

**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»**

С. А. СЫРБУ

А. Х. САЛИХОВА

А. С. ФЕДОРИНОВ

ОГНЕЗАЩИТА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МОНОГРАФИЯ

Иваново 2020

УДК 614.842
ББК 37.23
С 95

Рецензент:

Старший научный сотрудник, канд. техн. наук, доцент В. В. Новиков
(ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»)

Сырбу, С. А.

Огнезащита текстильных материалов: монография /
С 95 С. А. Сырбу, А. Х. Салихова, А. С. Федоринов. – Иваново: ФГБОУ ВО
Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2020.
– 75 с. – ISBN 978-5-907353-03-9

Целью работы являлось создание научного труда, направленного на глубокое и полное раскрытие научной темы огнезащиты текстильных материалов; изучение и обобщение существующих по данной теме литературных источников; изложение результатов научных исследований научно-педагогического состава УНК «Государственный надзор» в области разработки огнезащитных составов для тканей различного назначения.

Основная часть монографии посвящена изложению результатов научно-исследовательской работы, посвященной разработке огнезащитных композиций для хлопчатобумажных тканей специального назначения на основе коммерческих препаратов Пробан СС, Афламмит, Пироватекс, и исследованию пожароопасных свойств обработанных тканей. В научном труде подробно описаны процесс создания рецептуры составов, методики обработки тканей составами и результаты испытаний.

Монография предназначена для профессорско-преподавательского состава вузов МЧС России, для сотрудников подразделений МЧС России, для обучающихся в учреждениях высшего образования МЧС России.

УДК 614.842
ББК 37.23

ISBN 978-5-907353-03-9

© ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная
академия ГПС МЧС России, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОГНЕЗАЩИТА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ	6
1.1. Закономерности процесса горения текстильных волокон	6
1.2. Механизмы защитного действия антипиренов	7
1.3. Классификация антипиренов и факторы, которые необходимо учитывать при их подборе	11
1.4. Способы нанесения антипиреирующих составов.....	13
1.5. Возможности использования неорганических соединений в качестве антипиреирующих агентов	16
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО РАЗРАБОТКЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ ДЛЯ ПОШИВА СПЕЦОДЕЖДЫ	23
2.1. Огнезащитные композиции на основе коммерческого препарата Афламмит.....	24
2.1.1. Возможности использования уротропина, карбамола и гликазина в качестве сшивающих агентов для препарата Афламмит	24
2.1.2. Возможности использования метилдиизоцианата в качестве сшивающего агента для препарата Афламмит	29
2.1.3. Возможности использования 1,4-дибромбутана в качестве сшивающего агента для препарата Афламмит SAP	31
2.2. Использование модификаций диоксида кремния для огнезащиты хлопчатобумажных тканей.....	40
2.3. Использование препаратов Пироватекс и Пекофлам для огнезащитной обработки тканей специального назначения.....	54
ГЛАВА 3. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ	64
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	71
ПРИЛОЖЕНИЕ	73

ВВЕДЕНИЕ

Несколько последних десятилетий характеризуются существенными изменениями в структуре текстильного сырья для хлопчатобумажной промышленности, что обусловлено увеличением использования химических волокон в общем производстве текстильного сырья.

В общем объеме производства тканей на хлопчатобумажные приходится около 60 %. Изготавливается более 1000 артикулов тканей, различных как по структуре, виду волокон, отделке, так и по назначению.

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам создания текстильных материалов, обладающих комплексом заданных свойств, которые необходимы для использования как в быту, так и в специальных отраслях.

Хлопчатобумажная ткань – одна из наиболее распространенных в мире тканей. Хлопчатобумажные ткани характеризуются хорошей износоустойчивостью, значительной прочностью, достаточной устойчивостью к многократным растяжениям и изгибам, хорошей гигроскопичностью, красивым внешним видом. Изделия из хлопчатобумажных тканей быстро намокают и высыхают, хорошо стираются и гладятся при высоких температурах. Широко применяются для пошива постельного белья, полотенец, одежды, а также спецодежды.

Основная функция спецодежды – это защита человека от вредного влияния различных внешних факторов. Спектр этих факторов для разных профессий различен. Не нужно объяснять, что для токаря эти факторы – металлическая стружка, для вальщика леса – опилки, визг пилы, лесные насекомые и цепи моторных пил.

Специальная одежда должна отличаться высоким качеством в течение всего срока службы, прочной окраской, низкими показателями усадки, различными видами пропиток и дополнительными отделками, осуществляющими защиту от температурных, общепроизводственных и специальных рисков. Кратко требования к специальной одежде можно сформулировать следующим образом: защита, функциональность, эргономичность [7].

Особое внимание необходимо обратить на одежду для защиты от повышенных температур – специальную одежду, позволяющую защитить работника от воздействия высоких температур, открытого пламени, брызг и искр расплавленного металла, контактного и конвекционного тепла.

Существенным недостатком большинства промышленно выпускаемых текстильных материалов является их легкая воспламеняемость и горючесть.

Под огнезащитной отделкой понимают обработку хлопчатобумажных тканей растворами различных антипиренов, которые препятствуют распространению пламени при зажигании ткани.

Все способы защиты от воздействия огня на хлопчатобумажные ткани основаны на следующих принципах:

- нанесение на ткань веществ, которые при температуре горения разлагаются с выделением негорючих газов;

- образование на ткани негорючей пленки, защищающей волокно при горении от контакта с воздухом;

- химическое преобразование функциональных групп волокна и повышение устойчивости макромолекулярных цепей к термическому расщеплению.

Наиболее простой способ придания текстильным материалам огнезащитных свойств включает обработку их различными растворимыми в воде неорганическими соединениями на основе фосфатов, сульфатов, хлоридов, бромидов и карбонатов аммония, а также различных смесей буры и борной кислоты. Огнезащитные свойства исчезают после первой стирки и восстанавливаются путем повторной обработки тканей раствором [1,2].

ГЛАВА 1. ОГНЕЗАЩИТА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1. Закономерности процесса горения текстильных волокон

Хлопковое волокно является одним из самых распространенных природных волокон и относится к легковоспламеняющимся материалам, поэтому придание ему огнестойкости имеет большое значение.

Из всего сказанного выше следует, что проблема создания новых веществ и композиций, снижающих горючесть материалов и обладающих малой токсичностью и низкой дымообразующей способностью, остается крайне актуальной, причем требования к замедлителям горения ужесточаются. Проблема создания огнезащищенных текстильных материалов может решаться двумя путями:

- получение новых типов химических волокон, не поддерживающих горения на воздухе, в частности термостойких волокон,
- придание огнезащитных свойств известным многотоннажным типам природных и химических волокон.

Основой процесса горения является химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением теплоты и света.

Для возникновения горения требуется наличие трех факторов: горючего вещества, окислителя (обычно кислород воздуха) и источника загорания (импульса). Окислителем может быть не только кислород, но и галогены (хлор, фтор, бром, йод), оксиды азота и т.д.

В начальной стадии процесса горения целлюлозных материалов протекает интенсивное термическое разложение, сопровождающееся образованием большого количества твердых, жидких и газообразных продуктов.

Процесс горения можно разделить:

- на процессы, протекающие при термическом разложении целлюлозы, т.е. дегидратация, деполимеризация и собственно деструкция, сопровождающаяся выделением низкомолекулярных соединений;
- на процессы, обуславливаемые окислением продуктов термического разложения.

Частичная дегидратация целлюлозы начинается при температуре 190°C и сопровождается отщеплением воды от гидроксильных групп у углеродных атомов элементарного звена [5].

При повышении температуры до 250°C начинается деполимеризация целлюлозы. Одним из важнейших продуктов термического разложения является левоглюкозан.

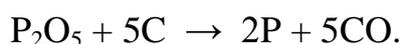
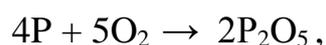
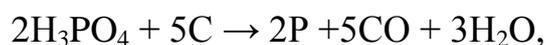
При воздействии тепла происходит распад левоглюкозана, что приводит к образованию горючих веществ и углеродного остатка. Окисление угля происходит в две стадии:



Количество тепла, выделяющееся во втором периоде процессе, как мы это видим, в 2,5 раза больше количества тепла, выделяющегося в первом периоде.

Если регулировать процесс таким образом, чтобы протекал только первый период окисления угля, то теплота горения значительно уменьшится после удаления источника зажигания. Такое количество выделенного тепла не сможет поддерживать горения.

Для устранения остаточного тления целлюлозных материалов рекомендуется в состав целлюлозы вводить фосфорную кислоту, так как выделяющаяся фосфорная кислота при термическом разложении огнезащитной целлюлозы непосредственно окисляет углерод до монооксида углерода с выделением фосфора, который реагирует с кислородом воздуха:



Соответственно ингибирует реакция экзотермического окисления угля в углекислом газе. Этот процесс носит каталитический характер, так как активный агент (P_2O_5) регенерирует в процессе реакции.

Эффект действия катализаторов проявляется в увеличении выхода углеродного остатка (кокса) и уменьшения количества смолы и левоглюкозана. В присутствии катализаторов разложение целлюлозы начинается при более низких температурах.

С другой стороны, повышенный выход угля снижает количество тепла, выделяемого целлюлозными материалами в процессе горения, тем самым, подавляя процесс воспламенения.

Для устранения воспламеняемости целлюлозных материалов наиболее целесообразно ввести в состав целлюлозы азот- и фосфорсодержащие соединения [4].

1.2. Механизмы защитного действия антипиренов

В результате обработки эффективными средствами огнезащиты исключается возможность загорания текстильных материалов от малокалорийных источников зажигания (сигарета, спичка и т.п.). В других случаях эти средства ограничивают распространение пламени по поверхности,

снижают дымообразующую способность, токсичность продуктов терморазложения и тепловыделение.

Под огнезащитной отделкой понимают обработку хлопчатобумажных тканей растворами различных антипиренов, которые препятствуют распространению пламени при зажигании ткани.

Все способы защиты текстильных материалов от действия огня основаны на следующих принципах:

- нанесение на ткань веществ, которые при температуре горения разлагаются с выделением негорючих газов;
- образование на ткани негорючей пленки, защищающей волокно при горении от контакта с воздухом;
- химическое преобразование функциональных групп волокна и повышение устойчивости макромолекулярных цепей к термическому расщеплению.

Наиболее простой способ придания текстильным материалам огнезащитных свойств включает обработку их различными растворимыми в воде неорганическими соединениями на основе фосфатов, сульфатов, хлоридов, бромидов и карбонатов аммония, а также различных смесей буры и борной кислоты.

Данный способ рекомендуется для огнезащитной отделки хлопчатобумажных портьерных тканей и ваты. Огнезащитные свойства исчезают после первой стирки и восстанавливаются путем повторной обработки тканей растворами перечисленных неорганических соединений.

Составы на основе буры и борной кислоты в соотношении 7:3 или 1:1 при нанесении их в количестве 10–15% от массы ткани прекращают ее горение после удаления источника огня, однако, тление сохраняется еще в течение 10–20 с. Для ликвидации тления в смесь буры и борной кислоты добавляют гидрофосфат аммония в соотношении 7:3:5.

Нерастворимые в воде неорганические соединения получают непосредственно на текстильном материале из растворимых солей.

Для достижения удовлетворительных огнезащитных свойств требуется нанести на ткань около 40% исходных препаратов. Например, для получения на ткани титаносурьмяного комплекса ее сначала обрабатывают раствором, содержащим хлорид сурьмы и хлорид титана. После отжима и подсушки обрабатывают щелочным раствором (рН 9,6—12), отжимают и промывают до удаления остатков щелочи.

В качестве щелочного агента применяют раствор карбоната натрия или аммиака. В щелочную ванну добавляют силикат.

Образование на ткани нерастворимых оксидов металлов обеспечивает защиту ее не только от огня после прекращения действия открытого пламени, но устойчивость ткани к тлению. Устойчивость полученного таким способом огнезащитного эффекта к стирке, хотя и несколько выше, чем при использовании растворимых неорганических соединений, все же недостаточная.

В практике отделочного производства наибольшее распространение нашли способы огнезащитной пропитки хлопчатобумажных тканей, основанные на этерификации целлюлозы о-фосфорной кислотой. Практически эта реакция протекает с большой деструкцией целлюлозы.

Снижение потерь разрывной нагрузки достигается при использовании смеси о-фосфорной кислоты с азотсодержащими соединениями: мочевиной, дициандиамидом, аммиаком и другими соединениями.

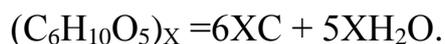
Огнезащитную отделку на основе дициандиамида и о-фосфорной кислоты маркируют как ОЗ-ОП. Она сообщает хлопчатобумажным тканям огнезащитный эффект, устойчивый к свету, погоде и пяти химчисткам, но неустойчивый к мыльно-содовой стирке.

Кроме того, огнезащитная отделка на основе дициандиамида и о-фосфорной кислоты снижает на 20—30% разрывную нагрузку по утку и до 50% раздирающую нагрузку тканей. Она рекомендуется для одежных хлопчатобумажных тканей типа молескинов и саржи, предназначенных для изготовления спецодежды.

Предлагается пять различных теорий для объяснения защитного действия антипиренов, нанесенных на целлюлозные материалы:

1. Теория каталитической дегидратации целлюлозы с образованием углерода и воды (химическая).
2. Теория образования водородных связей.
3. Теория термического действия.
4. Теория образования защитного слоя.
5. Теория газообразования.

По химической теории замедление горения объясняется тем, что многие химические соединения, нанесенные на целлюлозный материал, изменяют направление процесса разложения целлюлозы в сторону образования меньших количеств легко воспламеняющихся продуктов осмоления и газов за счет образования больших количеств нелетучих углеродистых соединений. Идеальными замедлителями горения по этой теории являются соединения, которые обеспечивают протекание реакции при высокой температуре с переводом всего углерода в материале в твердую фазу. Механизм огнезащиты этими соединениями основан на каталитической дегидратации целлюлозы по уравнению:



Это теория объясняет замедляющее действие многих оксидов металлов. Этой теорией можно объяснить и действие большинства растворимых неорганических солей, которые разлагаются при температуре горения с образованием обезвоживающих соединений, а также действия едкого натра, серной кислоты, фосфорной кислоты и других обезвоживающих реагентов. При исследовании горения целлюлозных материалов, обработанных оксидами металлов, установлено, что такие материалы выделяют значительно больше углерода, чем необработанные. Кроме того, при быстром нагревании

обработанный материал выделяет воды почти в два раза больше, чем необработанный.

По теории образования водородных связей большинство антипиренов относится к соединениям, способным образовывать прочные водородные связи. Поэтому, когда вода, связанная водородными связями с гидроксильными группами целлюлозы, испарится при высокой температуре, водородные связи сохраняются вследствие высокой способности антипирена к образованию таких связей, и, тем самым, стабилизируют фрагменты целлюлозы, снижают их летучесть и способность к воспламенению.

Прочность водородных связей зависит от электроотрицательности атомов, образующих эти связи, однако, такие прочные связи, как F-H-F имеют энергию только порядка 9–10 ккал/моль.

Большинство же антипиренов образует менее прочные водородные связи (около 4–8 ккал/моль). Существование таких связей при температуре 400–500°C маловероятно.

В настоящее время предложены две термические гипотезы, объясняющие действие замедлителей горения [5]. Согласно одной из них, тепло, поступающее от источника зажигания, отводится от волокна так быстро, что ткань не достигает температуры воспламенения.

Согласно другой гипотезе, тепло поступающее от источника зажигания, рассеивается вследствие экзотермического изменения антипирена, например, плавления и сублимации.

Такое поглощение тепла препятствует распространению пламени. Однако ни одна из этих гипотез не применима для объяснения огнезащитного действия большинства известных типов антипиренов.

Сущность теории образования защитного слоя состоит в том, что антипирен образует стеклообразную пленку и устойчивую пену на поверхности волокна.

Такой защитный слой предохраняет ткани от доступа кислорода воздуха, удерживает летучие примеси, выделяемые в процессе горения, и является препятствием для распространения пламени. Необходимо, чтобы применяемые в качестве антипиренов вещества удовлетворяли следующим требованиям:

- антипирен должен разлагаться при сравнительно низкой температуре;
- в процессе разложения антипирена должно выделяться большое количество газообразных продуктов;

Газовая фаза, образующаяся при разложении антипирена, должна быть негорючей. Необходимо, чтобы защитная пленка плавилась при температуре, близкой к температуре выделения горючих газов, с образованием пены, близкой по свойствам к пене минерального состава, устойчивой при температуре 500°C. Эта теория хорошо объясняет защитное действие буры и ее смесей с борной кислотой.

Согласно газовой теории, защита целлюлозных и других материалов может быть достигнута путем нанесения на ткань веществ, разлагающихся при высокой температуре с выделением инертных или трудно окисляемых газов, или же продуктов, образующих трудно горючие пары.

Инертные газы или негорючие пары, смешиваясь с горючими газами, выделяющимися при разложении целлюлозы, уменьшают содержание воздуха вокруг горящего материала и, тем самым, уменьшают скорость его горения. При быстром образовании большого количества инертных газов или негорючих паров содержание воздуха в этой смеси может быть снижено настолько, что горение прекращается. Если горящее тело окружено смесью инертных газов и воздуха, то при определенном соотношении количества инертных газов и кислорода воздуха температура воспламенения паров смеси повышается до такой величины, что горение прекращается. Степень огнезащиты зависит от многих факторов, из которых наибольшее значение имеют количество образующихся газов или паров при разложении солей, и температура их разложения. При этом эффективность защиты зависит от скорости выделения газов защитными соединениями. Оптимальной температурой разложения солей считают температуру, близкую к температуре разложения целлюлозы, т.е. около 300°C. Поэтому при выборе соединений для огнезащиты необходимо, прежде всего, чтобы они имели низкие температуры разложения.

Как видно, каждая из приведенных теорий объясняет защитное действие только определенных групп огнезащитных соединений и не может быть универсальна [7,8].

1.3. Классификация антипиренов и факторы, которые необходимо учитывать при их подборе

Антипирены, получившие практическое применение для придания огнезащитных свойств тканям, можно разделить на следующие основные группы:

- трудно смываемые с поверхности ткани – неорганические соли галоидированные углеводороды в сочетании с сурьмой или оксидом титана (IV);

- антипирены на основе фосфорной кислоты и азотосодержащих соединений (мочевины, меламин и т.п.) полимеры, образующиеся на поверхности ткани в результате термической обработки.

В соответствии со свойствами получаемого огнезащитного эффекта все антипирены можно разделить на четыре класса:

Класс А – препараты, обработка которыми не устойчива к действию воды. Применяются препараты на основе аммоний-фосфатов, сульфатов аммония, хлористого аммония, бромистого аммония, а также смеси бурой и борной кислоты.

Основными импортными продуктами класса А для огнезащитной обработки являются: акаустан А (Германия), файер ретардант (США), пирекс АН.

Эти препараты находятся на ткани в водорастворимой форме и их огнезащитное действие меняется в зависимости от влажности воздуха окружающей среды. Кроме того, при использовании этих обработок происходит частичное высаливание препаратов, что приводит к ухудшению внешнего вида ткани.

Также эффект огнезащиты резко снижается при обработке в жесткой воде и при стирках.

Класс В – препараты, обработка которыми устойчива к действию воды. Применяются препараты, состоящие из смеси фосфорной кислоты и азотосодержащих оснований.

Основными препаратом класса В являются: препарат ОП (Россия) фламентит экстра (Германия), пироит ДО (США), пироватекс ЦП (Швейцария), фонард (США), пирофикс (Россия).

Класс С – препараты на основе галоидированных углеводов в сочетании с оксидами металлов (оксиды сурьмы, цинка, титана (III)). В качестве хлорированных органических веществ применяют полимеры хлористого винила, а также хлорпарафин и хлоркаучук.

Основными препаратами класса С являются: цеботекс Z (Германия), тимонокс (США), препарат ХП (Россия). Для получения огнезащитного эффекта при использовании препаратов класса.

С необходимо достигать утяжеления тканей не ниже чем на 30–40% что, естественно вызывает изменение грифа ткани. Отделка препаратами класса С незначительно влияет на прочность ткани на разрыв, одновременно повышая устойчивость к истиранию.

Указанные пропитки придают тканям не только огнезащитные свойства, но и свойства водоотталкивания и устойчивости к гниению. Но использование этих препаратов ограничено, т.к. применяемые оксиды металлов токсичны. Кроме того, требуется специальное кислотостойкое оборудование и строгое соблюдение мер охраны труда.

Класс Д – включает высокомолекулярные антипирены, образующиеся на ткани в результате термообработки или химического взаимодействия с макромолекулярной целлюлозой. Эти продукты обеспечивают огнезащитный эффект, как к щелочным стиркам, так и к химическим чисткам.

К этой группе относятся пропитки PROBAN (США) и APO (США). Однако данный класс антипиренов значительно снижает прочность на разрыв ткани.

