислородом воздуха. Однако, вопреки ожиданиям, в температурном диапазоне 20–220 °С потеря массы образца 5 составила 15,87 %, что значительно превышало показатели в 3,37 % для образца 2 с ПВХ-матрицей без наполнителей.

Кроме того, заслуживал внимания факт появления следующих пиков на кривых масс-спектрометрии. При температурах 260–280 °С наблюдалось интенсивное выделение CO_2 (кривая, показанная фиолетовым цветом, относительная молекулярная масса 44), а при 290–310 °С – интенсивное выделение смеси $\text{HCl} + \text{Cl}_{\text{ат}}$ (кривая, обозначенная светло-зеленым цветом, относительная молекулярная масса 36). Можно предположить, что увеличение выхода CO_2 связано с разложением самого карбамида, а наличие большого количества хлороводорода в смеси с атомарным хлором – тем фактом, что атомы хлора в ПВХ заменяются на amino- и аминокислотные группы. Высказанное предположение по замещению атомов Cl в поливинилхлориде подтверждалось результатами исследований, приведенных в работе [163]. Авторами выполнен спектральный анализ модифицированного карбамидом ПВХ, и в ИК-спектре получены полосы поглощения в области 3288 см^{-1} , указывающие на деформационные колебания N-H связей. В процессе нагрева и сам карбамид подвергается разложению на аммиак и изоциановую кислоту ($\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$). Присутствие последней подтверждается полосой поглощения при 1650 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ кислот, способных к образованию внутримолекулярной водородной связи. Под действием воды изоциановая кислота гидролизовалась до аммиака и углекислого газа, а наличие в системе хлороводородной кислоты ускоряло ее гидролиз.

На кривой теплового потока в данном случае появлялись два пика: первый в области 420–430 °С, соответствующий выделению воды и углекислого газа из разрушающихся волокнообразующих полимеров, и максимальный пик при 465,77 °С, что на 4–7 °С выше, чем для рассмотренных выше образцов.

На рисунке 3.32 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца саржи, покрытого композиционным материалом с шунгитом в качестве наполнителя (образец 6).

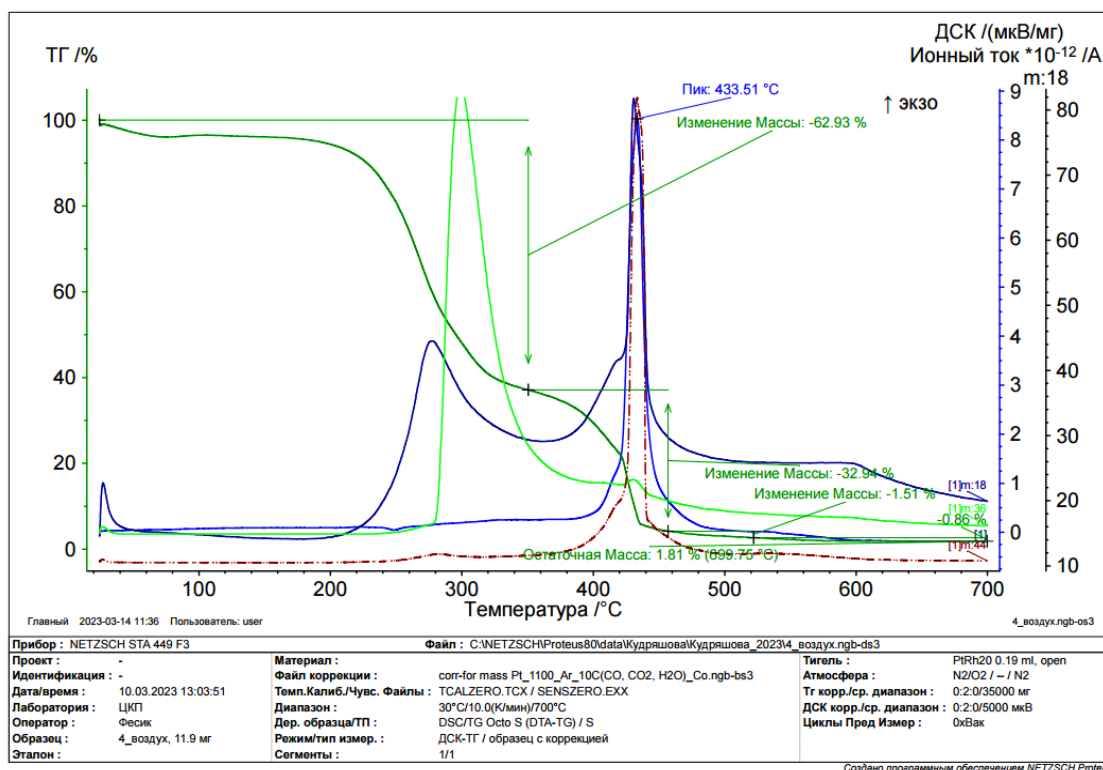


Рисунок 3.32 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца «саржи», покрытого композиционным материалом с шунгитом (образец 6)

Одно из основных достоинств шунгита заключается в том, что данный минерал полностью состоит из биполярных высокодисперсных частиц. Такое уникальное свойство минерала позволяет хорошо внедрять шунгит в качестве наполнителя в разнообразные полимерные материалы [164].

Анализ данных, приведенных на рисунке 3.32, свидетельствовал об интенсивном выделении H_2O в диапазоне температур 285–290 °C (кривая, выделенная фиолетовым цветом, относительная молекулярная масса 18) и еще более интенсивном появлении в системе смеси $HCl + Cl_{ат}$ (кривая, обозначенная светло-зеленым цветом, относительная молекулярная масса 36) в диапазоне температур 295–310 °C. Выделение значительного количества воды может быть

объяснено тем, что шунгит имеет в своем составе фуллереноподобные структуры, что обуславливает большую концентрацию парамагнитных центров (1019 спин/г) в минерале. Значительная концентрация парамагнитных центров обеспечивает повышенную активность шунгита в окислительно-восстановительных реакциях [164]. Образующаяся таким образом вода замещает атомы хлора в полимерных цепях ПВХ на гидроксильные группы. Высказанное предположение подтверждается графически последовательностью образования низкомолекулярных продуктов при термическом воздействии на образец. Кроме того, авторами работ [165–167] были получены данные, показывающие, что резкое дехлорирование ПВХ происходит при температурах от 240 °С до 260 °С. Кроме того, эффективность дехлорирования возрастает с повышением гидротермальной температуры. Основной механизм дехлорирования ПВХ заключается в нуклеофильном замещении атомов хлора на гидроксильные (–ОН) группы. В нашем случае дехлорирование происходит сразу, как только в системе появляется вода. В результате реакции замещения образуется поливиниловый спирт, который деполимеризуется до винилового спирта. Последний является неустойчивым соединением и изомеризуется до уксусного альдегида, который, в свою очередь, под действием кислорода воздуха и высокой температуры разлагается с выделением углекислого газа. Этим можно объяснить появление резкого пика для CO_2 на кривой масс-спектрометрии в области ~ 434 °С.

Таким образом, нетривиальное поведение образца с внедренным в ПВХ-матрицу шунгитом позволяло предположить наличие огнезащитных свойств предлагаемой композиции и делает ее использование достаточно перспективным.

На рисунке 3.33 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца саржи, покрытого композиционным материалом с оксидом цинка в качестве наполнителя (образец 7).

Исследование возможности применения оксида цинка ZnO в качестве наполнителя, придающего материалу огнезащитные свойства, обусловлено негорючестью и низкой теплопроводностью указанного соединения.

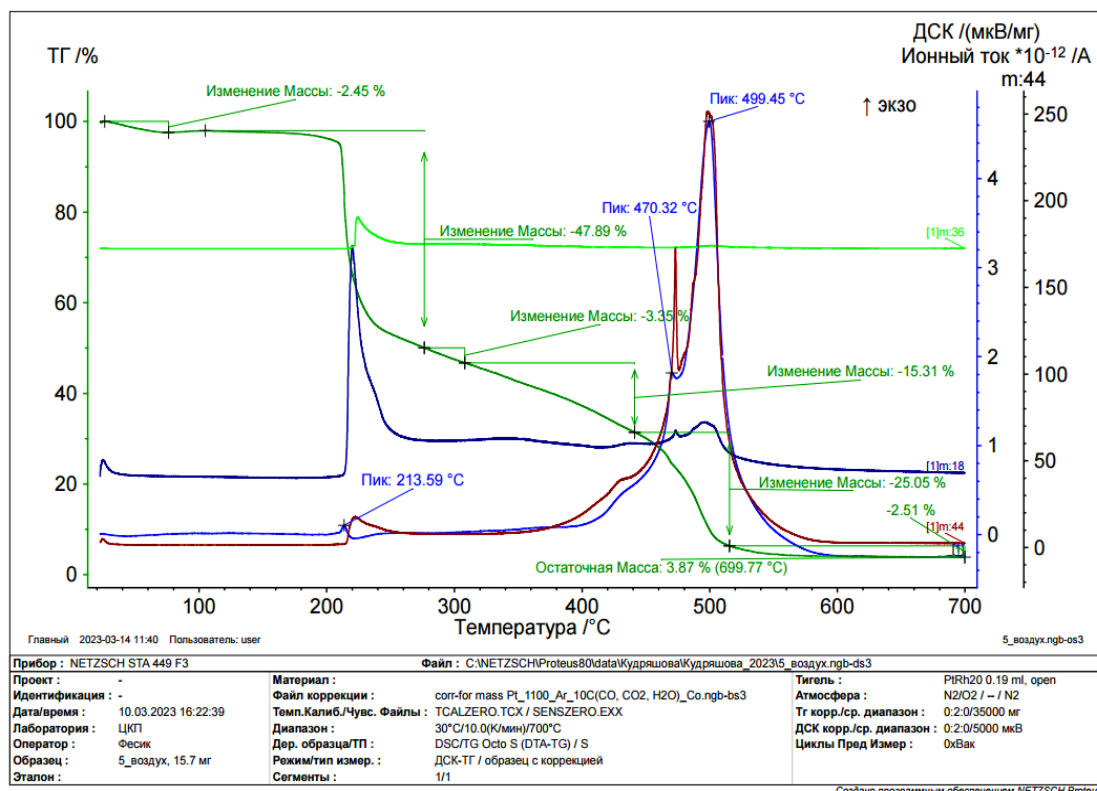


Рисунок 3.33 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца «саржи», покрытого композиционным материалом с оксидом цинка (образец 7)

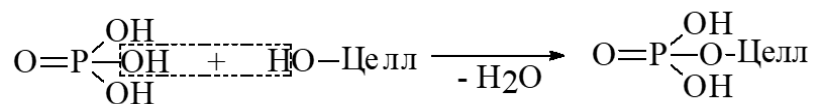
Проведя анализ данных рисунка 3.33, следует отметить, что до температуры 200 °C потеря массы образца составляет 2,45 %, то есть минимальна из всех рассмотренных ранее образцов. При достижении 200 °C (в диапазоне 200–240 °C) происходила резкая убыль массы образца, выделение воды, а за ней и хлороводорода в смеси с атомарным хлором. Данный процесс аналогичен процессам, протекающим в присутствии шунгита, с той лишь разницей, что пики на масс-спектрометрических кривых менее выражены. Известно [166], что оксиды металлов выступают в качестве катализаторов при разложении и дехлорировании ПВХ. Вместе с тем авторы указывают, что оксиды металлов действуют и как адсорбенты выделяющейся HCl или как ингибиторы образования HCl в зависимости от их основности. В работе [168] отмечается, что оксиды металлов широко применяются в процессе гидролиза-дегидратации и окисления целлюлозы. По-видимому, с этим связана резкая потеря массы целлюлозной составляющей

материала при достижении 200 °С. Данный факт ставит под сомнение возможность использования оксида цинка в составе огнезащитной композиции.

Для рассматриваемого образца 7 кривая теплового потока имела три пика и, как и во всех остальных случаях, характеризовала экзотермические эффекты. Первый пик наблюдался при температуре 213,59 °С и соответствовал резкому увеличению количества воды в системе; второй пик имел место при 470,32 °С и соответствовал резкому увеличению выхода CO₂; третий пик при 461,12 °С традиционно в рамках данного исследования соответствовал разложению низкомолекулярных продуктов термоокисления волокнообразующих полимеров до простых веществ: газов и зольного остатка. Наличие трех пиков может свидетельствовать о многоступенчатом процессе термоокислительной деструкции, где ZnO, возможно, играет роль катализатора или стабилизатора в различных стадиях разложения полимера.

На рисунке 3.34 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца саржи, покрытого композиционным материалом с гидроортофосфатом аммония в качестве наполнителя (образец 8).

Фосфорная кислота и ее соли широко применяются в виде растворов, которые наносятся на ткань путем пропитки на этапе заключительной отделки текстильных полотен, с целью придания материалам огнезащитных свойств. В данном случае процесс протекает по схеме:



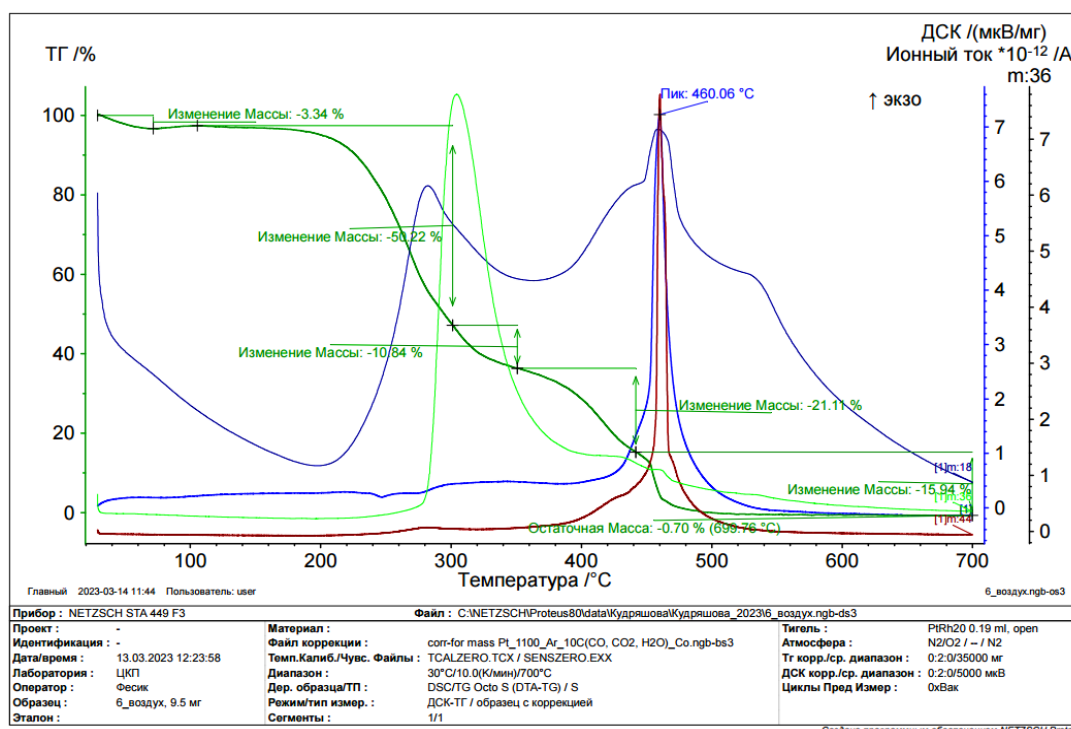


Рисунок 3.34 – Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, для образца «саржи», покрытого композиционным материалом с гидроортофосфатом аммония (образец 8)

Данные препараты ценны тем, что образуют с целлюлозным волокном прочные ковалентные связи, что обеспечивает высокую устойчивость отделки в процессе эксплуатации изделия. Поэтому, представляет интерес изучить поведение данной группы препаратов на примере гидроортофосфата аммония при поверхностном нанесении на ткань в составе композиционного материала.

Термогравиметрическая кривая (рисунок 3.34) демонстрирует незначительную потерю массы образца до 200 °C. Аналогично образцам с шунгитом и оксидом цинка из образца саржи, покрытого композиционным материалом с гидроортофосфатом аммония в качестве наполнителя, при температурах, близких к 300 °C последовательно происходило выделение H₂O, а затем HCl+Cl_{ат} в результате замещения атомов хлора на гидроксильные группы. Характер термогравиметрической кривой, кривой теплового потока, а также кривых, полученных с использованием масс-спектрометрии, практически

полностью идентичен кривым, приведенным на рисунке 3.32 для ПВХ-композита с шунгитом.

В завершении описания результатов термического исследования, совмещенного с масс-спектрометрией, необходимо также обобщить некоторые закономерности. При анализе данных, приведенных на рисунках 3.27–3.34, обращает на себя внимание различное поведение образцов при нагревании. Нагревание образцов исходной саржи (образец 1), саржи, покрытой ПВХ-матрицей (образец 2), саржи, покрытой композиционным материалом с политетрафторэтиленом в качестве наполнителя (образец 3), саржи, покрытой композиционным материалом с карбамидом в качестве наполнителя (образец 5), саржи, покрытой композиционным материалом с гидроортофосфатом аммония в качестве наполнителя (образец 8) приводило не к уменьшению, а к увеличению итоговой массы изучаемого материала, о чем свидетельствовало отрицательное значение остаточной массы образца. Подобные экспериментальные факты были обнаружены для хлопкольняного брезента, хлопкольняного брезента, покрытого ПВХ-матрицей, и описаны в предыдущем разделе 3.5.1. Обнаруженный экспериментальный факт можно объяснить процессами адсорбции выделяющихся газов продуктами окисления и карбонизации исследуемых композиционных материалов. Аналогичное мнение высказывали и авторы работы [169]. Для остальных исследованных образцов – 4, 6, 7, содержащих в качестве наполнителей композиционных материалов диоксид титана, шунгит и оксид цинка, соответственно, процессы нагревания сопровождаются потерей массы материалов.

С точки зрения целесообразности введения в ПВХ-матрицу различных наполнителей необходимо отметить, что эффективными являются наполнители, способствующие выделению воды при термическом воздействии. Наличие воды приводило к усилению процесса гидротермальной деструкции ПВХ, который на первой стадии сопровождался выделением хлороводорода и образованием полиена. Процесс протекал до температур 250 °С. На второй стадии в области температур 250 – 350 °С полиен начинал разлагаться до низкомолекулярных соединений. При температурах, выше 350 °С полиен полностью разрушался с

образованием большого количества простых веществ [165]. Таким образом, гидротермальная деструкция, в конечном итоге, способствовала активному образованию карбонизированного слоя, защищающего текстильный материал от действия открытого пламени и доступа кислорода воздуха.

На следующем этапе работы было проведено исследование огнезащитных свойств полученных материалов в соответствии с методикой ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний» [7], адаптированной для двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием. Результаты испытаний огнезащитных свойств материалов приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Результаты исследований огнезащитных свойств полученных материалов в соответствии с методикой ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний», адаптированной для двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием.

Характеристики горения материала	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
время прогорания образца, с	6	19	30	30	16	прогорание отсутствует	13	прогорание отсутствует
время огневого воздействия до затухания образца, с						42		45
остаточное горение,	полностью сгорает	полностью сгорает	полностью сгорает	полностью сгорает	полностью сгорает	-	полностью сгорает	-
примечания	—	черный дым на 10-ой сек	белый дым на 9-ой сек; черный дым на 19-ой сек	белый дым на 9-ой сек	белый дым на 7-ой сек	—	черный дым на 6-ой сек	белый дым на 7-ой сек; черный дым на 17-ой сек

Испытания по методике ГОСТ 1209-2014, адаптированной для материалов с нанесенными покрытиями, показали, что образцы саржи 6 и 8, имеющие шунгит и гидроортофосфат аммония в качестве наполнителей композиционных материалов, демонстрировали наибольшую устойчивость к горению. Образец 6 с шунгитом выдерживал открытое пламя 42 секунды, образец 8 с гидроортофосфатом аммония – 45 секунд. Следует отметить также, что изнаночная сторона полученного материала не прогорала, сохраняя свою целостность.

На рисунке 3.35 приведен вид образца саржи с композиционным покрытием, содержащим шунгит, после огневого воздействия.

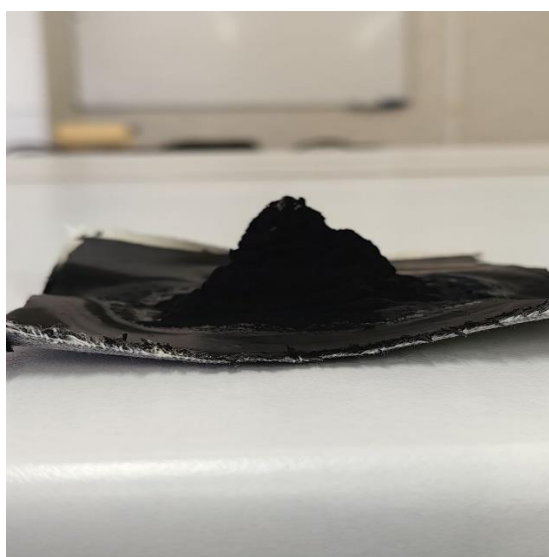


Рисунок 3.35 – Фотография образца «саржи», покрытого композиционным материалом с шунгитом в качестве наполнителя (образец 6), после испытаний по методике ГОСТ 11209-2014, адаптированной к текстильным материалам с полимерным покрытием

Следует отметить, что оба композиционных материала, содержащих шунгит и гидроортофосфат аммония, обладали интумесцентными свойствами.

Таким образом, в данном разделе работы предложены рецептуры составов 6 композиционных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) и наполнителей различной химической природы. Получены образцы двухслойных материалов, состоящих из тканой основы, в качестве которой использована саржа,

волокнистого состава 65 % хлопок и 35 % полиэфир, и разработанных композиционных материалов.

С использованием метода термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, проведены испытания полученных образцов, характеризующие их поведение в условиях высоких температур. Подробно рассмотрены особенности термоокислительной деструкции полученных композиционных материалов.

Испытания материалов на огнестойкость, проведенные в соответствии с адаптированной методикой ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний», показали, что огнестойкими являются образцы саржи, покрытые композиционными материалами с шунгитом и гидроортофосфатом аммония.