Наряду с требованиями защиты целлюлозных материалов от воздействия высокой температуры к огнезащитным соединениям предъявляется целый ряд требований в зависимости от условий эксплуатации материала. Во многих случаях огнезащитное соединение должно обладать высокой устойчивостью к повторным стиркам и химчистке, при этом быть простым и безопасным в применении. Например, ткани для спецодежды (боевая одежда пожарных) должны сохранять свои огнезащитные свойства как минимум после 30 стирок. Огнезащитные соединения не должны оказывать физиологического воздействия на организм человека.

Особенно важным является сохранение материалом прочности. Огнезащитное соединение не только само должно быть безвредным, но и в процессе применения в различных условиях, таких как высокая влажность и повышенная температура, не должно давать токсичных и других опасных для человека продуктов разложения. Отделка не должна изменять цвет ткани и значительно ухудшать физико-механические свойства.

Что же касается требований к собственно огнезащитному действию, то в большинстве случаев при использовании огнезащитных соединений основными условиями являются следующие: пламя не должно распространяться за пределы участка, соприкасающегося с источником огня; после удаления источника огня пламя должно гаснуть; большей частью обязательным условием является отсутствие тления материала.

Таким образом, в каждом отдельном случае могут использоваться различные огнезащитные соединения в зависимости от требований, предъявляемых к защищаемому материалу.

В настоящее время известно очень большое количество соединений и комбинаций, предложенных для защиты материалов от воздействия повышенной температуры и пламени [5].

Факторы, которые необходимо учитывать при подборе огнезащитного состава:

- наличие технологических возможностей (длина сушильно-ширильного и термофиксационного оборудования);
- состав материала, конструкция ткани;
- стандарты и/или область применения изделия;
- проведение после обработки антипиреном других отделочных операций;
- наличие технологических требований к изделию, таких как прочность на разрыв, восстановление после сминания, прочность к истиранию и т.д.;
- величина воздействующих на субстрат температур;
- необходимость введения в ванну других продуктов;
- наличие требований к перманентности эффектов [7].

1.4. Способы нанесения антипиреирующих составов

Нанесение огнезащитных составов можно производить следующими способами: погружением, нанесением кистью, опрыскиванием. Антипирен наносится механизированным способом (пневмораспылителем) путем тонкого распыления до полного пропитывания обрабатываемого материала (связующее распыляется на поверхность холста специальными устройствами).

Нанесение антипиреирующих составов может происходить в водной среде плюсовочным способом, окунанием без катализатора с последующей сушкой (холст погружают в ванну со связующим; пена связующего подается в зазор двух валов, через который непрерывно проходит холст).

Огнезащита может наноситься печатанием с помощью гравированных валов, шаблонов (аналогично нанесению рисунка на ткань). После пропитки полотно подвергают сушке и термообработке горячим воздухом или ИК излучением в специальных камерах или на каландрах [16].

В настоящее время, как следует из литературных источников, сформировано новое направление в химии – ультразвуковая (УЗ) химия. Изучая химические превращения, происходящие под действием УЗ, ученые установили, что УЗ не только ускоряет окисление, но в некоторых случаях обеспечивают восстанавливающее действие. Таким образом, восстанавливается железо из оксидов и солей.

Получены хорошие положительные результаты по интенсификации УЗ следующих химико-технологических процессов: электроосаждение, полимеризация, деполимеризация, окисление, восстановление, диспергирование, эмульгирование, коагуляция аэрозолей, гомогенизация, пропитка тканей (жидкость в сотни раз быстрее проходит через капилляры пропитываемого материала), растворение, распыление веществ, сушка.

На практике антипирены чаще всего наносят методом плюсования. Рассмотрим конкретный пример.

Одним из предприятий, занимающимся производством тканей с огнезащитной пропиткой является предприятие «Родники текстиль». На их базе используются антипирены марки Пробан СС. Рассмотрим подробнее способ нанесения, положительные и отрицательные стороны процесса [28] (рис. 1).

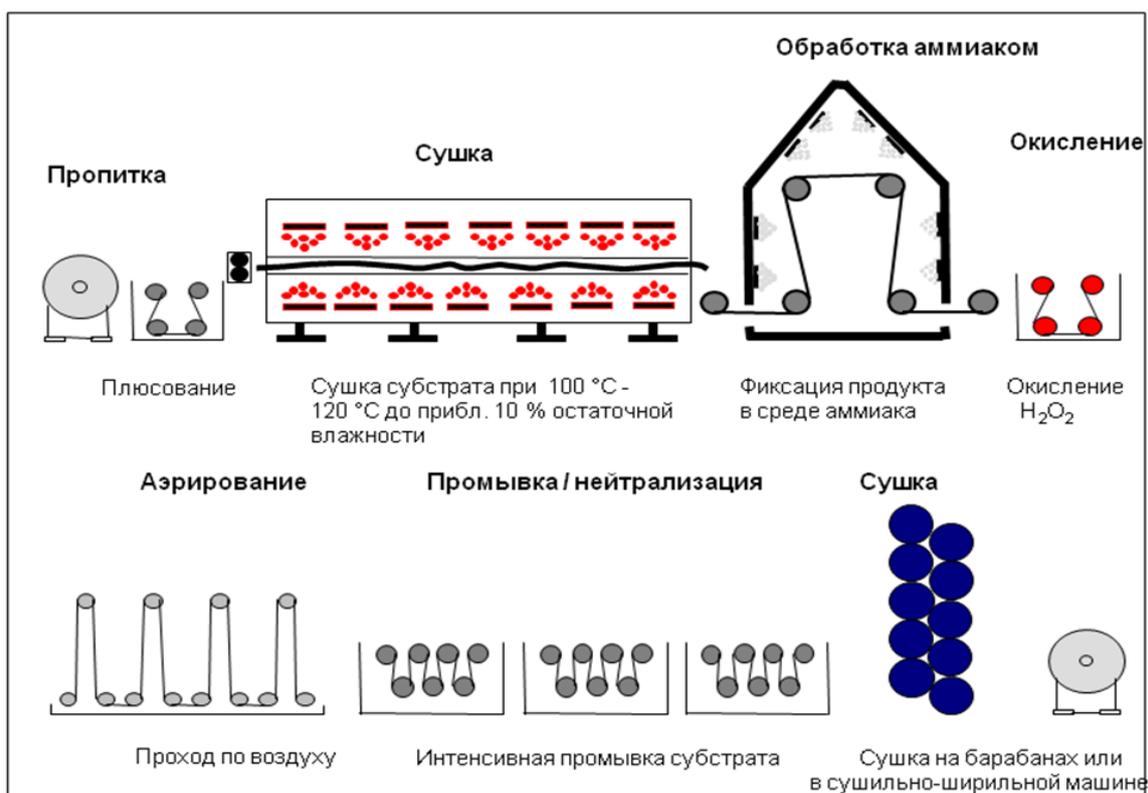


Рис. 1. Технология отделки Пробан СС

Технология отделки пробан СС:

1. Ткань проходит через ванну с раствором пробан СС и маленькие одномерные молекулы заполняют все пространство внутри волокон и между ними;
2. Ткань высушивается на сушильно-ширильной машине;
3. Ткань проходит через герметичную емкость, где под воздействием газообразного аммиака пробан СС превращается в трехмерный полимер;
4. Ткань проходит через ванну с окислителем, где нейтрализуются излишки аммиака;
5. Ткань проходит через ряд промывочных ванн, где удаляются остаточные продукты и незакрепленные одиночные молекулы пробан СС;
6. Ткань подвергается окончательной сушке [7].

Положительные стороны обработки антипиреном марки пробан СС

1. Соответствие европейским стандартам огнестойкости (EN533, EN531 и EN470): наивысший индекс огнестойкости (индекс 3); отсутствие остаточного разогрева и оплавления; время остаточного тления при прекращении действия пламени не более 2 секунд; защита от прилипания капель расплавленного металла.

2. Высокая износостойкость, обеспечивающая сохранение свойств ткани в течение всего срока эксплуатации: сохранение высоких механических свойств исходной ткани; гарантированное сохранение свойств огнестойкости при хранении в течение 6 лет; гарантированное сохранение свойств ткани после 200 стирок (для постельного белья) и после 50 стирок (для спецодежды).

3. Высокая комфортность и абсолютная безопасность тканей: сохранение свойств исходной хлопчатобумажной ткани по комфорту, воздухопроницаемости, поглощению потоотделения, прочности и т.д.; полное отсутствие аллергических реакций и экологическая чистота тканей, безопасность для здоровья (ткани Пробан СС являются единственными огнестойкими тканями, разрешенными для производства детской одежды в США и Японии).

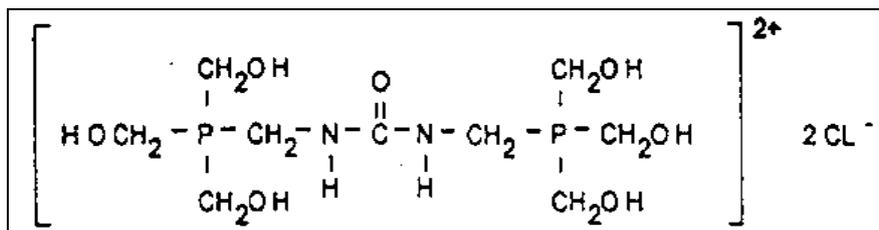
4. Низкие экономические затраты.

5. Система сквозного контроля качества химического концерна «Rhodia», владельца марки Пробан СС, гарантирует сохранение всех заявленных свойств. Образцы каждой партии в обязательном порядке отправляются на тестирование в международную лабораторию качества в Англии. Только после успешного прохождения всех испытаний, производитель получает сертификат на тестируемую партию. Выдавая сертификат соответствия, «Rhodia» предоставляет гарантию качества на данную партию в течение 6 лет.

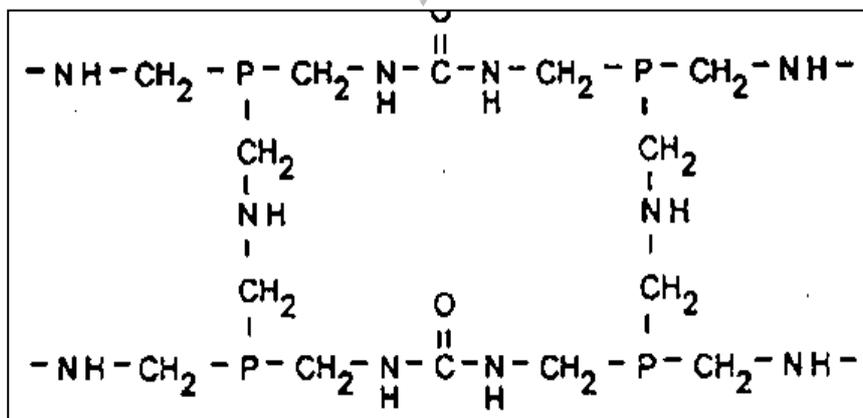
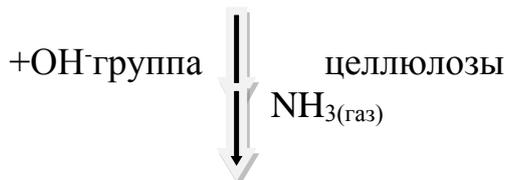
Отрицательные стороны обработки антипиреном марки Пробан СС.

1. Многостадийность и трудоемкость процесса нанесения и фиксации.
2. Экологическая опасность (аммиак, его опасное действие при аварии, при производстве, при утилизации).

Механизм реакции, лежащей в основе процесса – самосшивание Пробана СС на хлопке:



Пробан СС (тетракис(оксиметил)фосфоний хлорид)



1. Пробан СС = фосфор-, азотсодержащее соединение.
2. Нанесение в водной среде плюсовочным способом без катализатора
3. В процессе термофиксации реакционно-способная метилольная группа Пробан СС реагирует с гидроксильной группой целлюлозы.
4. В ходе обработки аммиаком происходит самосшивание пробан СС на субстрате.
5. Благодаря этому образуется нерастворимый в воде поликонденсат [28].

1.5. Возможности использования неорганических соединений в качестве антипирирующих агентов

В настоящее время в промышленности чаще всего используются следующие виды антипириенов:

- неорганические (оксиды сурьмы, гидроксиды алюминия и магния, борат цинка),
- галогенсодержащие углеводороды (хлор- и бромсодержащие),

- фосфорсодержащие (сложные фосфатэфиры),
- азотсодержащие (меламин, цианураты) [9,10].

Однако в литературе последних лет рассмотрены возможности использования некоторых неорганических соединений в качестве антипиренирующих агентов. Останвимся на них подробнее.

Гидроксид алюминия (или тригидрат алюминия, ТГА) – это наиболее широко используемый недорогой антипирен, его потребление в мире составляет 43% по объему из всего количества антипиренов (но только 29% по стоимости). Сдерживает его использование низкая термостойкость – до 190°C, при более высоких температурах он разлагается с выделением большого количества воды. Для достижения необходимой огнестойкости приходится вводить ТГА в полимер в больших количествах (50–70%). ТГА за счет выделения воды поглощает тепло сгорания, подавляет выделение дыма и снижает долю кислорода в прилегающем к изделию слое. Служит также экономичным наполнителем. Используется, главным образом, в электроизоляционных и кабельных изделиях на основе полиэтилена и сополимеров этилена. Чтобы снизить отрицательное влияние высокого наполнения на физико-механические свойства материала, используют тонкодисперсные поверхностно модифицированные (аппретированные) марки, обработанные стеариновой кислотой или органосилановыми аппретами.

Гидроксид магния имеет более высокую термостойкость – 332°C, используется в тех полимерах, где нужна высокая температура переработки. Более эффективен по сравнению с ТГА, менее абразивен, уровни ввода его ниже. Хотя по западной литературе он считается более выгодным, но в России он дороже, собственное производство отсутствует и используется гидроксид магния значительно реже. Применяется в безгалогенных полиолефиновых композициях для кабельной изоляции, в полипропилене и полиамидах. Гидроксиды лучше подавляют дымовыделение по сравнению с бромсодержащими антипиренами.

Бромсодержащие антипирены – декабромдифенилоксид (ДБД), гексабромциклододекан (ГБЦД). Снижают температуру горения за счет протекания сложного комплекса радикальных реакций с участием также оксида сурьмы (Ш). Температура плавления ДБД – 300°C, ГБЦД – 170–185°C, термостойкость ДБД более 300°C, ГБЦД – 190°C. Они практически полностью уже заменили в рецептурах трудногорючих композиций устаревшие виды антипиренов – гексабромбензол, хлорпарафин. Гексабромциклододекан более эффективен, особенно в полистирольных пластиках, но применение его ограничено из-за низкой температуры разложения. Однако его термостойкость можно поднять до 220–230°C, стабилизируя ГБЦД стеаратами тяжелых металлов (кальция). Декабромдифенилоксид используется чаще в полиолефинах (ПЭНД, ПП).

Оксиды сурьмы, чаще всего триоксид, Sb_2O_3 , – синергист бромсодержащих антипиренов и используется только в сочетании с ними. Применение такой смеси резко повышает эффективность действия и позволяет получить намного лучшие показатели по стойкости к горению и понизить

уровни ввода антипиренов. В некоторых случаях до 50% триоксида сурьмы можно заменить оксидами железа.

Борат цинка, $Zn_2B_6O_{11}$ – имеет термостойкость 290°C, способствует образованию прочной коксовой корки на поверхности полимера, для этого существенно важен размер частиц – чем меньше, тем лучше. Сам по себе он образует стекловидную массу на поверхности, а в присутствии оксидов сурьмы и галогенсодержащих антипиренов, он способствует образованию групп Sb-O-Vr, а также подавляет дымообразование, катализируя образование полиароматических структур, образующих в конце концов коксовый слой [8].

Среди современных научно-технических проблем одной из важнейших является создание новых материалов и наукоемких технологий, особенно с использованием наноразмерных частиц. Одними из известных в этом направлении являются нанотехнологии, оперирующие с наночастицами, размеры которых находятся в диапазоне от 300 нм до 1 нм. Типичным представителем таких систем являются коллоидные растворы (золи), обладающие рядом специфических свойств, таких как тиксотропия и дилатансия.

В последние годы на их основе интенсивно разрабатываются технологии создания композиционных материалов как плотных, так и пористых, обладающих повышенной прочностью и высокой пористостью. Кроме того, коллоидные системы применяются при изготовлении керамических покрытий, которые в некоторых случаях предпочтительнее металлических. Такова, например, золь-гель технология, которая «является наиболее экономичной при производстве высокотемпературных керамических покрытий» [1,6].

Повысить тепло- и огнезащитные свойства материалов можно, используя в качестве добавки в состав связующего ультрадисперсной суспензии на основе диоксида кремния.

Существуют водные и органические золи, которые могут находиться как в неагрегированном, так и в агрегированном состоянии. Первые имеют размер менее 10 нм, они могут формировать покрытия с почти максимально возможной прочностью, вторые состоят из частиц с размерами 20–30 нм и более, они способны образовывать пористые слои с развитой поверхностью. При определенных условиях золь может переходить в гель, который является связнодисперсной системой, возникающей при контакте частиц дисперсной фазы. Такая структурированная коллоидная система ограничивает текучесть материала, а при температуре выше 100°C способствует конденсационному структурообразованию.

Введением золь кремниевой кислоты в целлюлозные материалы достигается прочность, водонепроницаемость и огнестойкость изделия.

Все кремнийорганические соединения условно разделены на две большие группы – низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения. Из них практическое значение получили не кремнийорганические соединения с цепями кремний – кремний (силаны), а соединения, содержащие цепи кремний — кислород (силоксаны). Чем объяснить преимущества кремнийорганических соединений, содержащих силоксановые цепи?

Связь кремния с кремнием в кремнийорганических соединениях термически неустойчива. Нагревание соединений, содержащих эту связь, до 200–250°C приводит к их полному разложению. Силоксановая связь отличается высокой термической стойкостью. В зависимости от состава и строения кремнийорганических соединений их термическая стабильность находится в пределах 300–500°C. В химическом отношении связь кремний — кислород значительно устойчивее связи кремний — кремний. Она разрушается только при взаимодействии с фтором, серной кислотой и крепкими щелочами при нагревании [14,16,17].

Кремнийорганические мономерные соединения являются важнейшими полупродуктами для синтеза кремнийорганических полимеров. Исходным доступным сырьем для получения кремнийорганических мономерных соединений являются кремний, кремнезем, кокс, хлор, хлороводород и т. д. Наибольшее распространение получили методы получения кремнийорганических мономеров из кремнезема через тетрахлорид кремния и из кремнезема через элементарный кремний. Структура кремнийорганических полимеров аналогична структуре кварца и силикатов, они также обладают большой термической стойкостью. Разница в структурах – наличие органических радикалов у кремнийорганических полимеров, которые придают высокую эластичность молекуле полимера. Оксид кремния (IV) и силикаты также имеют полимерное строение.

Кремнийорганические мономеры в основном используют для получения полимеров, но они находят также и самостоятельное применение. Из них основное промышленное значение имеет этиловый эфир ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (этил-силикат) – связующее вещество при получении цементов, керамики, красящих веществ. После пропитки этилсиликатом тканей, кож, ваты, бумаги, дерева, асбеста, гипса, бетона и т. д. эти материалы становятся водонепроницаемыми и менее горючими. Этилсиликат применяют также для приготовления специальных клеев. Этиловый эфир ортокремниевой кислоты используют для получения жаростойких литейных форм в производстве точного литья.

Кремнийорганические жидкости могут быть получены с широким диапазоном температур кипения и вязкости. Их вязкость очень мало изменяется в интервале температур от –70 до +250°C.

Температура замерзания большинства кремнийорганических жидкостей около –70°C (иногда –130 °C и ниже), в то время как у нефтяных масел с той же температурой кипения она составляет от –20 до –40°C.

Полиорганосилоксановые жидкости термически стабильны. Они не изменяют цвета и практически не окисляются кислородом воздуха при длительном нагревании до 200°C. В атмосфере инертных газов, а также на воздухе в присутствии ингибиторов они устойчивы и при более высоких температурах. Ранее использовали различные способы повышения водостойкости материалов путем нанесения на их поверхность защитных покрытий или пропиток. Однако подавляющее большинство предложенных составов имели существенные недостатки: одни изменяли внешний вид

обрабатываемой поверхности, другие ухудшали физико-химические и механические свойства обрабатываемого материала или значительно увеличивали его массу; пористые материалы становились воздухо непроницаемыми и т. д.

Из вышесказанного видно, что рассмотренные неорганические соединения используются в качестве антипирирующих агентов при производстве полимерных, строительных материалов. Сведения об их использовании для придания огнезащитных свойств текстильным материалам в литературе отсутствуют [7].

Поэтому нами была сделана попытка использования нескольких модификаций микрогранул диоксида кремния в качестве антипирирующих агентов для хлопчатобумажной ткани. Рассмотрим эти модификации.

Аэросил — коллоидный диоксид кремния (SiO_2), очень легкий микронизированный порошок с выраженными адсорбционными свойствами. «Аэросил» — торговое название, введенное в оборот немецкой химической компанией «Дегусса» (её новое название — «Эвоник»). Техническое название — пирогенная двуокись кремния.

Аэросил – высокодисперсный, высокоактивный, аморфный, пирогенный диоксид кремния (химическая формула – SiO_2), получаемый пламенным гидролизом четыреххлористого кремния (SiCl_4) высокой чистоты. Продукт пожаро- и взрывобезопасен, не оказывает общетоксического действия. Аэросил представляет собой очень чистый аморфный непористый диоксид кремния с размером частиц от 5 до 40 нм. Это чрезвычайно легкий белый порошок, который в тонком слое кажется полупрозрачным, голубоватым.

Частицы Аэросила образуют физические хлопьевидные агрегаты, поэтому объём Аэросила фактически на 98% заполнен воздухом: если истинная плотность SiO_2 составляет 2,2 г/см³, то кажущаяся плотность Аэросила – 40–60 г/л. Аэросил производится следующих марок 175, 200, 300 и 380 в уплотненном и неуплотненном виде. Размер частиц Аэросила составляет 10–40 нм – для марок 175, 200; 5–20 нм – для марки 300; 5–15 нм – для марки 380. Аэросил отличается очень низкой теплопроводностью и является ценным термоизоляционным материалом. Он обладает хорошими адсорбционными свойствами, особенно к полярным веществам [14].

В качестве наполнителя Аэросил нашел многостороннее применение, которое полностью основано на таких свойствах, как чрезвычайно маленькие размеры частиц их однородность, сферическая форма и высокая степень чистоты. С химической точки зрения все свойства Аэросила определяются наличием на его поверхности силанольных Si–ОН и силоксановых Si–O–Si групп. При добавлении Аэросила в жидкие системы наблюдается эффект загущения, что имеет особо важное значение в производстве такой продукции как смазки, лаки, краски, клеи и т. п. В медицине решающее значение имеет тот факт, что в водной фазе с поверхности Аэросила десорбируются все ранее адсорбированные вещества, например, лекарственные средства.

В наших исследованиях использовался препарат «Ковелос®», изготовленный на основе синтетического аморфного диоксида кремния (SiO_2), являющийся недорогим заменителем аналогичных импортных препаратов.

Препараты «Ковелос®» применяется в качестве матирующих, тиксотропных и реологических добавок при производстве лакокрасочной продукции. В настоящее время «Ковелос®» используется в лакокрасочной, косметической, резинотехнической, бумажной и химической промышленности, а также в ветеринарии, в производстве удобрений и гербицидов [12].

Таким образом, второй модификацией кремнийорганических соединений являлись микрогранулы диоксида кремния, синтезированные по методу Штобера [15].

Диапазон способов получения наноразмерных частиц (НРЧ) весьма разнообразен. Сформировались два основных подхода получения – физический и химический. Наиболее важные способы получения НРЧ иллюстрирует схема на рис. 2.

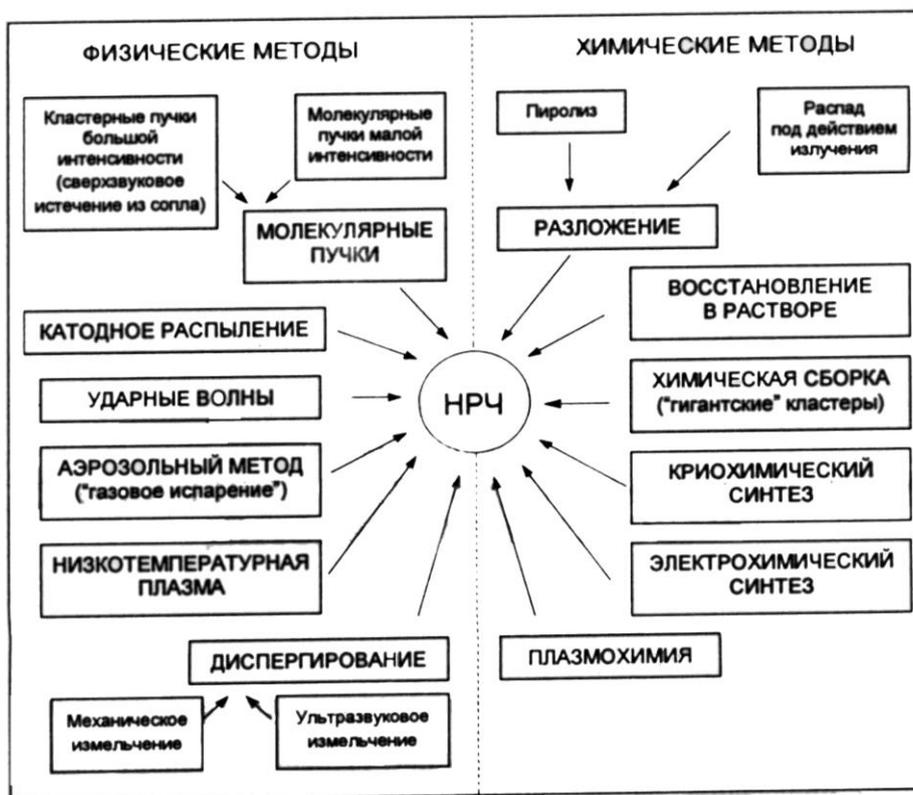


Рис. 2. Способы получения наноразмерных частиц

Указанные способы позволяют получать металлсодержащие частицы различного уровня дисперсности с разнообразными физико–химическими свойствами. Выбор той и или иной технологии синтеза определяется, наряду с производительностью, экологичностью, энергоемкостью, комплексом физических и химических свойств получаемых НРЧ, и целью и задачами дальнейшего использования дисперсного продукта [11].

Физические методы

В рамках физических методов наибольшее распространение получили конденсационные методы. Разновидностями конденсационных методов являются: прямое испарение металлов, в том числе с использованием ячеек Кнудсена, индукционный нагрев, конденсация с применением техники низких температур, распыление и электронная бомбардировка, конденсация в дуговых разрядах и в плазме, взрыв проводников и др. Эти способы чаще взаимно дополняют друг друга, чем конкурируют между собой. Реже используют методы получения НРЧ диспергированием грубодисперсных частиц [12].

Химические методы

Наиболее распространен способ восстановления соединений металлов в растворе в присутствии различных стабилизаторов. В качестве восстановителей используют гидриды легких металлов, алюмогидриды, борогидриды, некоторые амино- и гидразинобораны, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот, гидрохинон, декстрины и ряд других соединений, например CS_2 , CO , NO , $SnCl_2$, но чаще всего водород и некоторые водородсодержащие соединения (NH_3 , N_2H_4 и его производные, H_2S). К популярным химическим методам относятся и всевозможные способы пиролиза не слишком термически устойчивых металлсодержащих соединений: гидридов, карбониллов, азидов, формиатов, оксалатов, и других солей предельных и непредельных органических кислот, ряда металлоорганических соединений, а также различные варианты криохимического синтеза и плазмохимические методы [15].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО РАЗРАБОТКЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ ДЛЯ ПОШИВА СПЕЦОДЕЖДЫ

Согласно Федеральному закону от 22.07.2008 г. №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» установлено, что текстильные и кожевенные материалы по воспламеняемости подразделяются на легковоспламеняемые и трудновоспламеняемые. Ткань (нетканое полотно) классифицируется как легковоспламеняемый материал, если при испытаниях выполняются следующие условия:

- 1) время пламенного горения любого из образцов, испытанных при зажигании с поверхности, составляет более 5 секунд;
- 2) любой из образцов, испытанных при зажигании с поверхности, прогорает до одной из его кромок;
- 3) хлопчатобумажная вата загорается под любым из испытываемых образцов;
- 4) поверхностная вспышка любого из образцов распространяется более чем на 100 миллиметров от точки зажигания с поверхности или кромки;
- 5) средняя длина обугливающегося участка любого из образцов, испытанных при воздействии пламени с поверхности или кромки, составляет более 150 миллиметров.

Для классификации текстильных материалов следует применять значение индекса распространения пламени (I) – условного безразмерного показателя, характеризующего способность материалов или веществ воспламеняться, распространять пламя по поверхности и выделять тепло. По распространению пламени материалы подразделяются на следующие группы:

- 1) не распространяющие пламя по поверхности, имеющие индекс распространения пламени 0;
- 2) медленно распространяющие пламя по поверхности, имеющие индекс распространения пламени не более 20;
- 3) быстро распространяющие пламя по поверхности, имеющие индекс распространения пламени более 20.

Из всего сказанного выше следует, что проблема создания новых веществ и композиций, снижающих горючесть полимерных материалов и обладающих малой токсичностью и низкой дымообразующей способностью, остается крайне актуальной, причем требования к замедлителям горения ужесточаются.

История научной работы «Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов и исследование их свойств» началась в 2010 г. на кафедре пожарной профилактики в рамках выполнения выпускной квалификационной работы слушателя 117 учебной группы лейтенанта внутренней службы Соловьева Р.А. Руководителем темы исследования была профессор кафедры, доктор химических наук, профессор Сырбу Светлана Александровна. Результаты первых исследований оказались интересными и требовалось дальнейшее продолжение.

Данная научная работа началась с обращения специалистов текстильного предприятия ОАО «Родники-текстиль» за профессиональными рекомендациями по снижению пожарной опасности огнезащитной обработки хлопчатобумажных тканей по технологии ПРОБАН, предложенной одноимённой фирмой в США. Процесс обработки является многостадийным, пожаровзрыво- и экологически опасным ввиду использования больших количеств обрабатываемого аммиака (400 л/мин.) в качестве сшивающего агента.

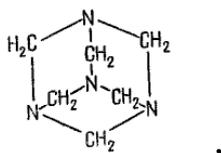
Следует отметить, что Пробаном называют не только технологию, но и химическое соединение – хлорид тетракис(оксиметил)фосфония. Этой же формуле соответствует и препарат, известный под коммерческим названием «Афламмит». Именно его мы и использовали в работе. В разделе 1.4 была рассмотрена схема нанесения Пробана СС, достоинства и недостатки данной технологии. Исходя из вышесказанного поиск сшивающих агентов, альтернативных аммиаку, является весьма актуальным.

2.1. Огнезащитные композиции на основе коммерческого препарата Афламмит

2.1.1. Возможности использования уротропина, карбамола и гликазина в качестве сшивающих агентов для препарата Афламмит

В качестве сшивающих агентов для Афламмит SAP, альтернативных аммиаку, для тканей: молескин С27-ЮД с поверхностной плотностью 250 г/м², саржи металлизированной С4А цвет К-25-5 с поверхностной плотностью 260 г/м² были использованы уротропин, гликазин, карбамол-2. Характеристики тканей приведены в Приложении.

В качестве одного из сшивающих агентов был предложен уротропин, имеющий формулу



что связано с его невысокой ценой и нетоксичностью. Уротропин применяется как отвердитель в производстве фенопластов, сырьё для синтеза гексагена, антисептическое средство, для производства индустриальной продукции специального назначения.

Предварительно был проведён эксперимент по полимеризации Афламмита SAP с уротропином. Для этого смесь Афламмита и водного раствора уротропина была нанесена на стекло и помещена в сушильный шкаф при температуре 100 °С. Процесс полимеризации прошёл в присутствии паров уксусной кислоты. Полученная полимерная масса была нерастворима в воде. После проведённого эксперимента был проведён расчёт по уравнению реакции взаимодействия Афламмит+уротропин и был приготовлен огнезащитный

состав, состоящий из 600 граммов препарата Афламмит SAP на 1 литр воды и 47 граммов $C_6H_{12}N_4$ (уротропина).

Процесс поликонденсации препарата Афламмит SAP с уротропином проводили в одном случае в присутствии ортофосфорной кислоты (массой 5 граммов), а в другом – в присутствии уксусной кислоты (массой 1 грамм).

Следует отметить, что при попытке термофиксации в присутствии ортофосфорной кислоты выделялись фосфорорганические соединения с резким удушливым запахом. Однако антипирирующий эффект состава присутствовал. Поэтому в качестве катализатора процесса мы остановились на уксусной кислоте.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18]. Было установлено, что все исследуемые составы обладали огнезащитными свойствами.

Отметим, что высота обугливания образцов несколько отличалась и составила при обработке в присутствии состава Афламмит + уротропин + уксусная кислота для молескина – 4.5 см, для саржи – 2.5 см.

При обработке составом Афламмит + уротропин + пары уксусной кислоты высота обугливания составила для молескина – 3 см, для саржи – 4 см.

После проведения мокрой обработки образцы проверяли на наличие антипирирующего эффекта. Образцы показали антипирирующий эффект в течение 13 секунд, что не удовлетворяет условиям ГОСТ 11209-85 [18].

Исходя из вышесказанного, в качестве сшивающего агента был предложен карбамол-2 (мочевина), имеющий формулу $HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2NO$. Его применяют в текстильной промышленности для придания малосминаемости и противоусадочности тканям из регенерированной целлюлозы и смесей волокон (вискозного, штапельного волокна с шерстью, лавсаном или хлопчатобумажным волокном).

Ткань, обработанная карбамол-2, приобретает наполненный гриф, при этом повышается устойчивость окрасок к воде и стирке. При обработке тканей из вискозной пряжи уменьшается её набухаемость и увеличивается прочность на разрыв во влажном состоянии.

Может применяться совместно с другими отделочными препаратами (например, метазинном, закрепителями – аламином и аламином С).

При добавлении к рабочим растворам карбамола-2 метазина улучшается эффект малосминаемости и противоусадочности, обрабатываемые волокна приобретают большую упругость; мягчителей – обрабатываемые ткани приобретают мягкий приятный гриф; закрепителей – одновременно с получением малосминаемой и притивоусадочной отделки, повышается устойчивость окраски материалов, окрашенных прямыми красителями, к мокрым обработкам.

Применение карбамола-2 с гидрофобизирующими препаратами придают тканям, содержащим вискозное волокно, малосминаемость, противоусадочность и одновременно водоотталкивающие свойства и мягкий гриф.

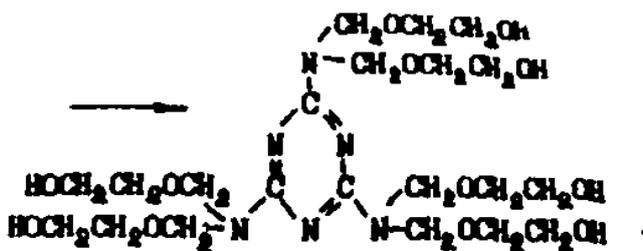
Синтез карбамола-2 осуществляли по методике, приведенной в [17], по реакции:



В трёхгорлую колбу емкостью 100 мл, снабжённую мешалкой и обратным холодильником, загружают 59 мл 37%-ного формалина, 24 мл воды 0,63 г бикарбоната натрия. Размешивают в течение 10 минут. При достижении значения рН раствора не менее 8,0 реакционную массу подогревают до 40°C. Затем загружают 29,7 г карбамида и нагревают в течение часа до 60°C и делают выдержку в течение 10 минут. Затем медленно охлаждают до 25°C до появления в реакционной массе тонкой взвеси.

Карбамол-2 после 12-часового отстаивания представляет собой белую или желтоватую не очень густую пасту. Выход составляет 110–112 г.

Еще одним из испытанных сшивающих агентов явился гликазин – смесь этиленгликолевых эфиров пента-и гексаметилолмеламинов. Гликазин имеет формулу



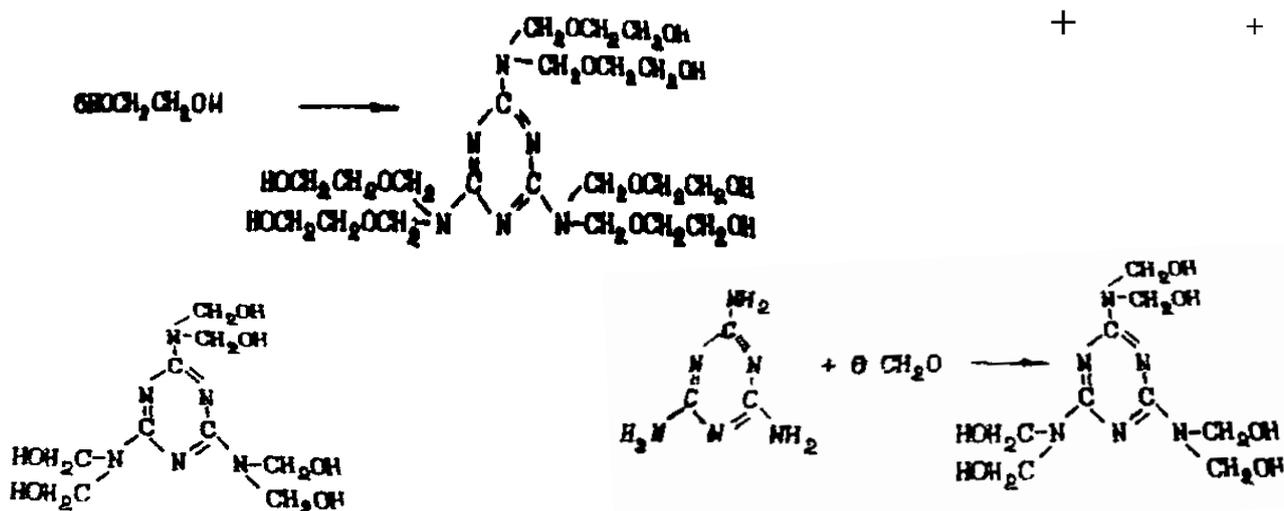
Гликазин применяют в текстильной промышленности:

- для получения несмываемых аппретов с различными эффектами наполненности и жёсткости на материалах из целлюлозных и химических волокон;
- для повышения устойчивости окрасок к сухому, мокрому трению и стирке с трением тканей, окрашенных сернистыми красителями;
- для придания противоусадочной отделки тканям из целлюлозных волокон;
- для повышения устойчивости окрасок к сухому трению при крашении и печати и пигментам.

Гликазин может применяться индивидуально и в смеси с закрепителями ДЦУ, ДЦМ, Устойчивый-2. При этом повышается устойчивость окрасок тканей, окрашенных прямыми красителями к мокрым обработкам и трению. При применении с закрепителем ДЦМ повышается устойчивость обработанных тканей к свету и влаге.

Синтез гликазина включал в себя 2 стадии [16]:

1. Оксиметилирование меламина
2. Этерификация.



В трёхгорлую колбу ёмкостью 150 мл, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 45 мл формалина, 10 г меламина, 39 мл этиленгликоля и 0,6 г адипиновой кислоты. Если кислотность формалина более 0,05%, его нейтрализуют в колбе 10% раствором щелочи до загрузки остальных компонентов.

Массу размешивают 30 минут, определяют рН= 6-6,25. Затем нагревают реакционную массу до 70–74°C и размешивают при этой температуре 45 минут. После выдержки массу охлаждают до 40–50°C, определяют растворимость (полное растворение пробы) и рН среды 6,5. При рН 6,5 ведут отгонку воды, заменив обратный холодильник на прямой и, подключив приемник к вакуум-насосу, под вакуумом. Температуру постепенно повышают от 40°C до 58°C. Выше температуру не повышают, т.к. возможен процесс полимеризации.

По окончании отгонки воды реакционную массу охлаждают до 40°C. Добавляют 26 мл 25%-ной аммиачной воды так, чтобы температура в массе не превышала 60°C, перемешивают 30 минут. Затем доводят рН до 8–9, прибавляя 10%-ный раствор едкого калия.

Продукт представляет собой бесцветную или слегка окрашенную жидкость. Выход составляет 85–95%.

Молекулы всех трёх соединений (уротропина, карбамола-2, гликазина) содержат группу – NH-, которая должна послужить для иммобилизации Афламмита SAP на целлюлозу.

Огнезащитные композиции, в которых в качестве сшивающих агентов использовались карбамола-2 и гликазин, имели состав, аналогичный приведенному в случае уротропина: 600 граммов препарата Афламмит SAP на 1 литр воды, 47 граммов карбамола-2 или гликазина и 1 грамм уксусной кислоты.

При испытании составов с гликазином и карбамолом-2 выделение формальдегида при термофиксации шло в больших количествах, чем в случае состава с уротропином.

Антипирюющие составы Афламит SAP+ карбомол-2 и Афламит SAP+ гликазин наносились на образцы ткани методом плюсования. Обработанную ткань термофиксировали. Термофиксацию образцов проводили в 2 приёма: при температуре 75 °С в течение 5 минут и при температуре 100 °С. После первой фиксации образцы промывали от избытка огнезащитного состава под тёплой проточной водой и сушили при температуре 100 °С до высыхания образца.