Приведено научно обоснованное описание возможных механизмов взаимодействия используемых наполнителей с поливинилхлоридом, продуктами его постадийного разложения и продуктами термоокислительной деструкции волокнообразующих полимеров – целлюлозы и полиэфира, что в некоторых случаях ускоряет процесс образования коксового остатка и увеличивает его количество, предотвращающего доступ кислорода в зону горения, а также способствует проявлению композиционными материалами не только огнезащитных, но и интумесцентных свойств [170].

В заключительном разделе работы остановимся на свойствах огнезащитного композиционного материала, обладающего интумесцентными свойствами.

Выводы по разделу 3.5.2

1. Предложены рецептуры составов на основе ПВХ и наполнителей различной химической природы. Получены образцы двухслойных материалов, состоящих из тканой основы, и разработанных композиционных материалов.

2. С использованием метода термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, проведены исследования физико-химических процессов, происходящих в текстильном материале с нанесенными ПВХ-покрытиями, определены температуры и теплоты фазовых переходов; изучены зависимости

скорости термоокислительной деструкции целлюлозы и ПВХ-композитов от температуры, что позволило спрогнозировать термостойкость полученных материалов и определить качественный состав газообразных продуктов разложения образцов.

3. Проведен анализ влияния наполнителей, вводимых в полимерную ПВХ-композицию, на эффективность огнезащиты целлюлозосодержащих тканей на примере хлопкополиэфирного полотна саржевого переплетения и выдвинуты гипотезы о возможных механизмах антипирящего действия выбранных добавок.

4. На основе анализа полученных экспериментальных данных показано, что наиболее эффективными с точки зрения придания антипирящих свойств, являются наполнители, способствующие выделению воды при термическом воздействии на материал. Наличие воды приводит к усилению процесса гидротермальной деструкции ПВХ, которая способствует активному образованию карбонизированного слоя, защищающего ткань от действия открытого пламени и доступа кислорода воздуха.

5. Огневые испытания образцов ткани с полимерными покрытиями, в состав которых входит шунгит и гидроортофосфат аммония, в обоих случаях показали наличие интумесцентных свойств.

6. Испытания по методике ГОСТ 11209-2014, адаптированной для текстильных материалов с полимерным покрытием, показали, что образцы саржи, покрытые композиционными материалами с шунгитом и гидроортофосфатом аммония в качестве наполнителей, демонстрировали наибольшую устойчивость к горению.

3.5.3 Разработка огнезащитного композиционного материала с интумесцентными свойствами для тканей технического назначения

К интумесцентным или вспучивающимся материалам относят вещества и смеси, которые при действии тепла и пламени расширяются, увеличивают свой

объем и образуют твердую вспененную массу. Интумесцентные добавки, входящие в состав таких смесей, прекращают горение на его ранней стадии – стадии термического распада, сопровождающегося выделением горючих газов и паров. Механизм интумесцентного процесса состоит в сочетании вспучивания поверхности нагреваемого полимерного материала и превращении его в кокс. Вспененный слой кокса в течение некоторого времени защищает поверхность материала или нижележащие слои от термического воздействия пламени и теплового потока [171].

Эффективность действия данного вида покрытий может быть достигнута только при наличии в их составе специальных компонентов в определенном соотношении. Обычно такие системы включают такие компоненты, как карбонизирующиеся соединения, вспенивающие агенты, компоненты, повышающие огнестойкость, пленкообразователи, активаторы коксообразования, реакции дегидратации, диспергаторы.

Наиболее распространенными источниками коксообразующего каркаса пены часто служат представители многоатомных спиртов – пентаэритрит, сорбит и ксилит; соли полиоксикарбоновых кислот, полученных окислением поли- и дисахаридов.

Вспенивающие агенты (газообразователи или порофоры) часто представлены азотсодержащими соединениями. Наиболее распространенными веществами такого типа являлись карбамид, меламин, полиэтиленполиамин, дициандиамид. Следует отметить применение в качестве вспенивающего агента аллотропных модификаций углерода: интеркалированного (или расширенного) графита, углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Компонентами, повышающими огнестойкость, являются, главным образом, неорганические вещества, в основном, фосфаты (полифосфаты, гидрофосфаты, дигидрофосфаты аммония; фосфат карбамида; ортофосфорная кислота).

Еще одна группа веществ – антипиренов – неорганических веществ, которые содержат в своей структуре сорбированную или кристаллизационную воду: гидроксид алюминия, борат цинка, бура, цеолит и их смеси. Определенное

положительное действие на огнезащитную эффективность вспучивающихся покрытий оказывают соединения, способные разлагаться при высокой температуре с выделением газов, например, карбонат кальция.

В качестве катализатора пенообразования в составе огнезащитных вспучивающихся покрытий используют сернокислые соли марганца, меди и магния [172].

Как было отмечено в разделе 1.4.2, большинство работ, посвященных разработке и исследованию интумесцентных композиций, рассматривают составы для огнезащиты материалов из металла или дерева.

Указанные композиции для текстильных материалов разработаны и изучены недостаточно. Для защиты текстиля, особенно технического назначения, используются составы, наносимые методом импрегнирования. Остановимся подробнее на рассмотрении специальной одежды для работников горячих цехов, газо- электросварщиков, пожарных. Когда речь заходит о создании материалов для указанной группы профессий, основное, на что обращается внимание, – это придание тканям свойств негорючести и устойчивости к воздействию высоких температур и открытого пламени. При этом абсолютно упускается из виду вопрос о непосредственной защите человека.

То есть объемные огнезащитные обработки делают ткани негорючими. Речь идет о защите ткани, а не человека. Огнезащитные пропитки, в состав большинства из которых входят соли, оказывают существенное влияние на теплоизолирующие свойства ткани. Обработанные антипиренами ткани обладают более высокой теплопроводностью, чем необработанные, т.е. при высокотемпературном внешнем воздействии такие ткани не будут препятствием для тепловых потоков, что может стать причиной ожогового травматизма. Но и это еще не все – такие обработки не изменяют свойств волокнообразующего полимера, а лишь блокируют его от контакта с окислителем – кислородом воздуха, исключая, таким образом, пламенное горение материала. При этом термодеструкция и пиролиз под действием внешних высокотемпературных потоков не исключается, причем деструкция волокнообразующего полимера будет происходить с более высокой скоростью, что

обусловлено увеличением коэффициента теплопроводности материала, обработанного антипиреном. Авторы работы [173] делают вывод о том, что подобные обработки не способствуют созданию материалов, предназначенных для изготовления защитной одежды, т.к. не способны защитить человека от травматизма.

Поэтому, как указывается в работе [173], разработка рецептур составов вспучивающихся огнезащитных покрытий для тканей из целлюлозных волокон не теряет актуальности в настоящее время. Рецептуры известных составов не лишены недостатков, таких как, например, многокомпонентность, сложность нанесения, неэкологичность некоторых составляющих, которые при возгорании материала могут выделяться в чистом виде. В качестве примера приведем патент «Способ получения многослойного огнестойкого материала» [174], заключающийся в нанесении на тканую подложку двухслойного покрытия на основе пластифицированного поливинилхлорида, содержащего смесь трехоксида сурьмы и галогенсодержащего антипирена, во внутренний слой покрытия вводят на 100 мас. ч. поливинилхлорида 1-20 мас. ч. трехоксида сурьмы и 19-80 мас. ч. галогенсодержащего антипирена, а в наружный - 9-29 мас. ч. трехоксида сурьмы и 1-10 мас. ч. галогенсодержащего антипирена.

Прототипом для разработки нашего композиционного материала послужил патент «Защитный состав для тканей технического назначения» [175].

Указанный водостойкий интумесцентный огнезащитный состав для тканей технического назначения из целлюлозных волокон, содержит 10 мас. ч. поливинилхлорида эмульсионного, 7 мас. ч. диоктилфталата, 1 мас. ч. танина.

Недостатками прототипа являются сравнительно невысокие огнезащитные свойства и недостаточная экологичность, обусловленная принадлежностью танина к группе фенольных соединений, в высоких концентрациях небезопасных для организма человека.

Техническим результатом разработанного состава [176] является повышение огнезащиты при обеспечении экологичности.

Технический результат достигается тем, что предложенный интумесцентный огнезащитный состав для тканей из целлюлозных волокон, содержит вместо 1 мас. ч. танина 2 мас. ч. шунгита в виде тонкодисперсного порошка. В пересчете на 100 мас.ч. ПВХ-матрицы 12 мас. ч. шунгита.

Разработанный композиционный материал может применяться для поверхностного нанесения на любые целлюлозосодержащие ткани технического назначения.

В таблице 3.18 приведены результаты испытаний образцов хлопкольняного «брезента» (база), с нанесенным ПВХ-покрытием с танином (прототип), с нанесенным ПВХ-покрытием без шунгита, с нанесенным ПВХ-покрытием с шунгитом (1 мас. ч.), с нанесенным ПВХ-покрытием с шунгитом (2 мас. ч.) – заявленный в патенте [176] состав.

Образцы ткани с нанесенным интумесцентным покрытием на основе танина и на основе шунгита были испытаны в соответствии с методикой ГОСТ 11209-2014 [7], адаптированной для двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием, приведенной в разделе 2.4. При воздействии источника зажигания образцы вспучивались в зоне воздействия пламени. После удаления источника зажигания горение ткани прекращалось. Остаточного горения (тления) обнаружено не было. Образцы с нанесенным интумесцентным огнезащитным составом в соответствии с требованиями Федерального закона от 22.07.2008 г. №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [12], ГОСТ 11209-2014 [7] классифицируются как огнестойкие.

Для определения термостойкости, величины эффективной энергии активации процесса термического разложения использовались данные динамической термогравиметрии (ДТГ). Кривые были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Q 500 фирмы INTEC в воздушной среде, скорость нагрева составляла 3 °С/мин. Измерения проводились в режиме нагревания в диапазоне температур от 0 °С до 600 °С. Обработка кривых проведена методом модуляционных стандартов.

Таблица 3.18 - Данные термического анализа образцов хлопкольняного «брезента» с нанесенными огнезащитными составами на основе ПВХ

Температура °С	Потеря массы масса в %				
	База	Образец с нанесенным составом без добавления шунгита	Образец с нанесенным составом с добавлением танина	Образец с нанесенным составом с добавлением шунгита	
				1 мас.ч	2 мас.ч
100	3,92	1,38	1,89	1,23	0,96
200	6,71	5,50	3,21	2,25	1,09
300	70,03	68,97	48,13	67,13	38,24
400	86,99	89,21	74,26	81,50	52,14
500	98,95	96,64	88,99	94,86	54,63
600	99,99	99,32	93,15	93,15	56,33

Сравнительный анализ данных таблицы 3.18 и графика температурных зависимостей потери массы испытуемых образцов (рисунок 3.36) подтверждают, что при использовании заявляемого состава (поливинилхлорид эмульсионный 10 мас. ч., диоктилфталат 7 мас. ч., порошок шунгитовый 2 мас. ч.) обеспечивается повышение огнезащиты. А именно значительно снижается величина потери массы образца в диапазоне температур 100–600 °С, увеличивается количество коксового остатка, максимальная скорость деструкции смещается в область более высоких температур (точки максимумов ДТГ кривой (Т °С) 2 пик) – материал становится более устойчивым к тепловому воздействию, уменьшается количество тепла, выделяющееся в процессе термоокисления (термоокислительной деструкции) материала (кинетические параметры деструкции исследуемых образцов, кДж/моль, 2 пик).

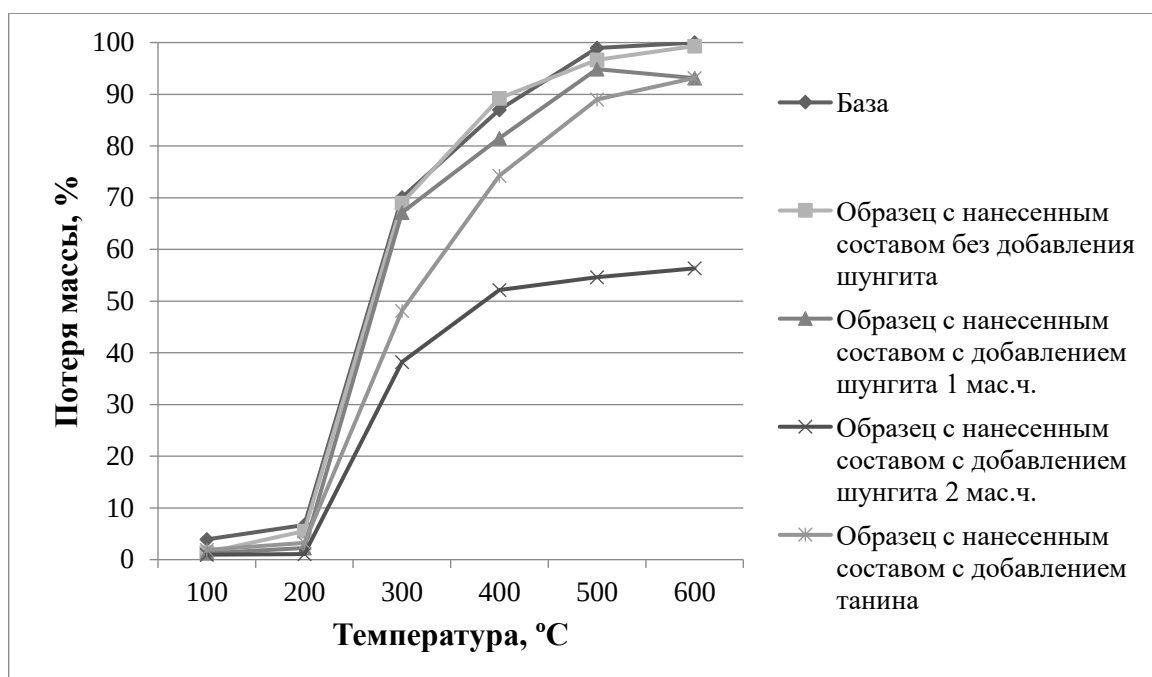


Рисунок 3.36 – Температурные зависимости потери массы испытуемых образцов

В заключении необходимо отметить, что величина коэффициента вспучивания разработанного композиционного материала, оцененного по разработанной методике, лежит в пределах 96–100, тогда как в случае использования в качестве наполнителя танина она составляет 35–40. Коэффициент вспучивания в обоих случаях также зависит от химического состава волокнообразующего полимера, степени крутки нитей и структуры ткацкого переплетения, поскольку при термоокислительной деструкции из текстильной основы будет выделяться различное количество газообразных продуктов, что повлияет и на эффективность процесса интумесценции.

Разработанный интумесцентный состав позволяет получить огнестойкий материал широкой области применения – укрывной материал для защиты узлов технологического оборудования, тентовые материалы для фургонов грузового транспорта, палаточный материал и покрытия быстровозводимых каркасно-тентовых конструкций. Предложенный состав можно также применять для восстановления поврежденных участков покрытия.

Выводы по разделу 3.5.3

1. Рассмотрен механизм действия интумесцентных антипирюющих добавок.
2. Разработан интумесцентный огнезащитный состав на основе ПВХ с добавлением шунгита для нанесения на целлюлозный тканый материал и изучены его свойства.

Выводы по главе 3

1. Предложены рецептуры композиций для декоративных тканей «гобелен» хлопкополиэфирный и «гобелен» хлопковый с металлизированной нитью и исследованы их огнезащитные свойства. Проведенные испытания показали, что полученные материалы являются трудновоспламеняемыми.
2. Определены минимальные концентрации препаратов ОФЭ и АФМП для обработки тканей специального назначения из хлопкового волокна с учетом вида ткацкого переплетения и поверхностной плотности материалов, при которых обеспечиваются необходимые огнезащитные свойства в соответствии с ГОСТ 11209-2014.
3. Проведена оценка влияния огнезащитной отделки на теплофизические свойства тканей. Получены значения удельной мощности прошедшего через ткань теплового потока; индекса передачи теплового излучения ткани; коэффициента отражения теплового излучения ткани в зависимости от величины удельной мощности падающего потока излучения. На основании экспериментальных данных разработаны математические модели взаимосвязи теплофизических параметров тканей для различных видов материалов.
4. Отмечено, что в процессе термообработки ткани, пропитанной раствором АФМП, выделяется большое количество формальдегида, что является негативным фактором. Предложено заменить пропитку на поверхностное нанесение на ткань полимерных композиционных материалов, содержащих антипирены.
5. Разработаны полимерные композиции, содержание ПВХ-пластизоль и различные наполнители, и изготовлены образцы материалов, состоящих из тканой основы и полимерного ПВХ-покрытия. Проведен анализ влияния наполнителей,

вводимых в полимерную поливинилхлоридную композицию, на эффективность огнезащиты целлюлозосодержащих тканей и предложены гипотезы о возможных механизмах антипиряющего действия выбранных добавок.

6. Проведены испытания изготовленных образцов, характеризующие их поведение в условиях высоких температур, с использованием метода термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией.

7. Испытания образцов на огнестойкость, проведенные в соответствии с методикой ГОСТ 11209-2014, адаптированной для двухслойных материалов с пленочным покрытием, показали, что огнестойкими являются образцы тканей, имеющие покрытия, в составах которых присутствует шунгит или гидроортофосфат аммония. Дано научно обоснованное описание возможных механизмов взаимодействия используемых наполнителей с поливинилхлоридом, продуктами его поэтапного разложения и продуктами термоокислительной деструкции волокнообразующих полимеров, что в некоторых случаях ускоряет процесс образования коксового остатка и увеличивает его количество, предотвращающего контакт материала с кислородом воздуха.

8. Разработан интумесцентный огнезащитный состав на основе эмульсионного поливинилхлорида с добавлением шунгита для нанесения на целлюлозный тканый материал и изучены его свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведенного анализа имеющихся в научной литературе данных по пожарной опасности целлюлозосодержащих и смесовых тканей, методов оценки их пожароопасных свойств определены основные направления совершенствования технологических процессов получения огнезащищенных текстильных материалов декоративного и технического назначения.

2. Разработаны составы технологических растворов на основе антипиренов АФМП и ОФЭ для придания тканям декоративного назначения улучшенных огнезащитных свойств за счет введения в пропиточный раствор кремнийорганической смолы (КОС) в количестве 50 мл/л, при этом время зажигания с поверхности увеличивается в среднем с 2 до 4 с по сравнению с контрольными образцами, время самостоятельного горения уменьшается с 7 до 5 с, длина обугленного участка уменьшается в 2 раза. Дано научное обоснование механизма действия вводимых кремнийсодержащих добавок.

Решена задача снижения концентрации антипиренов АФМП и ОФЭ в пропиточных растворах, применяемых для обработки тканей специального назначения («авизент» и «саржа»), до 200 – 300 г/л без ухудшения их огнезащитных свойств. При указанных концентрациях кислородный индекс для тканей составил 26,5 об. % и 24,5 об. %, соответственно.

Показано, что наличие огнезащитной обработки тканей существенно влияет на их теплофизические свойства. На основе полученных экспериментальных данных разработаны математические модели взаимосвязи теплофизических параметров тканей для различных видов материалов.

Установлено, что термофиксация препарата АФМП на целлюлозосодержащих тканях сопровождается выделением свободного формальдегида. В связи с этим предложен принципиально иной способ огнезащиты тканей путем поверхностного нанесения на полотно антипиряющих составов.

3. Теоретически и экспериментально обоснован выбор наиболее эффективных антипиренов, вводимых в состав пленочного покрытия. Разработаны рецептуры полимерных композиций на основе ПВХ для поверхностного нанесения на ткани технического назначения; получены образцы двухслойных материалов, состоящих из тканой основы и разработанных композиционных пленочных покрытий.

4. Адаптирована стандартная методика испытаний тканей специального назначения на огнестойкость применительно к двухслойным текстильным материалам с пленочным покрытием.

5. Разработана методика определения огнезащитных интумесцентных свойств двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием.

6. С использованием метода термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией, получены данные о продуктах термоллиза текстильных материалов с пленочным покрытием; с использованием метода сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, исследованы морфология и элементный состав поверхности образцов полученных двухслойных материалов.

Оценена способность ПВХ-покрытий с различными наполнителями к сдерживанию теплового потока. Показано, что наилучшими свойствами обладает ткань с ПВХ-покрытием, содержащим смесь диоксида титана и шунгита состава: 60-70 мас. ч. ПВХ + 30-40 мас. ч. ДОФ + 1 мас. ч. диоксида титана + 1 масс. ч. шунгита.

7. Проведен анализ влияния наполнителей, вводимых в полимерную ПВХ-композицию, на эффективность огнезащиты целлюлозосодержащих тканей, и дано научное обоснование механизмов антипиряющего действия выбранных добавок.

8. На основании проведенных исследований разработан интумесцентный огнезащитный состав для целлюлозосодержащих тканей технического назначения с оптимальными соотношениями компонентов: 10 мас. ч. ПВХ + 7 мас. ч. ДОФ + 2 мас. ч. шунгита, имеющий коэффициент вспучивания 96–100.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Актуальными остаются исследования в направлении развития теории и способов создания текстильных материалов с огнезащитными покрытиями на основе различных высокомолекулярных соединений и наполнителей с антипиреирующими свойствами, а также более глубокое изучение теплофизических свойств текстильных материалов, обработанных антипиренами.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПВХ – поливинилхлорид

ДОФ – диоктилфталат

ХВ – хлопковое волокно

ЛВ – льняное волокно

ПЭ – полиэфирное волокно

мет. нить – металлизированная нить

ТМ – текстильные материалы

FRI (Fire Retardant Index) – индекс огнезащиты

ИГ – индекс горючести

КИ – кислородный индекс

КЧ – коксовое число

ОП – огнезащитная пропитка

ОФЭ – олигомерный фосфатный эфир

АФМП – азотнофосфорное метилолированное производное

КОС – кремнийорганическая смола

ПВА – поливинилацетатная эмульсия

ТА – термоанализ

ДТА – дифференциально-термический анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТГ – динамическая термогравиметрия

ТМДСК – температурно-модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзенштейн, Э. М. Перспективы мирового рынка волокнистых материалов [электронный ресурс]. Вестник химической промышленности. – 2023. – № 6 (135). – URL: <http://vestkhimprom.ru/posts/perspektivy-mirovogo-rynka-voloknistykh-materialov> (дата обращения 25.01.2026).
2. Никитаева, А. Ю. Инвестиционно-технологические аспекты развития легкой промышленности / А. Ю. Никитаева, М. А. Карпова // Естественно-гуманитарные исследования. – 2024. – № 3 (53). – С. 267–272.
3. Пожары и пожарная безопасность в 2024 году. Статистика пожаров и их последствий: информационно-аналитический сборник. – Балашиха: ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2025. – 112 с.
4. Спиридонова, В. Г. Исследование пожароопасных свойств текстильных материалов из целлюлозных волокон и совершенствование методов их оценки: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.16 / Спиридонова Вероника Гербертовна. – ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России». – Иваново, 2022. – 163 с.
5. Пожарная безопасность. Энциклопедия. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2007. – 416 с.
6. ГОСТ 30402-96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость. – М.: ГУП ЦПП, 1996. – 29 с.
7. ГОСТ 11209-2014. Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2015. – 16 с.
8. Кокеткин, П. П. Промышленная технология одежды: справочник / П. П. Кокеткин, Т. Н. Кочегура, В. И. Барышникова. – М.: Легкопромбытиздат, 1988. – 640 с.
9. ГОСТ 12.1.044-2018 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Стандартинформ, 2018. – 196 с.