Обработанные образцы хлопчатобумажных тканей для специальной одежды испытывали на огнестойкость в соответствии с требованиями ГОСТ 11209-85 [18].

Результаты проведенных исследований оказались следующими. Составы: Афламит SAP + карбомол-2 и Афламит SAP + гликазин обладали огнезащитным действием. Ткань после удаления из пламени не горела и не тлела. Для состава Афламит SAP+ карбомол-2 средняя высота обугливания составила для образцов саржи 10 см, а для образцов молескина – 8,5 см. Средняя высота обугливания для образцов, обработанных составом Афламит SAP + гликазин, для образцов молескина составила 8 см, для образцов саржи – 9 см. Следует отметить, что побочным эффектом при термофиксации образцов являлось незначительное выделение формальдегида.

Образцы, обработанные составами с карбомолом-2 и гликазином, проверяли на устойчивость к мокрой обработке в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18].

После проведения 5 стирок в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.049-78 [19] образцы ткани не обладали огнестойкостью.

При проведении исследований нами был оценен коэффициент задержки теплового потока. Указанный параметр необходимо знать при подборе огнезащитного материала при пошиве специальной одежды для лиц, работающих с открытым огнем, искрами. Эксперимент проводился на «Измерителе плотности теплового потока ИПП-2». Диапазон измерений плотности теплового потока составлял 0 – 2000 Вт/м².

Эффективность защиты от теплового излучения с помощью экранов была оценена по формуле:

$$n = (Q - Q_{\text{тк}}) / Q \times 100\% \frac{Q - Q_{\text{обр}}}{q} * 100\% ,$$

где Q – интенсивность теплового излучения без использования ткани, Вт/м² ;
 $Q_{\text{тк}}$ – интенсивность теплового излучения с использованием ткани, Вт/м².

Относительная погрешность измерения плотности теплового потока составляла ± 5%. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1. Интенсивность задержки теплового потока

Ткань	Состав	Q	Q _{тк.}	n (%)
Молескин С27-ЮД	-	375	70	80.8
	Афламмит+уротропин	590	85	85,5
	Афламмит+карбамол-2	706	100	85.8
	Афламмит+гликазин	735	108	85.3
Саржа металлизированная С4А цвет К25-5	-	375	64	82.9
	Афламмит+уротропин	595	81	86,0
	Афламмит+карбамол-2	707	108	84.7
	Афламмит+гликазин	732	106	85.5

Их анализ показывает, увеличение значений коэффициента теплового потока при обработке образцов молескина С27-ЮД и саржи металлизированной С4А огнезащитными композициями на основе препарата Афламмит SAP с уротропином, карбамолом-2 и гликазином в качестве сшивающих агентов не превосходит 5%, что не превышает относительной погрешности эксперимента.

2.1.2. Возможности использования метилдиизоцианата в качестве сшивающего агента для препарата Афламмит

В качестве сшивающего агента для коммерческого препарата Афламмит SAP был предложен также 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ). Указанное вещество содержит в структуре группу $-N=C=O$, реакционная способность которой обуславливает широкое применение соединений подобного рода. Изоцианаты широко применяются во всем мире. МДИ используется как связующее для древесных материалов, резины, литейных форм, для производства полиуретановых клеев, красок, эластомеров [10].

Антипиррирующий состав на основе водного раствора Афламмит SAP наносился на образцы молескина и саржи методом плюсования. Для приготовления раствора Афламмита SAP брали 600 граммов препарата и 1000 граммов H₂O. Нанесенные составы подвергали термофиксации при следующих условиях: при температуре 70⁰С в течение 10 минут, затем при температуре 100⁰С в течение 10 минут. Далее методом плюсования образцы обеих тканей обрабатывали 10.3%-ным раствором МДИ в метиленхлориде и сушили на воздухе. Таким образом, поликонденсацию Аффламита SAP проводили в неводном растворе изоцианата. Нами были обработаны по 6 образцов молескина и саржи (3 были вырезаны по основе ткани, 3 – по утку). Результаты сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Характеристики молескина С27-ЮД после обработки огнезащитным составом Аффламит SAP+МДИ

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Молескин С27-ЮД			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	250	1,21	0,65	162,5	35
2	250	1,21	0,64	160,0	36
3	250	1,29	0,64	160,0	36
4	250	1,33	0,61	152,5	39
среднее	250	1,26	0,64	158,8	36,5

Таблица 3. Характеристики саржи металлизированной С4А цвет К25-5 после обработки огнезащитным составом Аффламит SAP+МДИ

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Саржа металлизированная С4А цвет К25-5			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	260	1,26	0,53	137,8	47
2	260	1,21	0,50	130,0	50
3	250	1,24	0,52	135,2	48
4	260	0,96	0,46	119,6	54
5	260	0,94	0,46	119,6	54
среднее	260	1,12	0,49	128,4	50,6

Анализ данных табл. 2 и 3 показывает, что относительный привес молескина с нанесенной огнезащитной композицией на основе Афламмита SAP составляет 36,5 %, саржи металлизированной – 50,6%, несмотря на большую поверхностную плотность последней.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18]. Было установлено, что композиции на основе Афламмита SAP+МДИ обладали огнезащитными свойствами. Ткань после удаления из пламени не горела и не тлела. Средняя высота обугливания при обработке указанным составом составила для образцов саржи 10 см, а для образцов молескина – 7 см.

Отметим, что наименьшая средняя высота обугливания образцов обеих тканей была зафиксирована в случае использования состава Афламмит SAP+уротропин. Для саржи она составила 2.5 см, для молескина – 4.5 см. Средняя высота обугливания при обработке составом Афламмит SAP+карбомол-2 составила для образцов саржи 10 см, а для образцов молескина – 8,5 см. Средняя высота обугливания для саржи, обработанной составом Афламмит SAP+гликазин, составила 9 см, для образцов молескина – 8 см.

Образцы, обработанные составами с применением МДИ в качестве сшивающего агента, проверяли на устойчивость к мокрой обработке в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18]. После проведения 5 стирок обработанные образцы ткани теряли огнестойкость.

В табл. 4 приведены результаты исследований интенсивности задержки теплового потока образцами молескина и саржи до и после обработки огнезащитными составами на основе Афламмита и МДИ.

Таблица 4. Интенсивность задержки теплового потока

Ткань	Состав	Q	Q _{тк.}	n (%)
Молескин С27-ЮД	-	870	160	81.6
	Афламмит+МДИ	870	135	84.5
Саржа металлизирующая С4А цвет К25-5	-	870	130	85.9
	Афламмит+МДИ	870	120	86.2

Анализ величин коэффициентов отражения теплового потока показывает, что их изменение не превосходит 5%, что не превышает относительной погрешности эксперимента. Аналогичную картину мы наблюдали и в случае обработки молескина и саржи огнезащитными композициями на основе препарата Афламмит SAP с уротропином, карбамолом-2 и гликазином в качестве сшивающих агентов.

2.1.3. Возможности использования 1,4-дибромбутана в качестве сшивающего агента для препарата Афламмит SAP

Огнезащитные композиции с использованием в качестве сшивающих агентов уротропина, карбамола-2, гликазина и метилдиизоцианата обладали огнезащитными свойствами, испытания которых проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18]. В рассмотренных случаях «сшивание» происходило за счет образования связи –NH-. Однако после проведения мокрой обработки по ГОСТ 12.4.049-78 [19] антипирлирующий эффект отсутствовал. Поэтому в качестве сшивающего агента нами был предложен 1,4-дибромбутан. В случае его использования сшивающий эффект происходит за счет образования простой эфирной связи.

Перед нанесением огнезащитных композиций образцы тканей обрабатывали 2%-ным раствором АГМ-9 в изопропанолe для химической активации поверхности.

Антипирлирующий состав на основе водного раствора Афламмита SAP наносился на образцы саржи и молескина методом плюсования. Для приготовления раствора Афламмита SAP брали 600 граммов препарата и 1000 граммов H₂O. Нанесенные составы подвергали термофиксации при температуре

140⁰С в течение 15 минут. Далее методом плюсования на образцы тканей наносили 10,5 %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане и сушили на воздухе.

Характеристики тканей после обработки огнезащитными композициями приведены в таблицах 5 и 6.

В указанных таблицах образец 1 обработан 2%-ным раствором АГМ-9 в изопропанол. Образцы 2–4, кроме того, водным раствором Афламита SAP и после сушки 10,5%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане.

Следует отметить, что после обработки образцов 10,5%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане их масса не изменилась.

Таблица 5. Характеристики саржи отбеленной СЗЗ-ЮД МАПС после обработки огнезащитным составом Пробан СС+1,4-дибромбутан

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Саржа отбеленная СЗЗ-ЮД МАПС			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	310	-	-	-	-
2	310	0,5	0,22	29,3	17,9
3	310	0,4	0,18	24,0	15,4
4	310	0,4	0,19	25,3	16,0
среднее	310	0,45	0,20	26,2	16,4

Таблица 6. Характеристики молескина отбеленного С27-ЮД после обработки огнезащитным составом Пробан СС+1,4-дибромбутан

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Молескин отбеленный С27-ЮД			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	220	-	-	-	-
2	220	0,8	0,4	53,3	28,6
3	220	0,8	0,4	53,3	28,6
4	220	0,8	0,4	53,3	29,6
среднее	220	0,8	0,4	53,3	28,9

Анализ данных таблиц показывает, что молескин отбеленный имеет большие значения привеса по сравнению с саржей. Объяснить указанный экспериментальный факт можно меньшими значениями начальной плотности молескина.

Следует отметить, что после нанесения антипиррирующих композиций у обеих тканей появился гриф жесткости поверхности.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18] и ГОСТ Р 50810-95 [22]. Было установлено, что все исследуемые составы обладали огнезащитными свойствами. Следует отметить, что испытания в соответствии с требованиями ГОСТ 11209-85 [18] проводились в более жестких условиях по сравнению с требованиями ГОСТ Р 50810-95 [22]. Обработанные образцы тканей выдерживали в открытом пламени 20–30 секунд. Ткань после удаления из пламени не горела и не тлела. Высота обугливания составила для образцов молескина – 3,5 см без закрепления 10.5 %-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане и 4,5 см с закреплением. Для саржи аналогичные характеристики составили 1 см и 3 см соответственно. Объяснением обнаруженному экспериментальному факту служит, на наш взгляд, наличие ЛВЖ в составе огнезащитной композиции.

Во второй части работы перед нами стояла задача подбора минимальной концентрации Афламмита SAP (Пробана), при которой хлопчатобумажная ткань сохраняла огнезащитные свойства.

Для приготовления раствора Пробана СС брали различные концентрации препарата (600, 300 и 100 граммов) и 1000 граммов H₂O. Обработанные образцы тканей подвергали термофиксации при температуре 150⁰С в течение 15 минут. Далее в качестве сшивающего агента наносили 10,5 %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане и сушили на воздухе.

Огнезащитные композиции наносили на образцы отбеленных молескина и саржи. Для проведения опыта было сделано по 3 образца каждой ткани. Результаты сведены в табл. 7 и 8.

Образец 1 – исходный

Образец 2 – обработан Пробаном СС в концентрации 600 граммов препарата на 1 литр воды.

Образец 3 – обработан Пробаном СС в концентрации 600 граммов препарата на 1 литр воды + 10.5 %-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане.

Таблица 7. Характеристики молескина отбеленного С27-ЮД после обработки огнезащитным составом (600 г Пробан СС/1000 г воды)

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Молескин отбеленный С27-ЮД			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	220	-	-	-	-
2	220	0,8	0,4	53,3	28,6
3	220	0,8	0,4	53,3	28,6
среднее	220	0,8	0,4	53,3	28,9

**Таблица 8. Характеристики саржи отбеленной СЗЗ-ЮД МАПС
после обработки огнезащитным составом (600 г Пробан СС/1000 г воды)**

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Саржа отбеленная СЗЗ-ЮД МАПС			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	310	-	-	-	-
2	310	0,5	0,22	29,3	17,9
3	310	0,4	0,18	24,0	15,4
среднее	310	0,45	0,20	26,2	16,4

Следует отметить, что после нанесения антипиррирующих композиций у обеих тканей появился гриф жесткости поверхности.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18]. Было установлено, что все исследуемые составы обладали огнезащитными свойствами. Обработанные образцы тканей выдерживали в открытом пламени 30 секунд. Ткань после удаления из пламени не горела и не тлела. Высота обугливания составила для образцов саржи – 3,5 см без закрепления 10,5 %-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане и 4,5 см с закреплением. Для молескина аналогичные характеристики составили 1 см и 3 см соответственно. Объяснением обнаруженному экспериментальному факту служит, на наш взгляд, наличие ЛВЖ в составе огнезащитной композиции. Наглядно результаты испытаний представлены на рис. 3 и 4.



**Рис.3. Фотография образцов отбеленной саржи
после испытаний по ГОСТ Р ИСО 10528-99**



Рис.4. Фотография образцов отбеленной саржи после испытаний по ГОСТ Р ИСО 10528-99

Анализ данных табл. 7 и 8 показывает, что образцы молескина, имеющего меньшую поверхностную плотность, обладают большими значениями привеса. Это приводит к меньшим значениям высоты обугливания образцов молескина по сравнению с образцами саржи.

Результаты проведенных экспериментов показали, что обработанные образцы тканей приобрели гриф жесткости, что может привести в дальнейшем к проблемам при пошиве специальной одежды. Исходя из вышесказанного, нами были разработаны составы с пониженным содержанием огнезащитных компонентов. Результаты испытаний приводятся в табл. 9 и 10 и на рис. 5, 6. Для проведения опытов было сделано 5 образцов каждой ткани.

Образец 1 – исходный

Образец 2 – обработан Пробаном СС в концентрации 300 граммов препарата на 1 литр воды.

Образец 3 – обработан Пробаном СС в концентрации 300 граммов препарата на 1 литр воды + 10.5 %-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане.

Образец 4 – обработан Пробаном СС в концентрации 100 граммов препарата на 1 литр воды.

Образец 5 – обработан Пробаном СС в концентрации 100 граммов препарата на 1 литр воды + 10.5 %-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане.

Таблица 9. Характеристики молескина отбеленного С27-ЮД после обработки огнезащитными составами

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Молескин отбеленный С27-ЮД			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{м^2}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	220	-	-	-	-
2	220	0,2	0,2	24	16
3	220	0,2	0,2	24	16
4	220	0,1	0,1	22	9
5	220	0,1	0,1	22	9
среднее	220	0,15	0,15	23	13

Таблица 10. Характеристики саржи отбеленной С33-ЮД МАПС после обработки огнезащитными составами

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Саржа отбеленная С33-ЮД МАПС			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{м^2}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	310	-	-	-	-
2	310	0,1	0,09	0,022	8,3
3	310	0,1	0,09	0,022	8,3
4	310	-	-	-	-
5	310	-	-	-	-
среднее	310	0,1	0,09	0,022	8,3

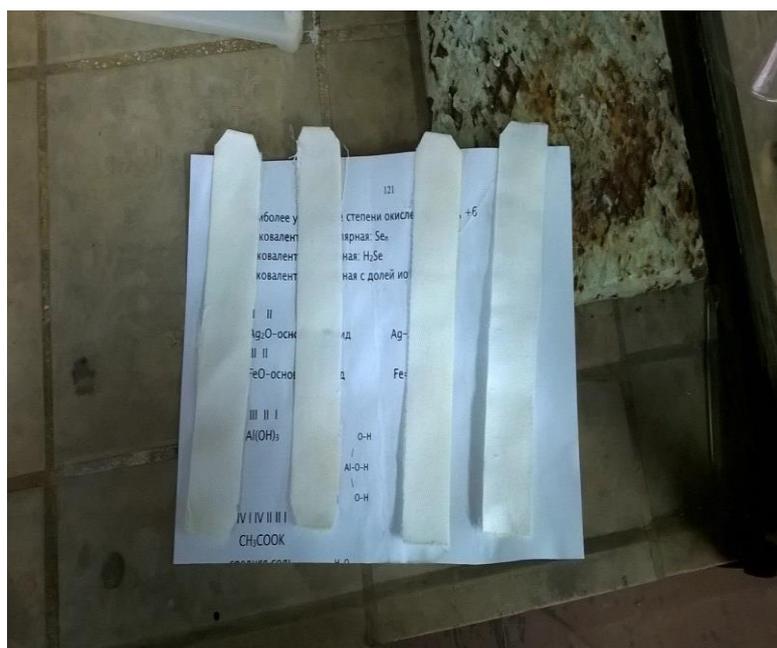


Рис. 5. Фотографии обработанных огнезащитными составами образцов



Рис. 6. Фотография образцов саржи после испытаний по ГОСТ Р ИСО 10528-99

Следует отметить, что после нанесения антипирящих композиций у обеих тканей отсутствовал гриф жесткости поверхности.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18]. Было установлено, что образцы молескина, обработанные составом 300 г Пробана СС на 1 л воды, соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85. Образцы саржи, обработанные составом, содержащим 300 г Пробана СС на 1 л воды, не соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85. Обработанные образцы тканей выдерживали в открытом пламени 30 секунд. Ткань после удаления из пламени не горела и не тлела. Высота обугливания у образцов молескина составила 10 см.

Было установлено, что образцы молескина и саржи, обработанные составом, содержащим 100 г Пробана СС на 1 л воды, не соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85. Поэтому указанный состав не обладает огнезащитными свойствами.



Рис. 7. Фотография образцов молескина после испытаний по ГОСТ Р ИСО 10528-99

Следующим этапом работы явились испытания обработанных образцов молескина и саржи на устойчивость к мокрой обработке в соответствии с ГОСТ 11209-85 (рис. 8, 9).

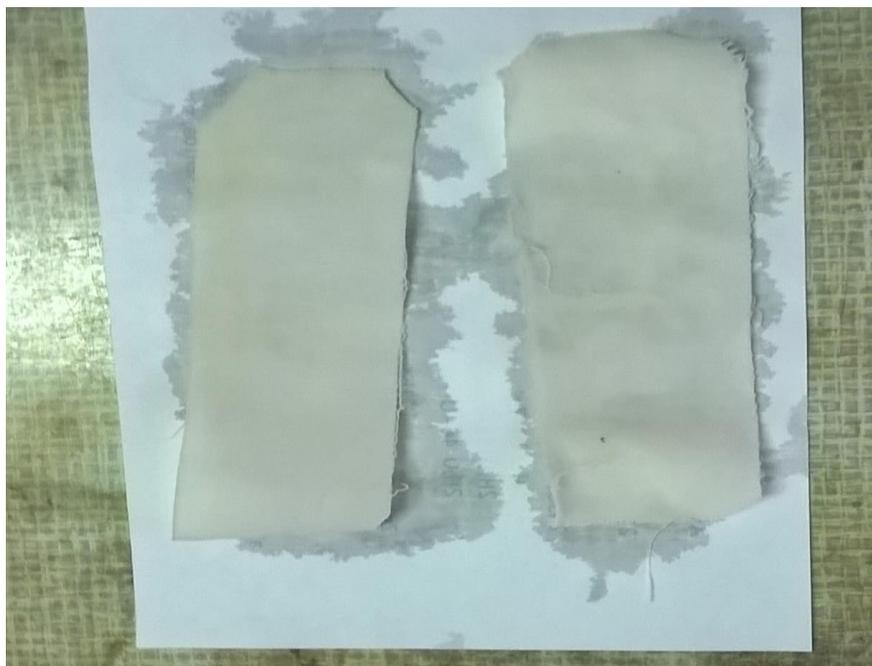


Рис. 8. Фотография образцов отбеленного молескина после мокрой обработки



Рис. 9. Фотография образцов отбеленной саржи после мокрой обработки

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились после мокрой обработки в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18]. Требованиям ГОСТ 11209-85 соответствовали все испытанные образцы. Интересно отметить, что высота обугливания образцов молескина (рис. 10), обработанного составом 600 г Пробана СС на 1 л воды со сшивающим агентом, составила 3,5 см, а образцов молескина, обработанного составом 300 г Пробана СС на 1 л воды со сшивающим агентом, составила 3,7 см. Таким образом, разница составила 0,2 см.

Образцы молескина, обработанного составом 300 г Пробана СС на 1 л воды без сшивающего агента, не соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85.



Рис. 10. Фотография образцов отбеленного молескина после мокрой обработки по ГОСТ Р ИСО 10528-99 и испытания огнезащитных свойств образцов ГОСТ 11209-85

В заключительной части работы были определены значения кислородного индекса для образцов отбеленной саржи и отбеленного молескина.

Для проведения опыта, было заготовлено по три образца каждого материала.

Образец 1 – исходный.

Образец 2 – обработан Пробаном СС в концентрации 600 граммов препарата на 1 литр воды.

Образец 3 – обработан Пробаном СС в концентрации 600 граммов препарата + 10,5 %-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане.

Определение кислородного индекса проводились в соответствии с ГОСТ 21793-76. Результаты приводятся в табл. 11 и 12.