10. Словарь-справочник терминов и определений в области НДТ. – М.: ООО «Инэко», 2016. – 318 с.
11. Пожарная безопасность и сертификация текстильной продукции [Электронный ресурс]. Textile Space – 2016. – Vol. 3. – URL: <https://textilespace.ru/catalog/clothes/pozharnaya-bezopasnost-i-sertifikatsiya-tekstilnoi-produktsii> (дата обращения 26.01.2026).
12. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федер. закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ. – М.: Кодекс, 2021. – 144 с.
13. Пожарная безопасность: энциклопедия. 6-е изд., испр. и доп. – М.: ВНИИПО, 2019. – 603 с.
14. Перепёлкин, К. Е. Горючесть волокон и текстиля - одна из важнейших характеристик опасности / безопасности // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 22–28.
15. Микрюкова, О. Н. Разработка и исследование свойств огнезащитных текстильных материалов и пакетов спецодежды: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.01 / Микрюкова Ольга Николаевна. – ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» – М., 2018. – 176 с.
16. Эфрос, Л. С. Водородный индекс для критерия термостойких полимеров / Л. С. Эфрос, Л. Е. Утевский // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1975. – № 4. – С. 309–313.
17. Перепелкин, К. Е. Термические характеристики высокопрочных и термостойких ароматических нитей [электронный ресурс] / К. Е. Перепелкин, Е. Н. Дресвянина, Э. А. Пакшвер // Химические волокна. – 2008. – № 3. – URL: <https://khimvol.su/a2008-3-15.html> (дата обращения 29.01.2026).
18. Moos, E. K. Modified isocyanurate foams. Part 2. / K. E. Moos, D. Y. Skinner // Journal of cellular plastics. – 1977. – Vol. 13, № 4. – P. 276–280.
19. Vahabi, H. Flame retardancy index for thermoplastic composites / H. Vahabi, B. K. Kandola, M.R. Saeb // Polymers. – 2019. – 11. – 407.
20. Flame retardancy index (FRI) for polymer materials ranking / H. Vahabi [et al.] // Polymers. – 2023. – 15. – 2422.

21. Fish, R.H. Relationship of thermochemical char yield to fire retardant properties / R. H. Fish, J. A. Parker // *Applied Polymer Symposium*. – 1973. – № 22. – P. 221–223.
22. Van Krevelen, D. W. Some basic aspects of flame resistance of polymer materials // *Polymer*. – 1975. – Vol. 16, № 8. – P. 615–620.
23. Колесникова, К. М. Метод термического анализа как инструмент оценки пожарной опасности материалов // *Вестник науки*. – 2025. – Т. 4, № 7 (88). – С. 385–390.
24. Сырбу С. А., Огнезащита текстильных материалов / С. А. Сырбу, А. Х. Салихова, А. С. Федоринов. –Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2020. –75 с.
25. Перепёлкин, К. Е. Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1985. – 208 с.
26. Хакимжонов, И. Ш. Структура и функциональные свойства текстильных материалов, применяемых в специальной одежде для защиты от повышенных температур / И. Ш. Хакимжонов, С. Ш. Ташпулатов // *Universum: технические науки: электронный научный журнал*. – 2024. – № 3 (120). – URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/17138> (дата обращения: 06.02.2026).
27. Теория горения и взрыва: учебное пособие / А. И. Сечин [и др.]. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 162 с.
28. Берлин, А. А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести [электронный ресурс] // *Соросовский образовательный журнал*. 2009. — URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/259/> (дата обращения: 06.02.2026).
29. Асеева, Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
30. Крылова, Н. Н. Модификация вискозных и полиакрилонитрильных волокон с целью снижения горючести и композиционные материалы на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.16 / Крылова Наталья Николаевна. – Саратовский государственный технический университет – Саратов, 1999. – 148 с.

31. Жирикова, З.М. Огнестойкость полимерных материалов и способы ее повышения / З. М. Жирикова, В. З. Алоев, М. А. Тарчкова // Известия Кабардино-Балкарского ГАУ. – 2019. – № 3 (25). – С. 43–48.

32. Прокопчук, Н. Р. Химическая модификация пленкообразующих веществ: учебное пособие / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск: Изд-во Белгородского государственного технического университета, 2012. – 381 с.

33. Мостовой, А.С. Эпоксидные композиты с повышенными эксплуатационными характеристиками, наполненные дисперсными минеральными наполнителями / А. С. Мостовой, А. С. Нуртазина, Ю. А. Кадыкова // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80, № 3. – С. 330–335.

34. Добавки для понижения горючести полимеров / И. И. Зарипов [и др.] // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 156–161.

35. Черезова, Е. Н. Принципы защиты полимеров от старения: учебное пособие. Ч. 2. / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова – Казань: Изд-во Казанского национально-исследовательского технологического университета, 2017. – 227 с.

36. Константинова, Н.И. К вопросу об оценке эффективности огнезащиты полимерных материалов / Н. И. Константинова, Н. В. Смирнова, А.Ю. Шебеко // Пожаровзрывобезопасность. – 2018. – Т. 27, № 7 – 8. – С. 32–37.

37. Ткачук, А.И. Реакционноспособные антипирены для эпоксидных смол. Часть 1 / А. И. Ткачук, И. В. Терехов, Е. А. Афанасьева // Труды ВИАМ. – 2020. – № 3 (87). – С. 41–48.

38. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами (антимикробными и огнезащитными): учебно-производственное издание / З. Ю. Козинда [и др.] – М.: Легпромбытиздат, 1988. – 112 с.

39. Тюганова, М. А. Разработка теоретических основ огнезащиты волокнообразующих полимеров и технологии получения огнезащищенных текстильных материалов: дис. ... д-ра хим. наук 02.00.06 /Тюганова Маргарита Александровна. – Науч.-производ. об-ние «Химволокно» – Мытищи, 1988. – 307 с.

40. Снижение горючести тканей из смеси хлопчатобумажной пряжи и полиэфирного волокна / Г.И. Болодьян [и др.] // Химическая технология. – 2001. – № 8. – С. 17–20.
41. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 269 с.
42. Зубкова, Н. С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н. С. Зубкова, Ю. С. Антонов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 96–102.
43. Сравнительная характеристика эффективности фосфорсодержащих замедлителей горения для текстильных метериалов / Н. С. Зубкова [и др.] // Крупные пожары: предупреждение и тушение: Материалы 16-й научно-практической конференции. Ч. 1. – М.: Изд-во ВНИИПО, 2001. – С. 214–216.
44. Балакин, В. М. Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов / В. М. Балакин, Е. Ю. Полищук // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т. 17, № 2. – С. 43–51.
45. Микрюкова, О.Н. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру и свойства целлюлозных тканей // Концепт: научно-методический электронный журнал. – 2016. – Т. 3. – С. 71 – 75. URL: <https://e-koncept.ru/2016/56026.htm> (дата обращения: 06.02.2026).
46. Берлин, А. А. Химические основы снижения пожарной опасности материалов на основе целлюлозы / А. А. Берлин, А. Б. Сивенков, Г. Ш. Хасанова // Горение и плазмохимия. – 2021. – Т. 19, № 2. – С. 63–76.
47. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. / Под ред. Конкина А.А. – М.: Химия, 1978. – 422 с.
48. Horrocks, A. R. Enhancind Flame Retardancy by Reaction with Phosphorylated Polyols. Part 2. Cellulos Freated with Phosponium Salt Urea Condensate (Proban CC®) Flame Retardant / Horrocks A. R., Zwang Sh. // Fire Mater. – 2002. – Vol. 26. – P. 173–182.

49. Brenda, J. Thermal analyses of flame retardant fwills containing cotton, polyester and wool / J. Brenda, J. Traek, V. Beninate // *Journal of Applied Polymer Science* –1986. – Vol. 32, № 5. – P.945–956.
50. Hofmann, P. Beitrag zur Beschreibung der Reantionen von Flammschutz mittein mit Baumwolle and Polyester im Berichte der Pyrolise / P. Hofmann, F. Raschdorf // *Textilveredlung*. – 1970. – Vol. 6. – P. 486–497.
51. Walner, C. Flammability characteristics of lightweight cellulosic and polyester - cellulosic blend Fabrics / C. Walner, H. L. Needles // *Journal of Fire Sciences*. – 1985 – Vol. 6, № 6. – P. 461–471.
52. Зубкова, Н. С. Высокоэффективный отечественный замедлитель горения для придания огнезащитных свойств волокнистым текстильным материалам // *Химические волокна*. – 2000. – № 6. – С. 38–40.
53. Flame Retardant Textile Back-Coatings. Part 1: Antimony-Halogen System Interactions and the effect replacement by Phosphorus-Containing Agents / M. Y. Wang [et al.] // *Journal of Fire Science*. – 2002. – Vol. 18, № 4. – P. 265–294.
54. Vandersall, H. L. Intumescent Coating Systems. Their Development and Chemistry // *Journal of Fire and Flammability*. – 1971. – №2. – P. 97–140.
55. Wang, J. Q. A brief review on fire retardants for polymeric foams/ J. Q. Wang, W. K. Chow // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – №97. – P. 366–376.
56. Camino, C. Intumescent fireretardant systems / C. Camino, L. Costa, G. Martinasso // *Polymer Degradation Stability*. – 1989. – №23. – P. 359–376.
57. Troitzsch, J. H. Methods for the Fire Protection of Plastics and Coatings by Flame Retardant and Intumescent Systems // *Progress in Organic Coating*. – 1983. – №11. – P. 41–69.
58. Intumescent paint as fire protection coating / Olivera R. B. [et al.] // *Structures and Materials Journal*. – 2017. – Vol. 10, № 1. – P. 220–231.
59. Horrocks, A. R. Fire retardant materials /A. R. Horrocks, D. Price. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001. – 442 с.

60. Игнатенкова, Е. Б. Огнезащита кабельной продукции интумесцентными материалами на основе интеркалированного графита/Е. Б. Игнатенкова, Н. С. Чернова, О. А. Зыбина // Проблемы развития кинематографа и телевидения, сборник научных трудов Санкт-петербургского государственного университета кино и телевидения. – 2010. – № 22 – С. 202–205.

61. Огнезащитные вспучивающиеся композиции на основе интеркалированного графита / Д. Е. Завьялов [и др.] // Химическая промышленность. – 2009. – Т.86, № 8. – С. 414–417.

62. Патент 2470966 С2 Российская Федерация, МПК C09B 5/18, C09B 131/04. Способ получения виброшумопоглощающей огнезащитной композиции: / Пониматкин В. П., Чернова Н. С., Мнацаканов С. С., Зыбина О. А., Завьялов Д. Е.; заявитель и патентообладатель ООО «Фактория ЛС». – № 2011113427; заявл. 08.04.2011; опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36. – 7 с.

63. Chiang, C-L. Novel epoxy/expandable graphite halogen-free flame retardant composites-preparation, characterization, and properties / C-L. Chiang, S-W. Hsu // Journal of Polymer Research. – 2010. – №17 (3) – P. 315–323.

64. Fire protection performance of oxidized graphite modified with boric acid / M. I. Saidaminov [et al.] // Inorganic Materials. – 2012. – № 48 (3). – P. 258–262.

65. Гравит, М. В. Основные требования к огнезащитным покрытиям зданий, сооружений, наружных установок: учебное пособие/ М. В. Гравит. – СПб.: Издательство СПбПУ, 2016. – 79 с.

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

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

68. Зыбина, О. А. Технология производства огнезащитных коксообразующих полимерных композиционных материалов для защиты

различных объектов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 / Зыбина Ольга Александровна – ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» – СПб., 2019. – 288 с.

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

70. Durable flame retardant and anti-dripping of PET fabric using bio-based covalent crosslinking intumescent system of chitosan and phytic acid / F. Yinchun [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2023. – Vol. 183 – P. 107785.

71. Reactive phytate-based intumescent flame-retardant toward sustainable and durable functional coating of silk fabric / X.-W. Cheng [et al.] // Materials Today Sustainability. – 2023. – Vol. 24 – P. 100528.

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

73. Нормирование показателей пожарной опасности и допустимости применения строительных, текстильных и кожевенных материалов / В. В. Шумилин [и др.] // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2016. – № 4 (21). – С. 17–21.

74. Проблемные вопросы нормирования показателей пожарной опасности текстильных материалов / А. Х. Салихова [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. – 2024. – № 3 (52). – С. 62–70.

75. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. – М.: Издательство стандартов, 1976. – 14 с.

76. 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. URL: <http://pab.edufire37.ru/>

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

78. 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 09.02.2026).

79. 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 09.02.2026).

80. 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.

81. ГОСТ Р ИСО 9151-2007 ССБТ «Одежда специальная для защиты от тепла и пламени. Метод определения теплопередачи при воздействии пламени». – М.: Стандартинформ, 2007. – 16 с.

82. ГОСТ ИСО 15025-2019 ССБТ «Одежда специальная для защиты от тепла и пламени. Метод испытаний на ограниченное распространение пламени». – М.: Стандартинформ, 2019 – 25 с.

83. 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.: Стандартинформ, 2020. – 30 с.

84. Обоснование актуальных подходов к оценке пожароопасных свойств текстильных материалов и способов огнезащиты тканей различного функционального назначения / В. Г. Спиридонова [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. – 2023. – № 2 (47). – С. 126–133.

85. Способы и средства огнезащиты текстильных материалов: Руководство МЧС России. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2004. – 48 с.

86. Еналеев, Р. Ш. Пожарная опасность загорания текстильных материалов / Р. Ш. Еналеев, И. В. Красина, Р. Н. Сабирзянова // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-1. С. 18–22.

87. Константинова, Н. И. Огнезащита текстильных материалов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.26.03 / Константинова Наталия Ивановна. – ФГБУ ВНИИПО МЧС России. – М., 2004. – 277 с.

88. Анализ методов испытаний по определению классификационных показателей пожарной опасности текстильных материалов и проблемные вопросы их применения / В. Г. Спиридонова [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. – 2025. – № 1 (25). – С. 109–123.

89. Шорахмедова, М. Х. Выбор критериев и методы оценки формоустойчивости деталей одежды из натуральных волокон / М. Х. Шорахмедова, М. К. Расулова, С. Ш. Ташпулатов // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2024. – 2 (119). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16895> (дата обращения: 10.02.2026).

90. Технологический регламент производства Пироватекса ЦП [электронный ресурс]. – URL: <https://studopedia.org/13-32946.html> (дата обращения: 10.02.2026).

91. Бобович, Б. Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение): учеб. пособие для студ. вузов / Б. Б. Бобович. – М.: Форум: ИНФРА-М, 2017. – 400 с.
92. ГОСТ Р 50810-95 «Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация». – М.: Издательство стандартов, 1995. – 12 с.
93. ГОСТ Р 53294-2009 Материалы текстильные. Постельные принадлежности. Мягкие элементы мебели. Шторы. Занавеси. Методы испытаний на воспламеняемость. – М.: Стандартиформ, – 2009. – 13 с.
94. ГОСТ 15898-70 Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 4 с.
95. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа. – М.: Стандартиформ, 2019. – 23 с.
96. Ивлев, В. И. Термический анализ. Ч.1: Методы термического анализа / В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В. А. Юдин. – Саранск: изд-во Мордовского университета, 2017. – 44 с.
97. Ситникова, В. Е. Методы термического анализа: практикум / В. Е. Ситникова, А. А. Пономарева, М. В. Успенская. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 152 с.
98. Хайруллина, З. З. Метод термического анализа: методические указания к лабораторной работе / З. З. Хайруллина. – Казань: Казан. нац. иссл. технол. ун-т, 2020. – 26 с.
99. Логвиненко, В. А. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии / В. А. Логвиненко, Ф. Паулик, И. Паулик. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1989. – 222 с.
100. Спивак, Л. В. Дифференциальная сканирующая калориметрия: новые экспериментальные возможности / Л. В. Спивак, Ю. Н. Симонов, М.А. Дышлюк // Вестник Пермского университета. Физика. – 2019. – № 3. – С. 52–57.

101. Калпина, Н. Ю. Защита от теплого излучения: Метод. указ. к лаб. раб. по курсу «Безопасность жизнедеятельности» / Н. Ю. Калпина – Иваново: Изд-во ИГЭУ, 2009. – 13 с.

102. ГОСТ ISO 14184-1-2014 Материалы текстильные. Определение содержания формальдегида. Часть 1. Свободный и гидролизovaný формальдегид (метод водной экстракции). – М.: Стандартиформ. – 2009. – 12 с.

103. Халиков, И. С. Дериватирующие агенты для фотометрического определения формальдегида в объектах окружающей среды // Экологическая химия. – 2022. – № 31(5). – С. 258–275.

104. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов: учеб. пособие для вузов / Т. С. Новорадовская [и др.]; под общ. ред. Г. Е. Кричевского. – М., 1995. – 400 с.

105. Принципиальная схема фотоэлектрического компенсационного колориметра типа ФЭК-М [электронный ресурс]. – URL: [https://megabook.ru/media/Колориметр%20\(химический%2C%20фотоэлектрический%2C%20схема\)](https://megabook.ru/media/Колориметр%20(химический%2C%20фотоэлектрический%2C%20схема)) (дата обращения 10.02.26).

106. Устройство и преимущество сканирующего электронного микроскопа // Развитие науки [электронный ресурс]. – URL: <https://v-nauke.ru/?p=16862> (дата обращения 10.02.26).

107. Что такое сканирующий электронный микроскоп? // Tescan performance in nanospace [электронный ресурс]. – URL: <https://tescan.ru/primenenie/akademiya-tescan/korotko-o-sem/> (дата обращения 10.02.26).

108. Быков, Ю. А. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Аппаратура, принцип работы, применение: учеб. пособие по курсу «Современные методы исследования структуры материала» / Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин; под ред. Ю.А. Быкова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 44 с.

109. Болодьян, Г. И. Комплексный подход к созданию пожаробезопасных текстильных материалов и изделий: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Болодьян

Галина Ивановна. – Всерос. науч.-исслед. ин-т противопожар. обороны МВД России. – М., 2003. – 166 с.

110. Пекофлам HFC [электронный ресурс]. URL: <https://coatings.specialchem.com/product/a-archroma-pekoflam-hfc> (дата обращения 12.02.2026).

111. Мельников, Б. И. Отделка хлопчатобумажных тканей. В 2ч. Физико-химические основы процессов отделочного производства / Б. И. Мельников, Т. Д. Захаров, М.И. Кирилова, Учеб. пособие для вузов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.

112. Сырбу, С.А. Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов декоративного назначения / С. А. Сырбу, А. Х. Салихова, А. С. Федоринов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2018 – № 3 (375). – С. 114–117.

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

114. 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.

115. Разработка огнезащитных композиций для обивочных мебельных тканей / О. Г. Циркина [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2024. – № 1 (409). – С. 122–130.

116. Проблемные вопросы придания текстильным материалам специальных защитных свойств / С. А. Сырбу [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. – 2023. – № 2 (47). – С.134–141.

117. Исследование воспламеняемости текстильных материалов / В. И. Бешапошникова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013. – № 5 (347). – С. 11–13.

118. Разработка огнезащитных композиций для тканей декоративного и

специального назначения и исследование их пожароопасных свойств / Сырбу С. А. [и др.] // Технологии техносферной безопасности. – 2024. – Вып. 3 (105). – С. 115–129.

119. Nathaniel, E. Radiant Heat Transfer in Fibrous Thermal Insulation / E. Nathaniel, J. R. Hager, R. C. Steere // Journal of Applied Physics. – 1967. – V. 38, № 12. – P. 4663–4668.

120. Lee, S.C. Heat Transfer in Fibrous Insulations: Comparison of Theory and Experiment / S. C. Lee, G. R. Cunnington // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. – 1998. – V. 12, № 3. – P. 297–303.

121. Molders, N. Inventory of the Thermo-Physiological Behavior of Fabrics. – A Review // Journal of Textile Science and Technology. – 2023. – № 9. – P. 127–150.

122. Matusiak, M. Investigation of the Thermal Insulation Properties of Multilayer Textiles // Fibres and Textiles in Eastern Europe. – 2006. – V. 14, № 5 (59). – P. 98–102.

123. Fu, M. Institute Quantitative assessment of the relationship between radiant heat exposure and protective performance of multilayer thermalprotective clothing during dry and wet conditions / M. Fu, W. G. Weng, H. Y. Yuan // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – V. 276. – P. 383–392.

124. Лабинский, А.Ю. Особенности учёта лучистого теплообмена в пожарном деле // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. – 2020. – № 4. – С. 51–55.

125. Ахмедов, А. Б. Ослабление лучистого теплового потока противопожарной преградой «СОГДА» / А. Б. Ахмедов, В. Ю. Шимко, С. В. Пузач // Пожаровызрывобезопасность. – 2018. – Т. 27. – № 4. – С. 58–66.

126. Development of Infrared Reflective Textiles and Simulation of Their Effect in Cold-Protection Garments / I. Cherunova [et al.] // Applied Sciences. – 2023. – 13. – 4043.