Таблица 11. Определение кислородного индекса для отбеленного молескина

Номер образца	Кислородный индекс	Высота обугливания
Образец №1	18%	4,5 см
Образец №2	30%	3 см
Образец №3	30%	3 см

Таблица 12. Определение кислородного индекса для отбеленной саржи

Номер образца	Кислородный индекс	Высота обугливания
Образец №1	17%	4,5 см
Образец №2	28%	4 см
Образец №3	28%	4 см

Анализ данных табл.11 и 12 показывает, что огнезащитная обработка молескина приводит к повышению кислородного индекса на 12 об. %, саржи – на 11 об. %. Большой огнестойкостью обладает молескин. Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно тем, что образцы молескина, имеющего меньшую поверхностную плотность, имеют большие значения привеса огнезащитного компонента.

2.2. Использование модификаций диоксида кремния для огнезащиты хлопчатобумажных тканей

В качестве альтернативы коммерческому препарату Афламмит SAP были использованы частицы диоксида кремния в виде аэросила марки «Ковелос» и микрогранул, полученных гидролизом тетраэтоксисилана по методу Штобера.

На начальном этапе была отработана методика получения частиц оксида кремния. Синтез наносфер оксида кремния проводится методом Штобера, заключающимся в гидролизе тетраэтилового эфира кремниевой кислоты в водном растворе этилового спирта в присутствии аммиака. Синтез проводится при комнатной температуре, перемешивание раствора проводится при помощи магнитной мешалки. На начальном этапе синтеза образуются зародыши оксида кремния. В дальнейшем происходит равномерное увеличение слоя оксида кремния за счет быстрых скоростей перемешивания. Суспензии наносфер центрифугировались и промывались водой не менее 5 раз. В результате могут быть получены суспензии наносфер диаметром от 100 нм до 800 нм.

Приведем методику синтеза микрогранул SiO_2 по Штоберу.

Для синтеза брали 600 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%), 19 мл NH_3 (концентрация не ниже 25%–32%, лучше всего 40%), 48 мл очищенного тетраэтоксисилана (ТЭОС). Сначала очищали ТЭОС от полимерных форм. Брали 0,5% аммиак с ТЭОС в соотношении 1:5, интенсивно перемешивали 10 минут, после отстаивали 5 минут. После этого выпадал гель, но не всегда. Жидкую часть центрифугировали 10 минут. Из пробирок забирали верхнюю часть, получали ТЭОС, очищенный от полимерных форм. Далее сливали все реагенты, ТЭОС

добавляли последним. Очищенный ТЭОС хранили закрытым и в холодильнике. Использовали интенсивное перемешивание и закрытую посуду. Примерно через 10 минут раствор начинал опалесцировать – мутнеть (немного отдавая красным или голубым, в зависимости от размера микрогранул). Через 40–60 минут синтез был закончен. Для того чтобы установить состав полученных по методу Штобера микрогранул был использован рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ проводился в Ивановском институте ГПС МЧС России на приборе ДР-01 «Радан» с рентгеновской трубкой 0.15БСВ33-Си (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Полученные дифрактограммы сравнивались с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 2004 г.

Полученные дифрактограммы являются рентгеноаморфными, однако на дифрактограммах полученных образцов (рис. 11) наблюдаются характерные максимумы оксида кремния (SiO $_2$).

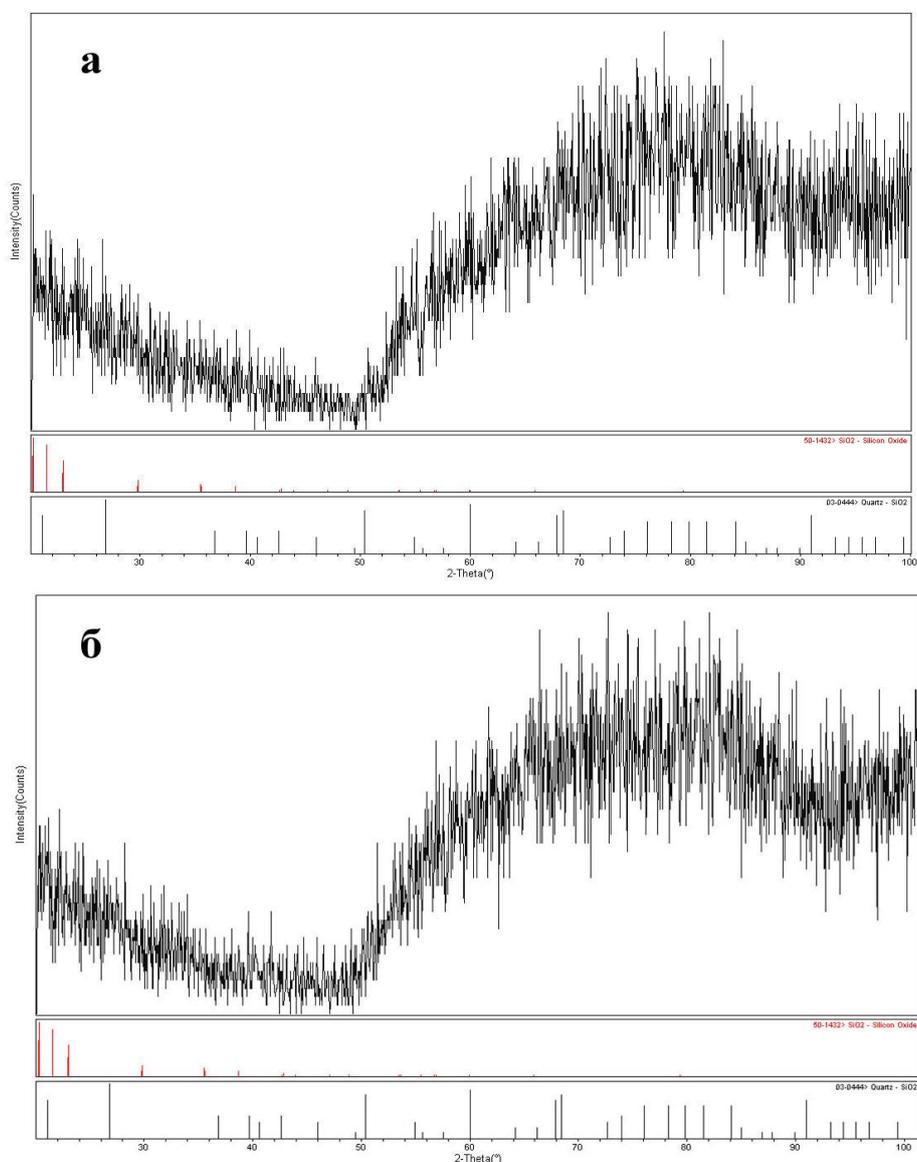


Рис. 11. Дифрактограммы полученных микрогранул SiO $_2$ (а, б)

Для подтверждения наличия в синтезируемых материалах микрогранул оксида кремния (SiO_2), была использована просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия. Размеры частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа фирмы JEOL JEM-1011, при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для исследования образца его подвергали УЗ-диспергированию в гексане, образовавшуюся суспензию наносили на медную подложку последовательно покрытую формваром и углеродом.

Размеры частиц также определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа фирмы JEOL JSM-6380LA, при ускоряющем напряжении 30 кВ. Разрешающая способность 3 нм в режиме регистрации вторичных электронов. Для исследования образца его помещали на углеродный скотч и напыляли в вакуумной напылительной установке углерод на поверхность образца.

На рис. 12 представлены микрофотографии и диаграммы распределения микрогранул по размерам для полученных материалов. На снимках ясно различимы черные сферические области (микрогранулы оксида кремния (SiO_2)); размер микрогранул находится в диапазоне от 450 нм до 550 нм (средний размер микрогранул составил 500 нм).

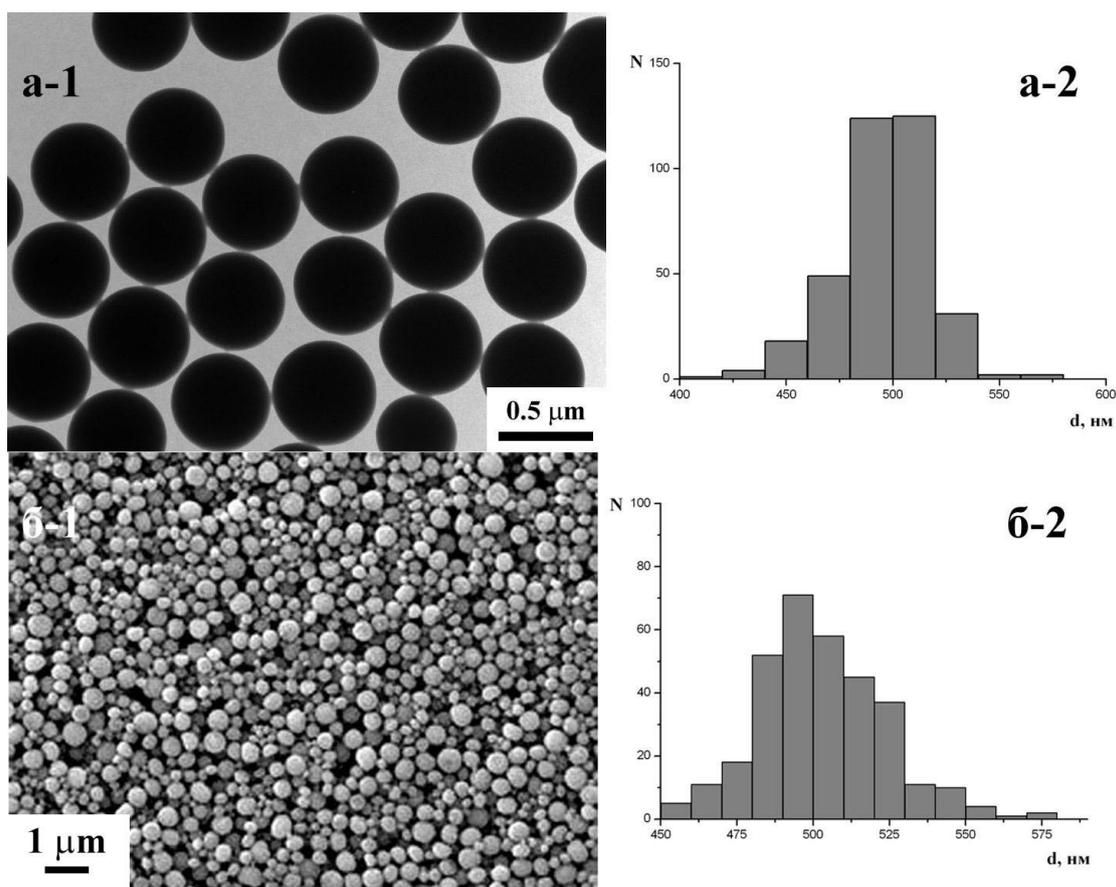


Рис. 12. ПЭМ микрофотография (а-1) и диаграмма распределения (а-2), СЭМ микрофотография (б-1) и диаграмма распределения (б-2) по размерам для полученных микрогранул диоксида кремния (SiO_2)

Таким образом, установлено, что отработанная нами методика получения микрогранул диоксида кремния (SiO_2) по методу Штобера позволяет синтезировать изолированные друг от друга сфероподобные микрогранулы со средними размерами гранул от 450 нм до 550 нм (средний размер микрогранул составил 500 нм).

В нашей работе сделана попытка использовать составы на основе диоксида кремния в качестве огнезащитного для хлопчатобумажной ткани «бязь отбеленная» АРТ 152, поверхностная плотность 126 г/м^2 . В одном случае использовался коммерческий препарат Ковелос, а в другом – наночастицы, полученные гидролизом тетраэтоксисилана по методу Штобера

Оба препарата наносились на образцы тканей методом плюсования из водно-этанольного раствора. Затем образцы высушивались. Далее для фиксации микрогранул образцы окунались в 1%-ный раствор эмульсии «DirtGlue» американского производства. Термофиксация составов происходила при температуре 80°C .

Следует отметить, что привес ткани с нанесенным коммерческим препаратом «Ковелос» составил 10.1 масс.%, а с наночастицами, полученными гидролизом тетраэтоксисилана по методу Штобера, – 9.1 масс.%.

Испытания на огнезащитные свойства проводили в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18].

Результаты испытаний показали отсутствие антипирящего эффекта обоих составов. Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно двумя причинами. Первая заключается в недостаточном количестве диоксида кремния, нанесенного на ткань. Вторая – в возможном содержании горючих компонентов в эмульсии, используемой для фиксации SiO_2 .

На измерителе плотности теплового потока «ИПП-2» был оценен коэффициент задержки теплового потока (табл. 13).

Таблица 13. Величины интенсивности теплового излучения

Ткань	Состав	Q	Q _{тк.}	n (%)
Бязь отбеленная АРТ 152	-	698	225	67.8
	Ковелос	708	135	81.1
	SiO_2 +1%-ный р-р эмульсии «DirtGlue»	709	178	72.1

Коэффициент задержки теплового потока исходным образцом ткани «бязь отбеленная» составил 67.8%. Ткани с нанесенным препаратом «Ковелос» – 81.1%, ткани с нанесенными микрогранулами, полученными гидролизом тетраэтоксисилана по методу Штобера, – 72.1%.

Результаты проведенных исследований показали, что нанесение препарата «Ковелос» увеличивает коэффициент задержки теплового потока на 13.3%, нанесение микрогранул, полученными гидролизом тетраэтоксисилана по методу Штобера, – на 4.3%. Таким образом, бязь с нанесенным коммерческим

препаратом имеет значение коэффициента задержки теплового потока на 9.0% больше, чем ткань с синтезированными микрогранулами.

В продолжение проведенных исследований нами была предпринята попытка ввести препарат «Ковелос» в составы огнезащитных композиций на основе Афламита. Для повышения коэффициента теплового отражения тканями специального назначения в огнезащитные композиции было добавлено от 1 до 3.5 масс. % «Ковелоса» (коммерческого препарата, состоящего из микрочастиц диоксида кремния размером 500 нм). В качестве сшивающего агента использовался 1,4-дибромбутан. Огнезащитные составы наносились на образцы молескина, саржи и авизента.

Перед нанесением огнезащитных композиций образцы тканей в течение 72 часов выдерживали в воде, меняя ее через каждые 24 часа. Высушивали. Обработывали горячим паром.

Антипирирующий состав на основе водного раствора Афламита SAP наносился на образцы тканей методом плюсования. Для приготовления раствора Афламита SAP брали 600 граммов препарата и 1000 граммов H₂O. Нанесенные составы подвергали термофиксации при температуре 150^oC в течение 15 минут. Далее шпателем на образцы тканей наносили 9.22 %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане с добавлением 1 и 3.5 масс.% «Ковелоса» соответственно и сушили на воздухе.

Характеристики тканей после обработки огнезащитными композициями приведены в таблицах 14–18.

В указанных таблицах образец 1 обработан водным раствором Афламита SAP и 9.22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, образец 2 – водным раствором Афламита SAP и 9.22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, содержащем 1 масс. % «Ковелоса», образец 3 – водным раствором Афламита SAP и 9.22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, содержащем 3.5 масс. % «Ковелоса».

Таблица 14. Характеристики молескина окрашенного С27-ЮД после обработки огнезащитным составом

№ образца	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	250	2,1909	0,5635	37,5667	36,04
2	250	2,2504	0,5657	37,7133	36,13
3	250	2,2106	0,5635	37,5667	36,04

Как показывает анализ данных табл. 14, при добавлении в огнезащитную композицию микрочастиц диоксида кремния привес молескина окрашенного практически не изменяется.

**Таблица 15. Характеристики молескина отбеленного С27-ЮД
после обработки огнезащитным составом**

№ образца	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	220	2,0756	0,5438	36,2533	35,23
2	220	2,1469	0,5642	37,6133	36,07
3	220	2,2335	0,5868	39,1200	36,98

Как показывает анализ данных табл.15, при добавлении в огнезащитную композицию микрочастиц диоксида кремния привес молескина отбеленного увеличивается при увеличении массовой доли диоксида кремния.

**Таблица 16. Характеристики саржи металлизированной С4А цвет К-25-5
после обработки огнезащитным составом**

№ образца	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	260	1,5390	0,3941	26,2733	28,27
2	260	1,4532	0,3610	24,0667	26,52
3	260	1,7282	0,4691	31,2733	31,93

**Таблица 17. Характеристики саржи отбеленной С33-ЮД МАПС
после обработки огнезащитным составом**

№ образца	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	310	0,7434	0,1697	11,3133	14,51
2	310	0,6623	0,1510	10,0667	13,12
3	310	0,8740	0,2010	13,4000	16,74

Как показывает анализ данных табл. 14–18 при добавлении в огнезащитную композицию микрочастиц диоксида кремния привес саржи металлизированной, саржи отбеленной и авизента увеличивается только при концентрации SiO_2 3,5 масс.%.

**Таблица 18. Характеристики авизента гладкокрашенного С21-ЮД
после обработки огнезащитным составом**

№ образца	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	393	1,6927	0,2860	19,0667	22,24
2	393	1,7093	0,2892	19,2800	22,43
3	393	1,7921	0,3038	20,2538	23,30

Следует отметить, что после нанесения антипиррирующих композиций у саржи металлизированной в отличие от саржи отбеленной появился гриф жесткости поверхности. Гриф жесткости поверхности появился и у авизента (рис. 13–16).

Анализ рис. 13–16 показывает, что на рис. в и г видны микрогранулы «Ковелоса» – микрочастицы диоксида кремния, прикрепившихся к поверхности ткани после обработки огнезащитными композициями.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85 [18] и ГОСТ Р 50810-95 [22]. Было установлено, что все исследуемые составы обладали огнезащитными свойствами. Следует отметить, что испытания в соответствии с требованиями ГОСТ 11209-85 проводились в более жестких условиях по сравнению с требованиями ГОСТ Р 50810-95. Обработанные образцы тканей выдерживали в открытом пламени 20–30 секунд. Ткань после удаления из пламени не горела и не тлела. Высота обугливания составила для образцов молескина – 9 см, саржи – 10 см.

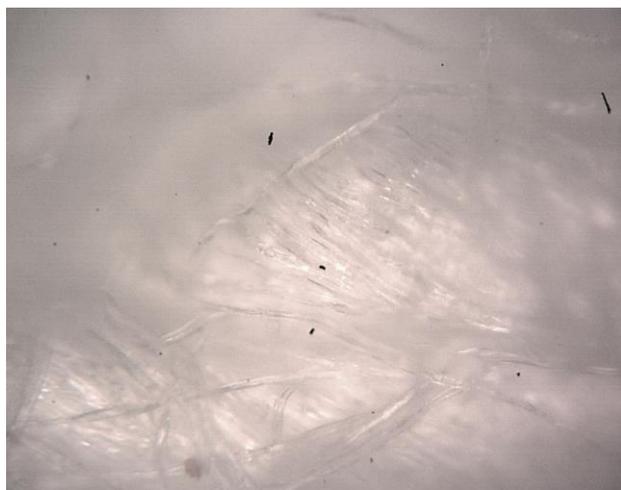
После проведения мокрой обработки по ГОСТ 12.4.049-78 [19] образцы проверяли на наличие антипиррирующего эффекта по ГОСТ 11209-85. Испытания показали следующие результаты. Саржа металлизированная выдерживала открытое пламя 20 секунд, саржа отбеленная – 12 секунд. Таким образом, требованиям ГОСТ 11209-85 удовлетворяли только образцы саржи металлизированной.

В работе был оценен коэффициент задержки теплового потока в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 6942-2007 [23]. Эксперимент проводился на «Измерителе плотности теплового потока ИПП-2». Результаты исследований приведены в табл. 19.

Анализ данных табл. 19 показывает, что все исследованные образцы тканей, обработанные огнезащитной композицией, которая содержит 1 масс.% «Ковелоса», имеют большие значения коэффициента отражения теплового потока по сравнению с образцами тканей, обработанных огнезащитной композицией, которая содержит 3,5 масс.% «Ковелоса».