127. Шустов, Ю. С. Исследование свойств текстильных материалов для защиты от термического воздействия электрической дуги / Ю. С. Шустов, Ж. С.

Пушкина // Промышленные процессы и технологии. – 2023. – Т. 3. – № 2 (9). – С.43–50.

128. Оценка возможности использования «Измерителя теплопроводности ИПТ-МГ4-250» для определения теплофизических характеристик тканых материалов / А.А. Краснов [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2024. – № 6 (414). – С. 159–163.

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

130. Справочник по теории вероятностей и математической статистике / В. С. Корольок [и др.]; 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985. – 640 с.

131. Кирюхин, С. М. Текстильное материаловедение / С. М. Кирюхин, Ю. С. Шустов. – М.: КолосС, 2011. – 360 с.

132. Бессонова, Н. Г. Теплофизические свойства материалов для изделий лёгкой промышленности: монография / Н. Г. Бессонова, А. П. Жихарев. – М.: ИИЦ МГУДТ, 2007. – 118 с.

133. Шарпар, Н. М. Экспериментальное исследование теплопроводности текстильных материалов, входящих в состав одежды силовых структур и специальных ведомств [электронный ресурс] / Н. М. Шарпар, Л. И. Жмакин, К. А. Маркова // Научный журнал «Костюмология». 2020. № 4 URL: <https://kostumologiya.ru> (дата обращения 10.02.26).

134. Параманчук, В. В. Теплофизические свойства многослойных теплоизоляционных материалов / В. В. Параманчук, В. И. Олышанский // Вестник Витебского гос. технол. ун-та. – 2017. – № 27. – С.87–93.

135. Bhattacharjee, D. Heat transfer through woven textiles / D. Bhattacharjee, V. K. Kothari // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2009. – № 52. – P. 2155–2160.

136. Вьюшин, В. Д. Теплофизические свойства тканей / В. Д. Вьюшин, М. Н. Герасимов, В. А. Гусев // Тепломассообмен в промышленных установках. – Иваново: Изд-во ИГЭУ, 1972. – Т.1 – С.33–37.

137. Экспериментальное исследование теплопроводности тканей, используемых для рабочей одежды / Л. И. Жмакин [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009. – № 2 (315). – С.16–18.

138. Разработка методики определения теплофизических свойств текстильных материалов и пакетов одежды /Бесшапошникова В. И. [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2012. – №6 (342). – С.29–32.

139. Жмакин, Л. И. Исследование теплопроводности текстильных материалов для формы пожарных / Л. И. Жмакин, И. В. Козырев, К. А. Кирокосян // Химия волокон. – 2006. – Т.38. – № 2. – С. 118–120.

140. Жмакин, Л. И. Модифицированный нестационарный метод измерения теплопроводности / Л. И. Жмакин, Н. М. Шарпар // Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности: сб-к научных трудов международного научно-технического симпозиума, посвященного 120-летию со дня рождения П. Г. Романкова. Т. 2. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина». – 2024. – С.142–145.

141. Отделка хлопчатобумажных тканей: справочник / Под. ред. Б. Н. Мельникова. – Иваново: Изд-во Талка, 2003. – 484 с.

142. Одинцова, О.И. Текстильные вспомогательные вещества в процессах заключительной отделки тканей: учеб. пособие / О. И. Одинцова, О. В. Козлова, М. А. Вельбой; М-во образования и науки Рос. Федерации, Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2014. – 205 с.

143. Международный экологический стандарт Эко-Текс 100 (Oeko-Tex® Standard 100) [электронный ресурс]. – URL: <https://www.oeko-tex.com/en/our-standards/oeko-tex-standard-100> (дата обращения 12.02.26).

144. Спиридонова, В. Г. Разработка огнезащитной полимерной композиции

для тканей специального назначения / В. Г. Спиридонова, О. Г. Циркина // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение –2023): сб. мат. I Всероссийской конференции с международным участием. – Казань: КНИТУ. – 2023. – С.221–226.

145. Спиридонова, В. Г. Защитные вспучивающиеся составы для тканей технического назначения / В. Г. Спиридонова, О. Г. Циркина // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: сборник материалов X Всероссийской научно-практической конференции. – Иваново: ИПСА ГПС МЧС России, 20 апреля 2023 г. – С. 483–487.

146. Бондарчук, М. М. Подходы к классификации технического текстиля // Современные проблемы науки и образования. – 2015 – № 11 (41). – С. 95–99.

147. Технические ткани: виды и назначение [электронный ресурс]. – URL: <https://fabrikant-textile.ru/articles/tekhnicheskie-tkani-nbsp-vidy-nbsp-i-naznachenie/> (дата обращения 22.02.2026).

148. Виды технических тканей [электронный ресурс]. – URL: <https://evatex37.ru/articles/chto-takoe-tehnicheskie-tkani-sostav-vidy-svoystva> (дата обращения 12.02.2026).

149. Фомина, О. А. Оценка пожароопасности поливинилхлоридных пленок, содержащих новый антипирен // Вестник науки и творчества. – 2016. – № 2 (2). – С. 117–123.

150. Khalturinskij, N. A. Polymer Combustion / N. A. Khalturinskij, A. A. Berlin // Degradation and Stabilization of Polymers. – N. Y. Elsevier. – 1989. – P. 145–294.

151. Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ плас-
пластиков / Н. А. Халтуринский [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2009 – № 11 (1). С. 23–27.

152. Zaikov, G. E. Low Flammability Polymeric Materials / G. E. Zaikov // Polymer News. – 2005. – Vol.30, № 7. – P. 216.

153. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ в примерах практического применения / М. М. Криштал [и др.]. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

154. Комисов, А. А. Методика качественного и количественного картирования макроэлементного состава биологических тканей: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.01.02; 03.01.08 / Комисов Александр Алексеевич. – МГУ. – М., 2019. – 111 с.
155. Волочко, А. Т. Шунгитовый минерал и области его применения / А. Т. Волочко, Л. М. Лыньков, Е. А. Криштопова // Инженер–механик. – 2009. – № 3. – С. 38–45.
156. Гроссман, Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Ф. Гроссман. – Изд-во: Научные основы и технологии, 2009. – 550 с.
157. Гузеев, В. В. Структура и свойства наполненного поливинилхлорида (ПВХ) / В. В. Гузеев. – Изд-во: Научные основы и технологии, 2012. – 284 с.
158. Кононов, Г. Н. Химия древесины и её основных компонентов / Г. Н. Кононов. – Учебное пособие для студ. вузов, обучающихся по спец. 260300 и 260200. – 2-е изд., испр. и доп. – М: МГУЛ, 2002. – 260 с.
159. Разработка полимерных композиций для снижения горючести тканей технического назначения / Циркина О. Г. [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2024. – № 4 (412). – С. 136–146.
160. Кушнир, Г. И. Технология текстильных материалов / Г. И. Кушнир. – СПб.: Профессия, 2019. – 288 с.
161. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: Учеб. для вузов / В.И. Азаров. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628с.
162. Большая Российская энциклопедия. Деструкция полимеров. [электронный ресурс] – URL: <https://bigenc.ru/c/destruktsiia-polimerov-73c6db> (дата обращения 12.02.2026).
163. Babojonova, G. Production of anionite by modification of polyvinyl chloride in the presence of urea [электронный ресурс] // Интернет-журнал UNIVERSUM: Химия и биология. – 2024. – №2. – С.50 – 54. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/production-of-anionite-by-modification-of-polyvinyl-chloride-in-the-presence-of-urea> (дата обращения 12.02.2026).

164. Ключникова, Н. В. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала [электронный ресурс] / Н. В. Ключникова [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – №2. – С. 96–102. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-shungita-na-ekspluatatsionnye-svoystva-polimernogo-kompozitsionnogo-materiala/viewer> (дата обращения 12.02.2026).

165. Yu, J. Thermal degradation of PVC: A review [электронный ресурс] / J. Yu [et al.] – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26687228/2016>. Aug 25;16(17):5840 (дата обращения 12.02.2026).

166. Migration Mechanism of Chlorine during Hydrothermal Treatment of Rigid PVC Plastics [электронный ресурс] / L. Zhang [et. al.] — 2023 August 25; 16 (17):5840. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37687533/> (дата обращения 12.02.2026).

167. Ling, M. Hydrothermal treatment of polyvinyl chloride: Reactors, dechlorination chemistry, application, and challenges [Electronic resource] / M. Ling [et al.] – URL: <https://colab.ws/articles/10.1016%2Fj.chemosphere.2022.137718> (дата обращения: 12.02.2026).

168. Громов, Н.В. Каталитические методы переработки целлюлозы в водной среде в ценные химические вещества: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Громов Николай Владимирович – ФГБУН «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». – Новосибирск, 2016. – 23 с.

169. Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Егорова Е.Ю. Термогравиметрический метод анализа силикатных материалов [электронный ресурс]. – URL: m.eruditor.one>file/4124826/ (дата обращения 12.02.2026).

170. Влияние наполнителей ПВХ-покрытия целлюлозосодержащих текстильных материалов на эффективность их огнезащиты / Сырбу С. А. [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2025. – № 2 (416). – С. 181–195.

171. Павлович, А. В., Дринберг А.С., Машляковский Л.Н. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия /А. В. Павлович, А. С. Дринберг, Л. Н. Машляковский. – М.: ЛКМ-пресс, 2018. – 488 с.

172. Крутолапов, А. С. Анализ отечественных патентов на изобретения

(1994 – 2016) в области создания огнезащитных покрытий /А. С. Крутолапов, Е. Г. Коробейникова // Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России. – 2018. – № 3. – С. 31–38.

173. Защита целлюлозных материалов от воздействия высоких температур и открытого пламени / Ульева С. Н. [и др.] // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2024. – № 2 (410). – С. 207–212.

174. Патент 2303528 С1 Российская Федерация, МПК В32В 3/10, А62В 17/00, Способ получения многослойного огнестойкого текстильного материала / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Никитаев С.П., Шаталов Э.В., Алимов О.Н.; заявитель и патентообладатель ООО НПО «Конверсипол». – № 2005138003/12; заявл. 06.12.2005; опубл. 27.07.2007. Бюл. 21. – 5 с.

175. Патент 2784812 С1 Российская Федерация, МПК D06N 3/06, D08K 5/10, C08K 13/00, C08L 27/06. Защитный состав для тканей технического назначения / Циркина О.Г., Спиридонова В.Г., Салихова А.Х., Ульева С.Н.; заявитель и патентообладатель Министерство Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий. – № 2021127367; заявл. 17.09.2021; опубл. 29.11.2022. Бюл. № 34. – 8 с.