а)



б)

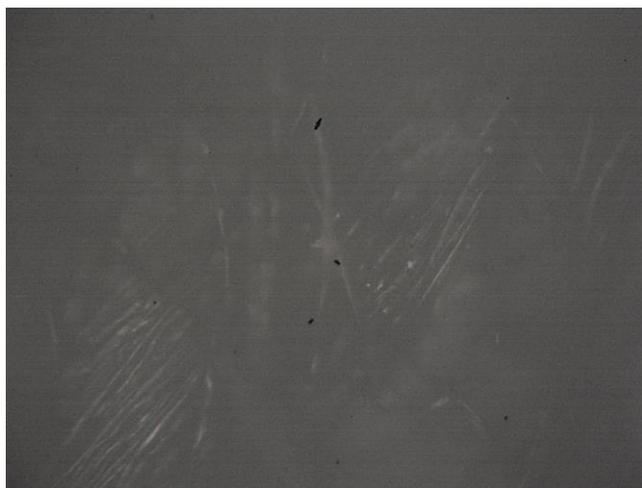


в)

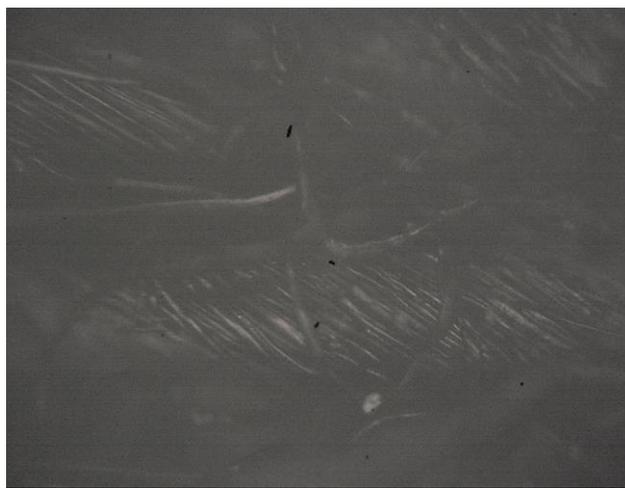


г)

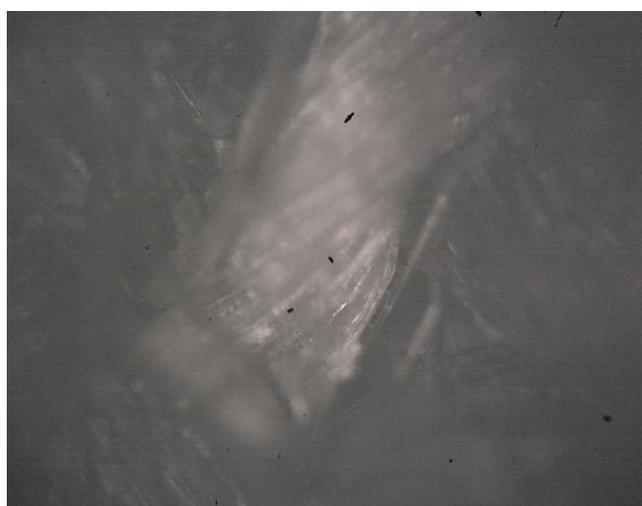
Рис. 13. Фотографии поверхности саржи отбеленной, сделанные на электронном микроскопе «ЛЮМО» с увеличением в 750 раз. (а) – поверхность базового (необработанного) образца; (б) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане; (в) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, содержащем 1 масс. % «Ковелоса». (г) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, содержащем 3,5 масс. % «Ковелоса»



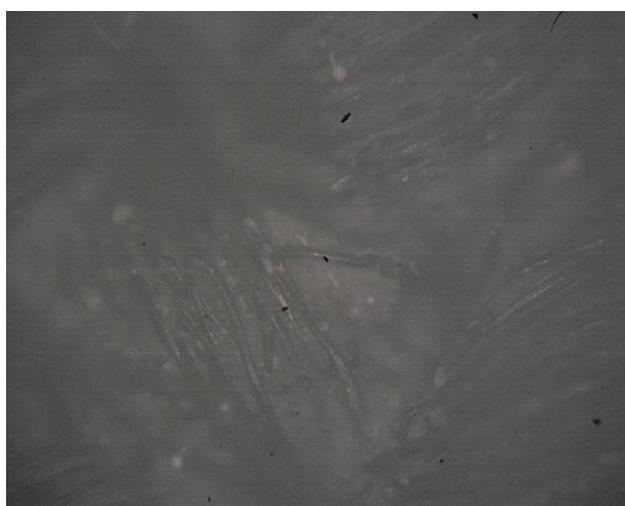
а)



б)

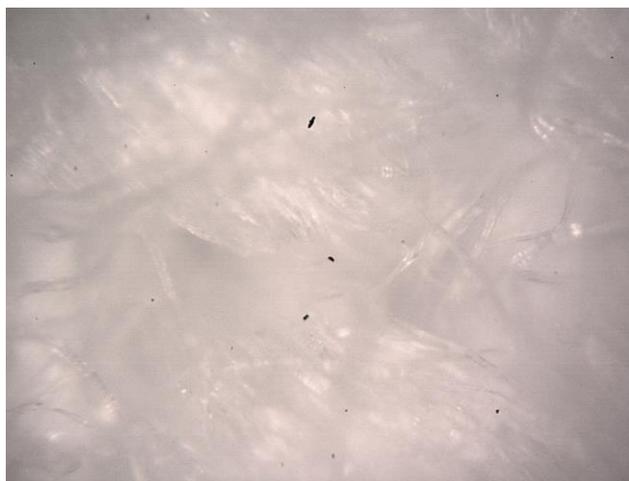


в)

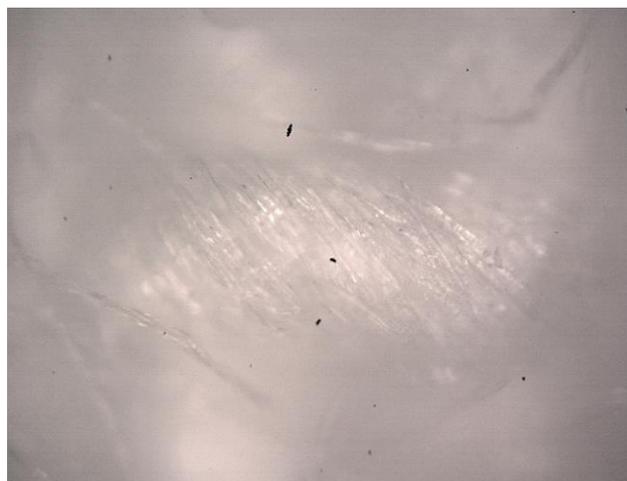


г)

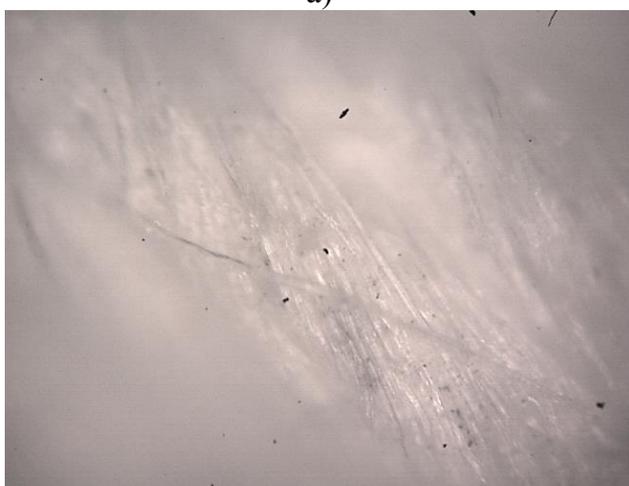
Рис. 14. Фотографии поверхности саржи металлизированной, сделанные на электронном микроскопе «ЛЮМО» с увеличением в 750 раз. (а) – поверхность базового (необработанного) образца; (б) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане; (в) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане, содержащем 1 масс. % «Ковелоса». (г) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане, содержащем 3,5 масс. % «Ковелоса»



а)



б)

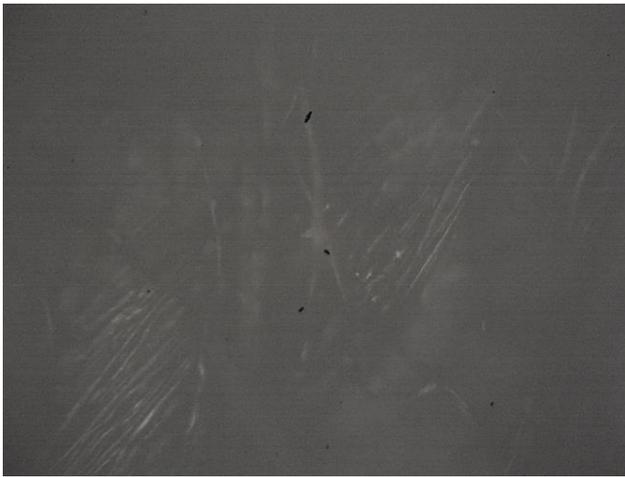


в)

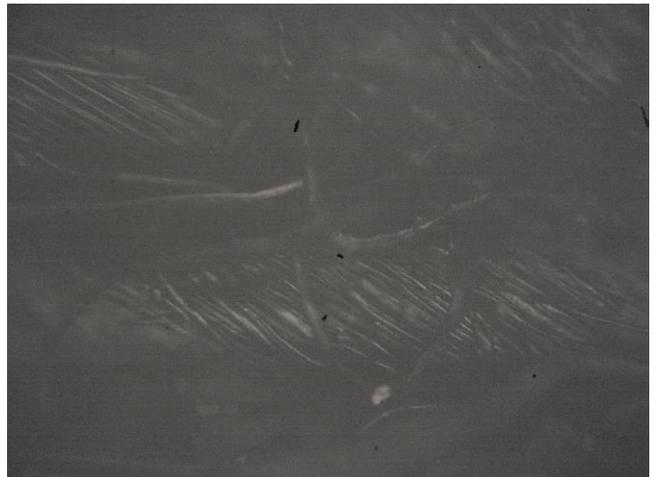


г)

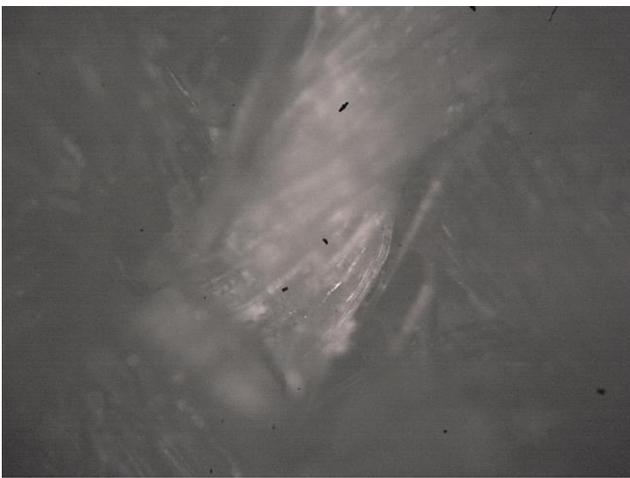
Рис. 15. Фотографии поверхности молескина отбеленного, сделанные на электронном микроскопе «ЛОМО» с увеличением в 750 раз. (а) – поверхность базового (необработанного) образца; (б) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане; (в) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане, содержащем 1 масс. % «Ковелоса». (г) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане, содержащем 3,5 масс. % «Ковелоса»



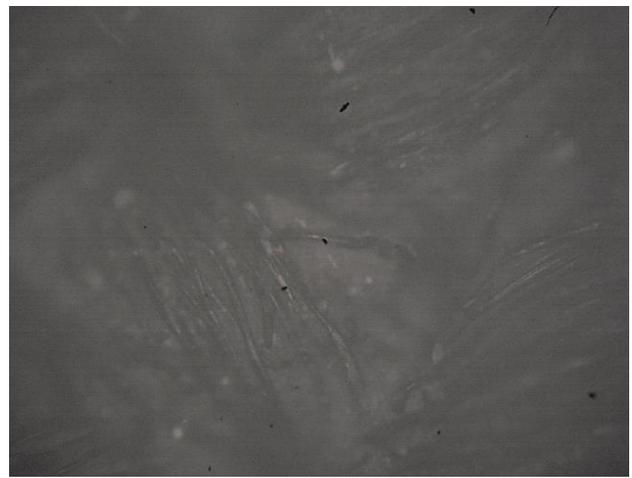
а)



б)



в)



г)

Рис. 16. Фотографии поверхности молескина окрашенного, сделанные на электронном микроскопе «ЛОМО» с увеличением в 750 раз. (а) – поверхность базового (необработанного) образца; (б) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане; (в) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане, содержащем 1 масс. % «Ковелоса». (г) – поверхность образца, обработанного водным раствором Афламита SAP и 9,22%-ным раствором 1,4-дибромбутана в тетрачлорметане, содержащем 3,5 масс. % «Ковелоса»

Таблица 19. Коэффициент задержки теплового потока образцами тканей

Ткань	Состав	n(%)
Молескин окрашенный С27-ЮД (поверхностная плотность 250 г/м ²)	Базовый образец	66,0
	Афламмит SAP	74,5
	Афламмит SAP+ 1 масс. % «Ковелоса»	77,3
	Афламмит SAP+ 3,5 масс. % «Ковелоса»	76,5
Молескин отбеленный С27-ЮД (поверхностная плотность 220 г/м ²)	Базовый образец	79,5
	Афламмит SAP	76,3
	Афламмит SAP+ 1 масс. % «Ковелоса»	77,3
	Афламмит SAP+ 3,5 масс. % «Ковелоса»	76,3
Саржа металлизированная С4А цвет К25-5 (поверхностная плотность 260 г/м ²)	Базовый образец	72,8
	Афламмит SAP	75,2
	Афламмит SAP+ 1 масс. % «Ковелоса»	77,1
	Афламмит SAP+ 3,5 масс. % «Ковелоса»	75,8
Саржа отбеленная С33-ЮД МАПС (поверхностная плотность 310 г/м ²)	Базовый образец	76,8
	Афламмит SAP	78,4
	Афламмит SAP+ 1 масс. % «Ковелоса»	79,2
	Афламмит SAP+ 3,5 масс. % «Ковелоса»	77,9
Авизент гладкокрашенный С21-ЮД (поверхностная плотность 393 г/м ²)	Базовый образец	71,9
	Афламмит SAP	71,8
	Афламмит SAP+ 1 масс. % «Ковелоса»	75,6
	Афламмит т SAP+ 3,5 масс. % «Ковелоса»	69,9

Композиция с 1 масс. % «Ковелоса» наиболее эффективно защищает от воздействия тепла Молескин окрашенный С27-ЮД. Для него коэффициент отражения теплового потока обработанного образца ткани увеличивается на 11% по сравнению с базовым (необработанным), тогда как для остальных образцов тканей он увеличивается всего лишь на 2 – 4 %. (Для молескина отбеленного после обработки наблюдается уменьшение коэффициента отражения теплового потока на 2 %. Для саржи металлизированной после обработки наблюдается увеличение коэффициента отражения теплового потока на 4 %, для саржи отбеленной – на 2%. Для авизента после обработки наблюдается увеличение коэффициента отражения теплового потока на 4 %).

Анализ кривых ТГА показал, что все исследуемые образцы тканей после обработки огнезащитными композициями приобрели большую термостойкость (табл. 20).

Если базовые образцы теряли 100 % массы при температуре 550 °С, то обработанные образцы при температуре 670 °С теряли около 80 % массы. Следует отметить также, что при добавлении в огнезащитные композиции микрочастиц диоксида кремния увеличивается число ступеней распада покрытия, т.е. усложняется и замедляется процесс его термического разложения.

Таблица 20. Данные по температурам фазовых переходов и величинам энергий активаций ступеней разложения образцов тканей

Саржа металлизированная

Образец	$t_{пер 1},$ °С	$E_{a 1},$ kJ/mol	$t_{пер 2},$ °С	$E_{a 2},$ kJ/mol	$t_{пер 3},$ °С	$E_{a 3},$ kJ/mol	$t_{пер 4},$ °С	$E_{a 4},$ kJ/mol
База	304.54	131.80	420.15	155.40	-	-	-	-
№1	41.75	131.60	131.43	106.10	232.42	186.50	524.78	157.50
№2	125.08	143.10	275.50	169.30	449.22	158.00	-	-
№3	51.42	188.40	126.86	118.50	275.62	194.90	504.81	181.80

Конечная точка измерений (изменение веса образца к температуре), %/°С :

База: 100.1/515

№1: 81.54/670

№2: 86.85/670

№3: 83.81/670

Саржа отбеленная

Образец	$t_{пер 1},$ °С	$E_{a 1},$ kJ/mol	$t_{пер 2},$ °С	$E_{a 2},$ kJ/mol	$t_{пер 3},$ °С	$E_{a 3},$ kJ/mol	$t_{пер 4},$ °С	$E_{a 4},$ kJ/mol
База	317.25	117.70	430.44	148.60	-	-	-	-
№1	41.75	316.10	138.49	182.30	279.03	146.90	440.75	156.30
№2	141.10	181.50	282.74	141.60	454.98	156.40	-	-
№3	158.97	190.60	304.45	136.40	425.21	165.90	-	-

Конечная точка измерений (изменение веса образца к температуре), %/°С :

База: 101.60/515

№1: 94.29/670

№2: 93.35/670

№3: 95.26/670

Молескин окрашенный

Образец	$t_{пер\ 1},$ °C	$E_{a\ 1},$ kJ/mol	$t_{пер\ 2},$ °C	$E_{a\ 2},$ kJ/mol	$t_{пер\ 3},$ °C	$E_{a\ 3},$ kJ/mol	$t_{пер\ 4},$ °C	$E_{a\ 4},$ kJ/mol	$t_{пер\ 5},$ °C	$E_{a\ 5},$ kJ/mol
База	99.65	221.20	291.03	129.20	426.62	157.00	-	-	-	-
№1	51.63	202.20	147.67	152.90	235.95	188.60	403.32	237.30	608.11	190.30
№2	51.63	206.30	128.61	99.42	264.20	193.40	354.39	216.30	489.47	190.40
№3	43.59	195.80	122.59	109.30	274.91	198.00	359.61	220.80	485.59	192.10

Конечная точка измерений (изменение веса образца к температуре), %/°C :

База: 100.03/515

№1: 68.60/670

№2: 80.76/670

№3: 80.73/670

Молескин отбеленный

Образец	$t_{пер\ 1},$ °C	$E_{a\ 1},$ kJ/mol	$t_{пер\ 2},$ °C	$E_{a\ 2},$ kJ/mol	$t_{пер\ 3},$ °C	$E_{a\ 3},$ kJ/mol	$t_{пер\ 4},$ °C	$E_{a\ 4},$ kJ/mol	$t_{пер\ 5},$ °C	$E_{a\ 5},$ kJ/mol	$t_{пер\ 6},$ °C	$E_{a\ 6},$ kJ/mol
База	314.83	132.80	425.00	150.10	-	-	-	-	-	-	-	-
№1	48.52	199.00	125.08	105.30	233.1 2	179.20	279.73	192.70	349.6 5	210.80	511.3 7	199.00
№2	44.30	137.40	124.73	106.70	276.3 3	190.10	349.64	208.30	461.3 9	192.80	-	-
№3	127.19	102.60	278.32	191.70	349.6 5	208.30	466.17	169.40	-	-	-	-

Конечная точка измерений (изменение веса образца к температуре), %/°C :

База: 102.01/540

№1: 84.83/670

№2: 84.51/670

№3: 84.76/670

Авизент

Образец	$t_{пер\ 1},$ °C	$E_{a\ 1},$ kJ/mol	$t_{пер\ 2},$ °C	$E_{a\ 2},$ kJ/mol	$t_{пер\ 3},$ °C	$E_{a\ 3},$ kJ/mol	$t_{пер\ 4},$ °C	$E_{a\ 4},$ kJ/mol	$t_{пер\ 5},$ °C	$E_{a\ 5},$ kJ/mol
База	42.45	213.40	309.39	113.20	419.56	157.20	-	-	-	-
№1	44.17	184.00	131.43	137.50	276.91	150.30	478.17	155.50	-	-
№2	39.37	106.00	139.20	132.00	276.20	173.00	454.87	174.60	-	-
№3	50.22	241.70	146.97	136.40	276.20	189.50	456.28	178.50	577.04	178.70

Конечная точка измерений (изменение веса образца к температуре), %/°C :

База: 99.49/470

№1: 97.52/640

№2: 87.41/670

№3: 85.30/660

2.3. Использование препаратов Пироватекс и Пекофлам для огнезащитной обработки тканей специального назначения

Для огнезащитной обработки тканей специального назначения кроме Препарата Афламмит SAP используют препараты Пироватекс и Пекофлам.

Пекофлам HFC: первый огнезащитный препарат, соответствующий стандарту Эко-Текс 100. 10 марта 2015 года компания Аркрома, мировой лидер в области специализированных химических продуктов, объявила, что Пекофлам HFC (Пекофлам HFC) – новый, не содержащий галогенов антипирен в порошковой форме, наносимый методом покрытия, Пекофлам HFC, с ноября 2014 официально признан продуктом, сертифицированным Ассоциацией институтов Эко-Текс.

Будучи первой порошкообразной добавкой, с возможностью нанесения методом покрытия, Пекофлам HFC будет поддерживать текстильных производителей и производителей защитной одежды в достижении ими соблюдения требований стандарта Эко-Текс 100 и эффективной огнезащитной отделки их готовой продукции.