176. Патент 2836432 С1 Российская Федерация, МПК D06N 3/06, C09K 21/14. Интумесцентный огнезащитный состав для тканей из целлюлозных волокон: / Малый И.А., Шарабанова И.Ю., Циркина О.Г., Кузьмина Н.Н., Сырбу С.А., Спиридонова В.Г., Салихова А.Х., Чудакова А.Ф.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России». – № 2024108869; заявл. 02.04.2024; опубл. 14.03.2025. Бюл. № 8. – 8 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ ХЛОПКОПОЛИЭФИРНОГО ГОБЕЛЕНА
ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ПРЕПАРАТОВ ОФЭ И
АФМП С ДОБАВКАМИ

Характеристики образцов хлопкополиэфирного гобелена после обработки композициями на основе препаратов ОФЭ и АФМП с добавками представлены в таблицах П 1.1 и П 1.2

Таблица П 1.1 - Характеристики образцов хлопкополиэфирного гобелена после обработки композициями на основе препарата ОФЭ с добавками

№ образ-ца	Состав огнезащитной композиции	Начальная поверх-ностная плотность ткани, г/м ²	Поверхностная плотность ткани после обработки, г/м ²	Абсолютный привес, г	Привес, г/г	Привес, %
1	ОФЭ + КОС (образец ткани вырезан по основе)	322,00	323,00	3,76	1,37	26,74
2	ОФЭ + КОС (образец ткани вырезан по основе)		323,00	3,76	1,37	26,74
3	ОФЭ + Ковелос (образец ткани вырезан по основе)		328,00	1,54	1,15	12,71
4	ОФЭ + Ковелос (образец ткани вырезан по утку)		328,00	1,54	1,15	12,71
5	ОФЭ (образец ткани вырезан по основе)		342,00	1	1,09	8,20
6	ОФЭ (образец ткани вырезан по утку)		342,00	1	1,09	8,20

Таблица П 1.2 - Характеристики образцов хлопкового гобелена после обработки композициями на основе препарата АФМП с добавками

№ образ-ца	Состав огнезащитной композиции	Поверх-ностная плотность ткани, г/м ²	Поверхностная плотность ткани после обработки,	Абсолют-ный привес, г	Привес, г/г	Привес, %
1	АФМП + КОС (образец ткани вырезан по основе)	278	316,00	6,66	1,63	38,72
2	АФМП + КОС (образец ткани вырезан по утку)		316,00	6,66	1,63	38,72
3	АФМП + Ковелос (образец ткани вырезан по основе)		342,00	6,02	1,50	33,41
4	АФМП + Ковелос (образец ткани вырезан по утку)		342,00	6,02	1,50	33,41
5	АФМП (образец ткани вырезан по основе)		350,00	7,56	1,67	40,17
6	АФМП (образец ткани вырезан по утку)		350,00	7,56	1,67	40,17

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

«Интумесцентный огнезащитный состав для тканей из целлюлозных волокон»
Свидетельство о государственной регистрации
патента на изобретение №2836432

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2836432

**Интумесцентный огнезащитный состав для тканей из
целлюлозных волокон**

Патентообладатель: *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" (Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России) (RU)*

Авторы: *Малый Игорь Александрович (RU), Шарабанова Ирина Юрьевна (RU), Циркина Ольга Германовна (RU), Кузьмина Нина Николаевна (RU), Сырбу Светлана Александровна (RU), Спиридонова Вероника Гербертовна (RU), Салихова Аниса Хамидовна (RU), Чудакова Анастасия Федоровна (RU)*

Заявка № 2024108869

Приоритет изобретения 02 апреля 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 14 марта 2025 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 02 апреля 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

АКТ

**ИСПЫТАНИЙ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ТКАНИ «БРЕЗЕНТ» АРТ.11292
С ИНТУМЕСЦЕНТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
(ООО «ИВАНОВСКИЙ МЕЛАНЖЕВЫЙ КОМБИНАТ»)**

АКТ**испытаний огнезащитных свойств ткани «брезент» арт.11292
с интумесцентным покрытием на основе поливинилхлорида,
разработанного коллективом авторов Ивановской пожарно-
спасательной академии ГПС МЧС России
(ИПСА ГПС МЧС России)**

«04» марта 2026 года на предприятии ООО «Ивановский Меланжевый комбинат» проведены испытания огнезащитных свойств двухслойного материала, состоящего из хлопкольняной ткани «брезент» арт.11292 с поверхностной плотностью 580 г/м² (35ХВ+65ЛНВ) с интумесцентным покрытием на основе поливинилхлорида, разработанного на кафедре пожарной безопасности объектов защиты (в составе УНК «Государственный надзор») Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России.

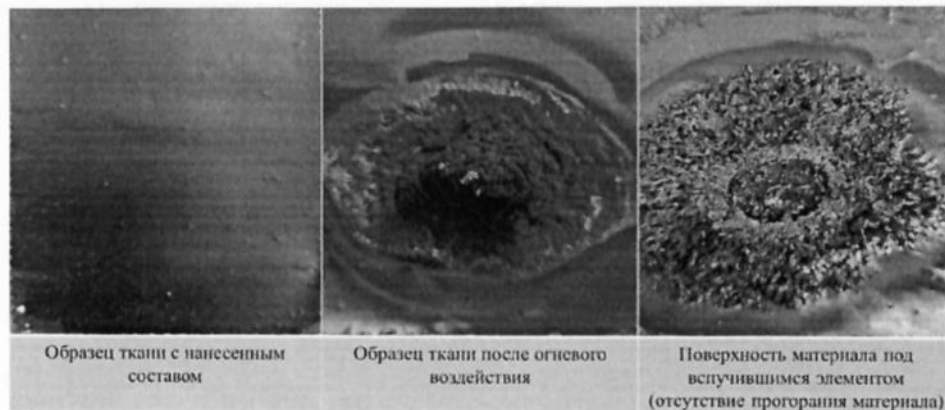
Испытания нового двухслойного материала, представляющего собой тканую основу с нанесенной ПВХ-композицией с частицами шунгита, проводили в химической лаборатории.

Порядок испытаний.

Для проведения испытаний брали 5 образцов материала размером 50х200 мм. Пробы выдерживали в стандартных атмосферных условиях в течение 24 часов. Для испытаний использовали спиртовку, высота пламени которой составляла 40-50 мм. Пробу вводили в пламя спиртовки по центру, одновременно включая секундомер.

После 42 секунд огневого воздействия происходило вспучивание поливинилхлоридной пленки с наполнителем и самозатухание пламени. Текстильная основа материала не прогорала. Коэффициент вспучивания ПВХ-покрытия с шунгитом составил 100.

На рисунке в качестве примера приведен вид образца хлопкольняного «брезента» арт.11292 с ПВХ-покрытием, содержащим шунгит, до и после огневого воздействия.



6

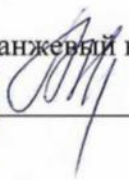
Закключение: испытанные образцы двухслойного материала, представляющего собой полимерную ПВХ-композицию с шунгитом в качестве наполнителя, нанесенную на хлопковую ткань «брезент» арт.11292 обладают огнезащитными интумесцентными свойствами.

От ИПСА ГПС МЧС России:

Соискатель  Колесникова Н.Н.

Профессор, д.т.н.  Циркина О.Г.

От ООО «Ивановский Меланжевый комбинат»:

Генеральный директор  Торопов В.В.



ПРИЛОЖЕНИЕ 4

АКТ
ИСПЫТАНИЙ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
ТКАНИ «БРЕЗЕНТ» АРТ.11292
С ОГНЕЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
(ООО «ХИМТЕХНИК»)

АКТ

**испытаний интумесцентных свойств ткани «брезент» арт.11292
с огнезащитными покрытиями на основе поливинилхлорида,
разработанных коллективом авторов
Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России
(ИПСА ГПС МЧС России)**

«26» марта 2026 года на базе ООО «ХимТехник» проведены испытания интумесцентных свойств двухслойного материала, состоящего из хлопкольняной ткани «брезент» арт.11292 с поверхностной плотностью 580 г/м² (35ХВ+65ЛНВ) с огнезащитным покрытием на основе поливинилхлорида, разработанного на кафедре пожарной безопасности объектов защиты (в составе УНК «Государственный надзор») Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России.

Испытания двух видов полученного двухслойного материала, представляющего собой тканую основу с нанесенной ПВХ-композицией с частицами шунгита, проводили в лаборатории ООО «ХимТехник». Материал первого вида был покрыт ПВХ-пленкой состава: 10 мас. ч. ПВХ эмульсионного, 7 мас. ч. диоктилфталата, 1 мас. ч. шунгита. Материал второго вида был покрыт ПВХ-пленкой состава: 10 мас. ч. ПВХ эмульсионного, 7 мас. ч. диоктилфталата, 2 мас. ч. шунгита.

Порядок испытаний.

Для проведения испытаний брали по 6 образцов каждого вида материала размером 50х200 мм (3 образца, изготовленных в направлении текстильной основы материала, 3 - в направлении утка). Образцы выдерживали в стандартных атмосферных условиях в течение 24 часов. С помощью штангенциркуля определяли толщину нанесенного покрытия. Для испытаний использовали спиртовку, высота пламени которой составляла 40-50 мм. Испытания двухслойного материала проводили по центру со стороны полимерного покрытия, располагая образец перпендикулярно пламени.

После огневого воздействия происходило вспучивание поливинилхлоридной пленки с наполнителем и самозатухание пламени. Высоту вспученного слоя определяли с помощью штангенциркуля.

Текстильная основа материала не прогорала. Коэффициент вспучивания ПВХ-пленки, содержащей шунгит, определяли по формуле: $K_{\text{вс.}} = \frac{h}{h_0}$,

где h – высота вспученного слоя, h_0 – высота исходного покрытия.

Среднее значение коэффициента вспучивания первого вида материала по результатам испытаний 6-ти образцов составило 70, второго вида материала - 100.

Заключение: испытанные образцы двухслойного материала, представляющего собой полимерную ПВХ-композицию с шунгитом в качестве наполнителя, нанесенную на хлопкольняную ткань «брезент» арт.11292, обладают огнезащитными интумесцентными свойствами.

От ИПСА ГПС МЧС России:

Соискатель  Колесникова Н.Н.

Профессор, д.т.н.  Циркина О.Г.

От ООО «ХимТехник»

начальник лаборатории,
к.т.н. по специальности 05.19.02

 Сидоренкова Елена Павловна

153040, г. Иваново, пр. Строителей, 94
т/ф: 8(4932)32-75-58, +7910684724
e-mail: svet-prom@mail.ru
www.himtechnik.ru



ПРИЛОЖЕНИЕ 5

**АКТ
ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС
ИВАНОВСКОЙ ПОЖАРНО-СПАСАТЕЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
ГПС МЧС РОССИИ**

УТВЕРЖДАЮ

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



И.Ю. Шарабанова

«10» сентября 2026 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Колесниковой Нины Николаевны

«Разработка научного подхода к созданию полимерных композиций для снижения
горючести целлюлозосодержащих материалов» 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»), полковника внутренней службы, канд. техн. наук, доцента Комелькова В.А. составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Колесниковой Нины Николаевны, а именно экспериментально полученные данные по пожароопасным свойствам текстильных материалов из целлюлозосодержащих волокон в условиях пламенного горения и термического нагрева и способы придания им пониженной горючести, используются при организации и проведении учебных занятий по темам:

т. 2.5. «Особенности пожарной опасности общественных зданий» и т. 3.2. «Обеспечение пожарной безопасности производственного объекта» дисциплины «Обеспечение пожарной безопасности объектов защиты при их эксплуатации» (направление подготовки 20.04.01 «Техносферная безопасность» профиль «Пожарная безопасность»);

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. 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. Барина

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



В.А. Комельков