- инновационная порошкообразная добавка сочетает в себе эффективность и физические свойства обычных галогенированных огнезащитных (FR) средств и самых современных негалогенированных растворов для противопожарной защиты

- первый зарегистрированный порошкообразный препарат для огнезащитной отделки, поддерживающий усилия текстильной отрасли в достижении соответствия огнестойких продуктов требованиям стандарта Эко-Текс 100

- возможными областями применения являются военная и защитная одежда, салоны транспортных средств и высококачественная обивка сидений

Порошок Пекофлам HFC (Пекофлам HFC) представляет собой органическое фосфорно-азотистое соединение с отличным действием на синтетических материалах, включая полиамидные волокна и смеси. Уникальный химический механизм показывает высокую эффективность по сравнению с обычно используемыми химическими веществами на основе азота и/или фосфора.

Кроме того, продукт применим в системах на водной основе, а также в «зеленых» системах на основе растворителей, внесенных в стандарт Эко-Текс 100, поэтому предлагает более высокую гибкость в выборе ткани для нанесения покрытий, обслуживающих различные сегменты конечного использования. Экологический профиль позволяет использовать продукт в нанесении покрытий, имеющих прямой и косвенный контакт с кожей.

Основное преимущество Пекофлама HFC является его способность комбинировать эффекты и свойства выбранных галогенированных и не галогенированных технологий в решении противопожарной защиты для различных полимерных покрытий.

Таким образом, Пекофлам НФС предлагает устойчивую долгосрочную альтернативу для покрытий синтетических текстильных материалов, отвечающих критериям стандарта Эко-Текс 100 и является нашим ответом на общую тенденцию к более экологически совместимым материалам и конечным продуктам, которые представляют значительно меньшую опасность для здоровья.

Критерии Эко-Текс стандарта обеспечивают производителей текстильной и швейной продукции единым научно-обоснованным критерием для оценки потенциально вредных веществ в текстильной промышленности.

Этикетки Эко-Текс показывают дополнительные преимущества протестированной на безопасность для кожи одежды и других текстильных изделий в интересах конечного пользователя. Поэтому тест-этикетка является важным инструментом для принятия решений по закупке текстиля.

Оеко-Тех® и пекофлам® являются зарегистрированными товарными знаками.

Рассмотрев свойства препарата Пекофлам, остановимся на свойствах препарата Пироватекс.

В качестве огнезащитной пропитки компания «Чайковский текстиль» использует препарат Пироватекс® фирмы Huntsman (Ciba). Пироватекс® проникает внутрь нити и за счет прочных ковалентных связей с хлопком придает ткани уникальные огнезащитные свойства. Огнезащитные ткани «Чайковский текстиль» соответствуют EN 531.

Одежда из этой ткани:

- не горит и не плавится при воздействии открытого огня и высоких температур
- не тлеет после пребывания в пламени в течение 30 секунд
- сохраняет первоначальную форму при воздействии огня
- свойства самозатухания сохраняются в течение всего срока эксплуатации
- сохраняет защитные свойства после 100 циклов стирки
- гарантирует безопасность для здоровья: концентрация свободного формальдегида соответствует требованиям ГОСТ Р 50729-95 и Эко Текс 100 по III классу, рН ткани нейтральный 6,0 – 7,0.

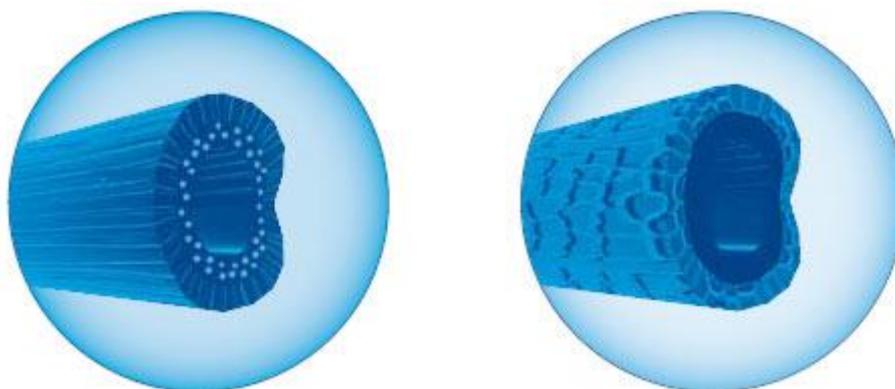
Компания «Чайковский текстиль» разработала линейку инновационных огнезащитных тканей **FRall** (рис. 17) для изготовления спецодежды различных отраслей промышленности. Разработка основана на базе огнезащитной химии нового поколения.

В процессе обработки на волокне образуются водонерастворимые полимеры огнезащитного препарата и одновременно формируются прочные химические связи между образовавшимся огнезащитным полимером и волокном, что повышает устойчивость огнезащитной отделки к различным условиям эксплуатации и к мокрым обработкам: в процессе эксплуатации, после стирок и химчисток ткань сохраняет свои огнезащитные свойства.



Рис. 17. Изображение технологии FRall

В качестве огнезащитной пропитки компания «Чайковский текстиль» использует препарат Пироватекс, который проникает внутрь нити и за счет прочных ковалентных связей с хлопком придает ткани уникальные огнезащитные свойства. Схема структуры волокна с огнезащитной обработкой приводится на рис. 18. Огнезащитные ткани «Чайковский текстиль» соответствуют EN 531.



**Технология нанесения
огнезащитной отделки
«Чайковский текстиль»**

Препарат Пироватекс® проникает
внутрь волокна, благодаря чему
происходит реакция «сшивки»

**Технология нанесения другой
огнезащитной отделки**

Происходит полимеризация отделки
на поверхности

Рис. 18. Сравнительная схема структуры волокна с огнезащитной обработкой

Рассмотрим возможности применения препаратов Пекофлам и Пироватекс для хлопчатобумажных тканей специального назначения – авизента и саржи. Целью нашего исследования явился поиск минимальных концентраций препаратов, при которых сохраняется их огнезащитное действие.

Дело в том, что производители препаратов рекомендуют достаточно высокие их концентрации для достижения антипиряющего действия. После подобной обработки ткань приобретает жесткий гриф и затрудняется процесс изготовления швейных изделий.

Перед нанесением огнезащитных композиций образцы тканей в течение 72 часов выдерживали в воде, меняя ее через каждые 24 часа. Высушивали. Обработывали горячим паром.

Антипиряющий состав на основе водного раствора Пироватекса и RekoFlam наносился на образцы авизента и саржи С-18 методом плюсования. Нанесенные составы подвергали термофиксации при температуре 150⁰С в течение 15 минут. Результаты испытаний сведены в табл. 20 и 21. Исследованы были ранее рассмотренные образцы саржи С-18 и авизента.

**Таблица 20. Характеристики саржи С-18
после обработки огнезащитными составами**

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Саржа С18			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	310	-	-	-	-
2	310	0.40	0.14	45.45	12.50
3	310	0.20	0.07	22.72	6.45
4	310	0.10	0.04	11.36	3.44
5	310	0.30	0.11	34.09	10.00
6	310	0.20	0.07	22.72	6.45
7	310	0.10	0.03	11.36	3.33

**Таблица 21. Характеристики авизента
после обработки огнезащитными составами**

№ образца ткани	Начальная поверхностная плотность ткани, $\frac{г}{м^2}$	Авизент			
		Абсолютный привес, г	Привес, $\frac{г}{г}$ ткани	Привес, $\frac{г}{м^2}$	Привес, %
1	393	-	-	-	-
2	393	0.30	0.09	33.33	8.00
3	393	0.30	0.09	33.33	8.00
4	393	0.10	0.03	11.11	2.90
5	393	0.40	0.12	44.44	10.81
6	393	0.20	0.06	22.22	5.26
7	393	0.10	0.03	11.11	2.80

Примечание.

Образец №1 исходный

Образец №2 обработан раствором пироватекса 300г/л

Образец №3 обработан раствором пироватекса 200г/л

Образец №4 обработан раствором пироватекса 100г/л

Образец №5 обработан раствором пекофлама 300г/л

Образец №6 обработан раствором пекофлама 200г/л

Образец №7 обработан раствором пекофлама 100г/л

Анализ данных табл. 20 и 21 показывает, что образцы авизента, имеющего большие значения поверхностной плотности, имеют несколько меньшие значения привеса.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с ГОСТ 11209-85. Обработанные образцы тканей выдерживали в открытом пламени 30 секунд. Ткань после удаления из пламени по требованиям ГОСТ 11209-85 не должна ни гореть, ни тлеть.

Результаты испытаний показали следующее. Образцы саржи С18 и авизента, обработанные раствором пироватекса с концентрацией 300 г/л воды, соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85. Высота обугливания составила для саржи С18 – 10 см, для авизента – 15 см. Образцы саржи С18 и авизента, обработанные раствором Пироватекса с концентрациями 200 г/л воды и 100 г/л воды не соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85.

Образцы саржи С18 и авизента, обработанные раствором Пекофлама с концентрацией 300 г/л воды, соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85. Высота обугливания составила для саржи С18 – 8,5 см, для авизента – 12,5 см.

Образцы авизента, обработанные раствором Пекофлама с концентрацией 200 г/л воды, соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85. Высота обугливания для них составила 14,5 см. Следует отметить, что образцы саржи С18, обработанные аналогичным составом, в течение 30 секунд выдерживали открытое пламя, но при выведении из зоны горения продолжали тлеть. Поэтому их огнезащитные свойства не соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85.

Образцы саржи С18 и авизента, обработанные раствором Пекофлама с концентрацией 100 г/л воды, не соответствовали требованиям ГОСТ 11209-85.

Исходя из вышесказанного, огнезащитную обработку саржи С18 и авизента можно проводить составами, минимальное содержание Пироватекса в которых 300 г/л воды. Для огнезащитной обработки авизента достаточно 200 г/л воды Пекофлама, для огнезащитной обработки саржи С18 концентрация Пекофлама должна составлять 300 г/л воды.

В следующей части работы были определены значения кислородного индекса и скорости распространения пламени для образцов саржи С18 и авизента, обработанных составами, содержащими минимальную концентрацию антипиррирующего компонента (табл.22–25).

В соответствии с требованиями ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса» [24] для образцов, не поддерживающих горения на воздухе кислородный индекс (КИ) начинают измерять со значения 23.

**Таблица 22. Результаты определения КИ авизента,
обработанного препаратом Пироватекс (концентрация 300г/л воды)**

№ образцов	Кислородный индекс	Потеря массы %	Скорость распространения пламени, мм/с	Соответствия требованиям ГОСТ
1	25	12.09	0.58	Соответствует
2	26	6.58	1.12	Соответствует
3	27	9.61	2.07	Не соответствует

**Таблица 23. Результаты определения КИ саржи С18,
обработанной препаратом Пироватекс (концентрация 300г/л воды)**

№ образцов	Кислородный индекс	Потеря массы %	Скорость распространения пламени, мм/с	Соответствия требованиям ГОСТ
1	24	1.41	1.73	Соответствует
2	25	3.86	1.40	Не соответствует
3	26	5.40	1.28	Не соответствует

Анализ данных табл. 22 и 23 показывает, что для антипирюющих составов, содержащих 300 г Пироватекса/л воды, КИ для образцов авизента составляет 26, для образцов саржи С-18–24, т.е. авизент обладает большей огнестойкостью, для поддержания горения обработанных образцов авизента требуется большая объемная доля кислорода в его смеси с азотом.

**Таблица 24. Результаты определения КИ саржи С18,
обработанной препаратом Пироватекс (концентрация 300г/л воды)**

№ образцов	Кислородный индекс	Потеря массы %	Скорость распространения пламени, мм/с	Соответствия требованиям ГОСТ
1	23	4.44	1.33	Соответствует
2	24	13.18	0.61	Соответствует
3	25	23.06	0.76	Не соответствует

**Таблица 25. Результаты определения КИ саржи С18,
обработанной препаратом Пироватекс (концентрация 300г/л воды)**

№ образцов	Кислородный индекс	Потеря массы %	Скорость распространения пламени, мм/с	Соответствия требованиям ГОСТ
1	24	1.41	0.04	Соответствует
2	25	3.86	1.03	Не соответствует
3	26	5.40	1.29	Не соответствует

Интересно отметить, что для образцов авизента, обработанного составом с концентрацией 200 г Пекофлама/л воды, и саржи С18, обработанной составом с концентрацией 300 г Пекофлама/л воды, значения КИ одинаковы и составляют 24.

Далее была исследована скорость распространения пламени при различных значениях кислородного индекса обработанных различными составами (табл. 26–29, рис. 19–22).

Таблица 26. Скорость распространения пламени по образцам авизента, обработанного Пироватексом (300г/л воды) при различных значениях КИ

Значение КИ	19	21	23	27	31
Скорость распространения пламени, мм/с	0.6	0.83	1.06	2.07	2.67

Таблица 27. Скорость распространения пламени по образцам саржи С18, обработанной Пироватексом (300г/л воды) при различных значениях КИ

Значение КИ	19	21	23	27	31
Скорость распространения пламени, мм/с	0.6	0.9	0.97	2.17	3.77

Таблица 28. Скорость распространения пламени по образцам авизента, обработанного Пекофламом (200г/л воды) при различных значениях КИ

Значение КИ	19	21	23	27	31
Скорость распространения пламени, мм/с	0.77	1.50	1.33	1.43	1.77

Таблица 29. Скорость распространения пламени по образцам саржи С18, обработанной Пекофламом (300г/л воды) при различных значениях КИ

Значение КИ	19	21	23	27	31
Скорость распространения пламени, мм/с	0.47	0.73	1.30	2.33	2.40

Авизент (Пироватекс 300 г/л)

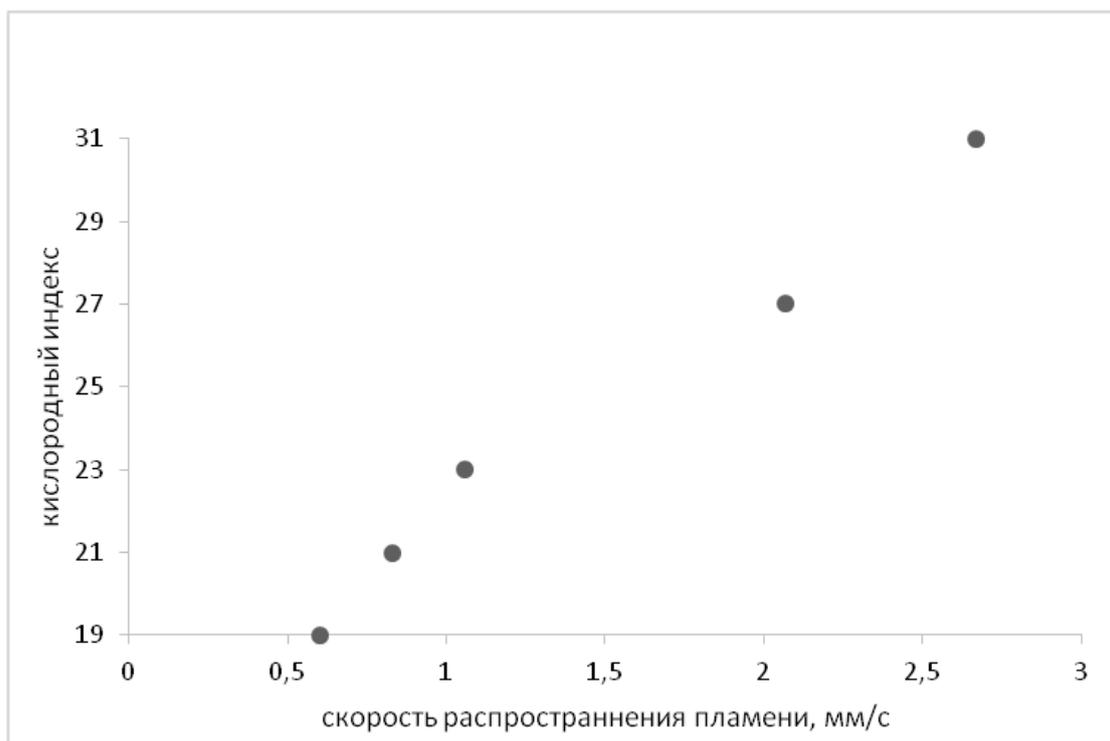


Рис. 19. Зависимость скорости распространения пламени от значения кислородного индекса для образцов авизента, обработанного Пироватексом с концентрацией 300 г/л воды

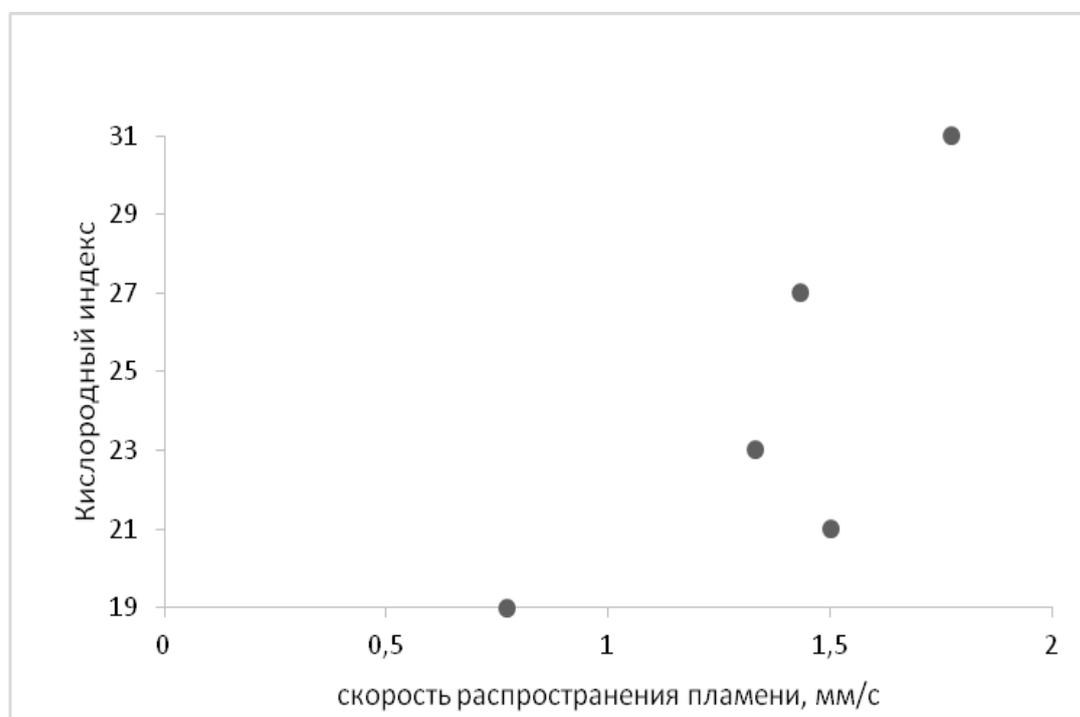


Рис. 20. Зависимость скорости распространения пламени от значения кислородного индекса для образцов авизента, обработанного Пекофламом с концентрацией 200 г/л воды

Саржа С-18 (Пекофлам 300г/л)

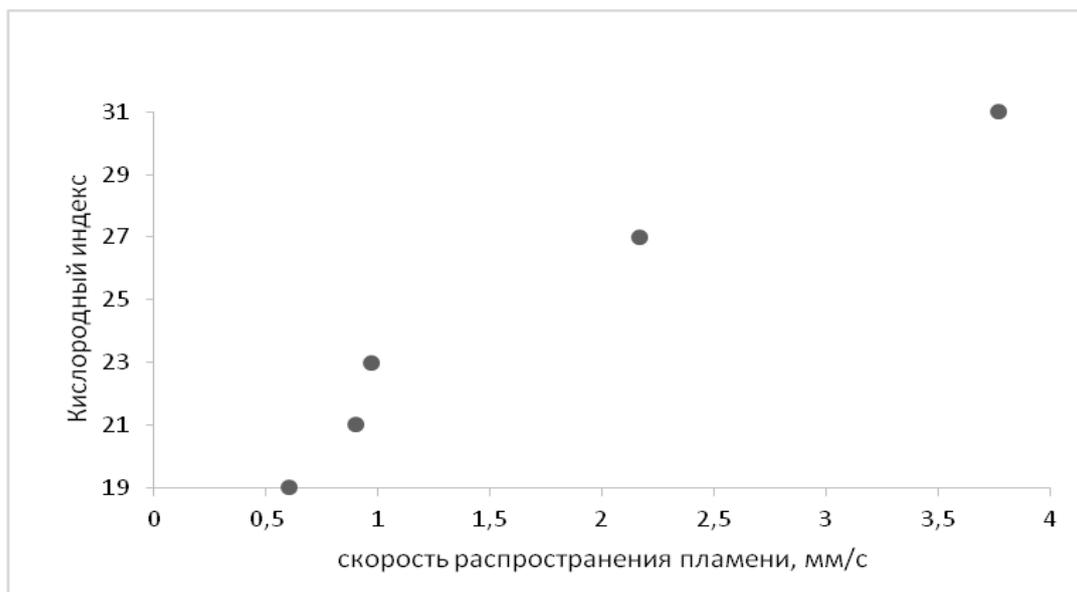


Рис. 21. Зависимость скорости распространения пламени от значения кислородного индекса для образцов саржи С18, обработанной Пекофламом с концентрацией 300 г/л воды

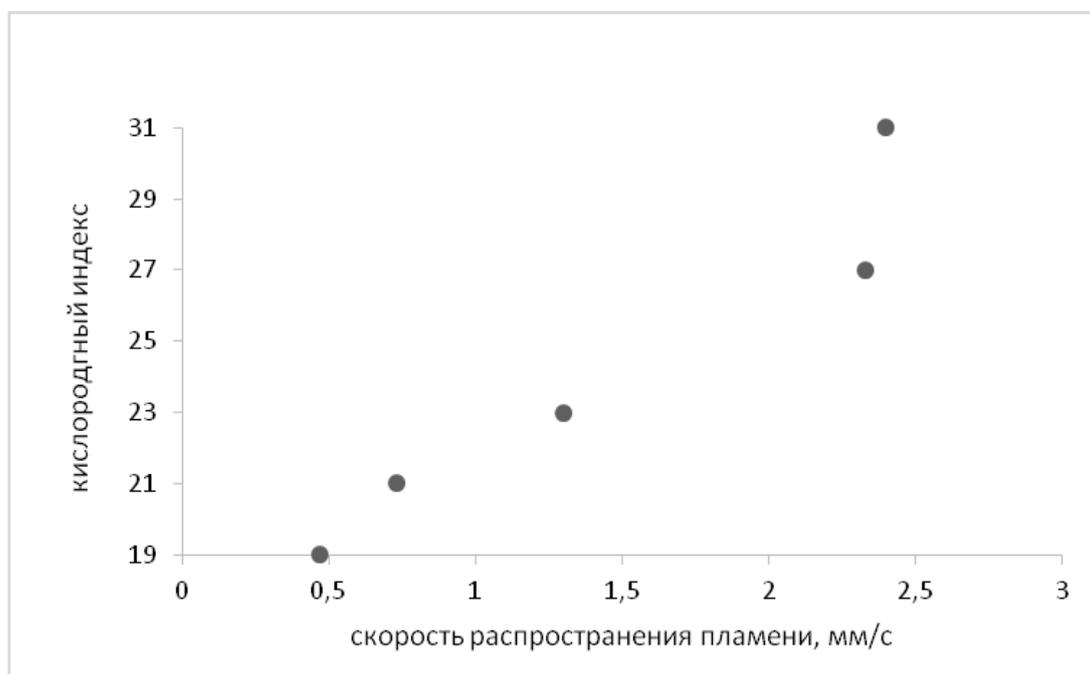


Рис. 22. Зависимость скорости распространения пламени от значения кислородного индекса для образцов саржи С18, обработанной Пироватексом с концентрацией 300 г/л воды

Анализ данных таблиц 26–29 и рис. 19–22 показывает, что с ростом значений кислородного индекса увеличивается и скорость распространения пламени. Следует отметить, что в случае авизента меньшая скорость распространения пламени наблюдается при использовании Пекофлама в качестве антипиррирующего компонента, в случае же саржи С-18, наоборот, меньшая скорость распространения пламени наблюдается при использовании Пироватекса в качестве антипиррирующего компонента. Наибольшие значения скорости распространения пламени наблюдались в случае саржи С-18, обработанной составом, содержащим 300 г Пекофлама/л воды.

ГЛАВА 3. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Процесс подготовки ткани к пропитке

Ткани, подлежащие пропитке, должны быть очищены от посторонних включений: солей, от пыли и грязи, масел и т. д. Не допускается нанесение состава на мокрые, масляные или грязные ткани.

После того, как ткань была очищена от загрязнителей её необходимо просушить, данная процедура поможет добиться максимально качественной обработки.

Следует обратить внимание на текст технического паспорта тканей. Изготовителем, как правило, в ходе заключительной стадии производства тканей проводится их обработка (аппретирование) пропиточными составами. В том числе, тканям придаются водоотталкивающие свойства. Эти свойства устраняются при стирке тканей с температурой воды от 30°C и выше. Если водоотталкивающие свойства ткани не устранить – огнезащитная обработка средством будет безрезультатной. Ткань следует постирать или проводить пропитку подогретым средством до $t +30^{\circ}\text{C} \div +35^{\circ}\text{C}$.

Не рекомендуется проводить огнезащитную обработку тканей при отрицательной температуре. Это объясняется тем, что мёрзлые материалы обладают низкой впитывающей способностью, что значительно препятствует введению в них требуемого количества средства.

Пропитанные ткани, пригодны для использования сразу после сушки. Контрольные испытания на огнезащитную стойкость следует проводить не ранее чем через 24 часа после пропитки. Это требование обусловлено необходимостью обеспечения полноты протекания химической реакции между тканью и действующим веществом [16].

Методика испытаний на огнестойкость хлопчатобумажных тканей и специальной одежды по ГОСТ 11209-85

Аппаратура и приборы.

Горелка спиртовая лабораторная по ГОСТ 23932 или газовая горелка Бунзена, пинцет, секундомер, линейка. От каждой отобранной точечной пробы вырезают элементарную пробу размером 50x200мм.

Проведение испытания.

Испытания проводят в шкафу с индивидуальной вытяжкой. Пламя горелки должно быть защищено от движения воздуха. Высота пламени должна быть 40–50 мм. Элементарную пробу ткани вводят пинцетом в пламя горелки вертикально таким образом, чтобы нижний узкий край полоски погрузился в пламя на 20 мм и в этот момент включают секундомер. Время выдерживания ткани в пламени 20–30 сек.

Огнезащитной считают ткань, которая после удаления из пламени не тлеет и не горит [18].

Методика определения устойчивости к мокрой обработке по ГОСТ 12.4.049-78

1. Отбор проб – по ГОСТ 20566: длина пробы – 200 мм.

2. Подготовка к испытанию. Пробы тканей, отобранные для испытаний до мокрой обработки, должны быть выдержаны в климатических условиях в развернутом виде в течение 24 ч по ГОСТ 10681 и нормативно-технической документации.

3. Проведение мокрой обработки и глажения.

Для проведения мокрой обработки применяют следующее оборудование и материалы:

- машину стиральную с активатором типа СМП-1,5 «ЗВИ-1» с загрузочной массой 1,5 кг;

- пресс гладильный типа ГП-2,5 или утюг электрический массой 2,5 кг с терморегулятором;

- мыло хозяйственное по ГОСТ 790;

- соду кальцинированную по ГОСТ 5100;

- порошок специальный стиральный синтетический для механизированных прачечных по нормативно-технической документации.

В бак стиральной машины заливают раствор, нагретый до 65 °С, содержащий 4 г/дм³ хозяйственного мыла и 1 г/дм³ кальцинированной соды, или засыпают стиральный синтетический порошок из расчета 4 г/дм³. Общее количество раствора в баке должно быть 30 дм³.

В бак с раствором загружают пробы тканей. Для обеспечения загрузочной массы 1,5 кг вместе с испытуемыми пробами тканей помещают балласт (незагрязненная суровая, отбеленная или одного цвета с испытуемой тканью). Балласт при испытаниях проб может использоваться многократно.

Мокрую обработку проб производят в течение 30 мин для тканей с поверхностной плотностью до 350 г и 60 мин для тканей с поверхностной плотностью свыше 350 г.

После окончания мокрой обработки производят три полоскания в баке машины (первое – при 60 °С, второе – при 40 °С, третье – при 20 °С) по 2 мин каждое.

Выстиранные пробы перекадывают в центрифугу стиральной машины равномерно по окружности бака и отжимают в течение 5 мин при загрузочной массе 1,5 кг.

Глажение проб ткани производят непосредственно после отжима. Пробы тканей кладут на подстилку или нижнюю плиту пресса в расправленном виде без растяжения и накрывают неаппретированной тканью.

Глажение производят электрическим утюгом или прессом при температуре 180–200 °С.

4. Устойчивость тканей в мокрой обработке определяют по следующим показателям:

- изменение размеров после мокрой обработки – по ГОСТ 30157.0 со следующим изменением: мокрая обработка проб по данному методу исключается;

- кислотозащитные свойства – по ГОСТ 11209 со следующим изменением: кипячение образцов по данному методу исключается;

- пылезащитные свойства – по ГОСТ 17804 со следующим изменением: мокрая обработка образцов тканей по данному методу исключается;

- водоупорные свойства – по ГОСТ 3816 со следующим изменением:

- размер образца 20 x 75 см;

- огнезащитные свойства – по ГОСТ 11209

5. Обработка испытаний.

За результат испытаний по каждому показателю принимают разность величин, характеризующих эксплуатационные и защитные свойства тканей до мокрой обработки и после мокрой обработки [18].

Методика измерения плотности теплового потока

В заключительной части исследований был оценен коэффициент задержки теплового потока. Эксперимент проводился на «Измерителе плотности теплового потока ИПП-2». Диапазон измерений плотности теплового потока составлял 0–2000 Вт/м². Относительная погрешность измерения плотности теплового потока $\pm 5\%$. Внешний вид стенда представлен на рис. 23.

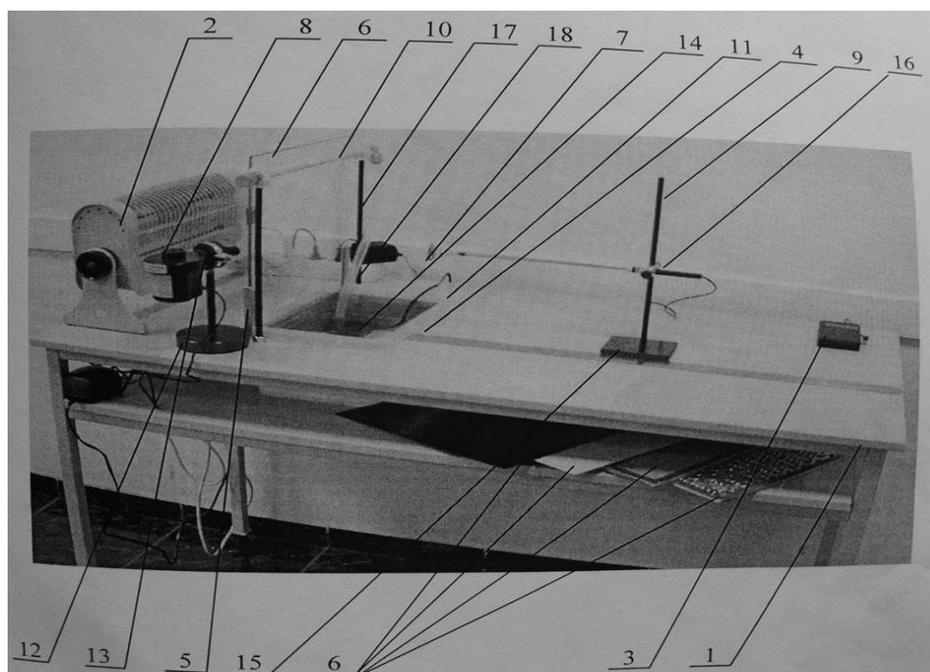


Рис. 23. Измеритель плотности теплового потока ИПП-2М

Стенд представляет собой стол со столешницей 1, на которой размещаются бытовой электрокамин 2, индикаторный блок 3, линейка 4, стойки 5 для установки сменных экранов 6, стойка 9 для установки измерительной головки 7 измерителя тепловых потоков, воздуходувка (воздушная помпа) 8, водяная помпа 14, душ 10, емкость с водой 11.

Стол выполнен в виде металлического сварного каркаса со столешницей и полкой, на которой хранятся сменные экраны 6. Бытовой электрокамин 2 используется в качестве источника теплового излучения. Воздуходувка 8 используется в качестве источника «воздушной завесы» и устанавливается на стойке 12 с помощью хомута 13. Стойки 5 для установки сменных защитных экранов 6 обеспечивают их оперативную установку и замену. Для установки измерительной головки 7 служит вертикальная стойка 9, закрепленная на плоском основании 15. На стойке 9 с помощью трубки 16 с винтами крепится измерительная головка 7. Стойку можно вручную перемещать по столешнице вдоль линейки 4.

Стандартная металлическая линейка 4 предназначена для измерения расстояния от источника теплового излучения (электрокамина 2) до измерительной головки 7 и жестко закреплена на столешнице 1.

Водяная помпа 14, душ 10 и емкость с водой 11 служат для создания «водяной завесы» совместно со стеклянным экраном 6. Душ 10 крепится на столе при помощи двух металлических стоек 17.

Сменные экраны 6 имеют один типоразмер. Металлические экраны выполнены в виде листов металла с направляющими. Экраны с цепями и брезентом выполнены в виде металлических рамок, в которых закреплены стальные цепи или брезент.

На столешнице установлен удлинитель 18 для подключения к сети переменного тока электрокамина 2, помпы 8, измерителя теплового потока ИПП-2М, помпы 14.

Интенсивность теплового облучения человека регламентируется, исходя из субъективного ощущения человеком энергии облучения. Согласно ГОСТ 12.1.005-88 интенсивность теплового облучения работающих от нагретых поверхностей технологического оборудования, осветительных приборов не должна превышать: 35 Вт/м² при облучении более 50 % поверхности тела; 70 Вт/м² при облучении от 25 до 50 % поверхности тела; 100 Вт/м² – при облучении не более 25 % поверхности тела. От открытых источников (нагретые металл и стекло, открытое пламя) интенсивность теплового облучения не должна превышать 140 Вт/м² при облучении не более 25 % поверхности тела и обязательном использовании средств индивидуальной защиты, в том числе средств защиты я лица и глаз.

Нормы ограничивают также температуру нагретых поверхностей оборудования в рабочей зоне, которая не должна превышать 45 °С, а для оборудования, внутри которого температура близка к 100 °С, температура на его поверхности должна быть не выше 35 °С [18].

В производственных условиях не всегда возможно выполнить нормативные требования. В этом случае должны быть предусмотрены мероприятия по защите работающих от возможного перегрева: дистанционное управление ходом технологического процесса; воздушное или до-воздушное душирование рабочих мест; устройство специально оборудованных комнат, кабин или рабочих мест для кратковременного отдыха с подачей в них кондиционированного воздуха; использование защитных экранов, водяных и воздушных завес; применение средств индивидуальной защиты; спецодежды, спецобуви и др.

Оценить эффективность защиты от теплового излучения с помощью экранов можно по формуле:

$$n = (Q - Q_{mk}) / Q * 100\%$$

$$\frac{Q - Q_{обр}}{Q} * 100\%$$

где Q – интенсивность теплового излучения без использования ткани, Вт/м²; Q_{mk} – интенсивность теплового излучения с использованием ткани, Вт/м² [22].

Методика выполнения термогравиметрического анализа (ТГА)

Кривые ТГА были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Q 500 фирмы INTEC. Измерения проводились в режиме нагревания в диапазоне температур от 0 °С до 700 °С. Обработка кривых проведена методом модуляционных стандартов.

Методика измерения кислородного индекса в соответствии с требованиями ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса».

В работе был измерен кислородный индекс соответствии с требованиями ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса» [24].

Для определения кислородного индекса применяют:

- колонку испытательную (рис. 24), состоящую из прозрачной кварцевой трубы 1 внутренним диаметром 75 мм, высотой 450 мм; стеклянных шариков 4 диаметром 3–5 мм, насыпанных на дно кварцевой трубы на высоту 80–100 мм, для равномерного распределения газовой смеси по сечению трубы; проволоочной сетки 3 по ГОСТ 6613-86 размером ячейки 1,0–1,6 мм для улавливания частиц, падающих с горящего образца; держателя образца 2 любой конструкции для удерживания образца за основание в вертикальном положении в центре трубы; образец типа 5 закрепляется в рамке (рис. 24);

- средства измерения концентрации кислорода в потоке смеси, поступающей в колонку, с погрешностью не более ±1 %;

- вентили запорные игольчатые (тонкой и грубой регулировки) 6, 7 (ГОСТ 23230-78) устанавливают до ротаметров на линиях кислорода и азота;
- горелка 8 с наконечником диаметром 2,5 мм, обеспечивающая на любом горючем газе высоту пламени (16 ± 4) мм и свободно входящая через открытый верхний конец кварцевой трубы;
- секундомер по ГОСТ 5072-79;
- устройство любое вытяжное, обеспечивающее удаление продуктов горения;
- азот газообразный по ГОСТ 9293-74;
- кислород газообразный технический по ГОСТ 5583-78.

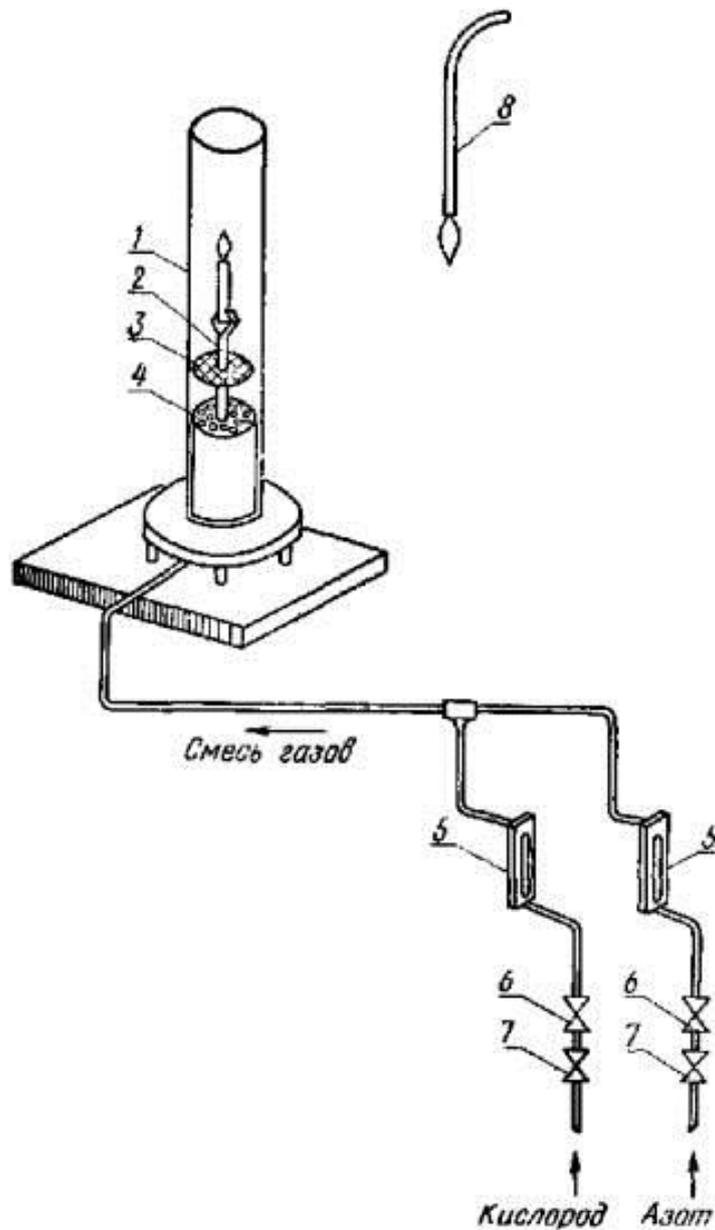


Рис. 24. Колонка испытательная

Проведение испытания.

Испытание проводят при $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Образец или рамку с образцом типа 5 закрепляют за основание в вертикальном положении в центре колонки так, чтобы верхний край образца находился на расстоянии не менее 100 мм от верхнего открытого края колонки.

При неизвестном значении кислородного индекса поджигают один образец на воздухе и наблюдают за горением. Если образец горит, то испытание начинают с концентрации кислорода около 18%, если образец на воздухе не горит – с концентрации около 25%.

Определенная объемная доля кислорода в смеси кислорода и азота обеспечивается соотношением между расходами каждого газа, суммарный расход которых должен создать скорость потока смеси в трубе 4 ± 1 см/с.

В справочном приложении дана таблица расхода кислорода и азота, обеспечивающего скорость потока смеси 4 см/с.

В течение не менее 30 с систему продувают газовой смесью, затем в течение не более 30 с с короткими перерывами примерно через каждые 5с воздействуют пламенем горелки на верхний конец образца до его загорания.

Во время горения образца концентрацию кислорода не изменяют.

Начальную концентрацию кислорода в смеси с азотом изменяют до тех пор, пока не установится минимальная концентрация кислорода в смеси с азотом, которая поддерживает горение образца в течение (180 ± 3) с или при которой за время менее (180 ± 3) с сгорает (50 ± 1) мм образца типа 1–4 и (80 ± 1) мм образца типа 5. Минимальная концентрация должна отличаться от максимальной, не поддерживающей указанные условия горения, не более чем на 1 %.

При горении образца более 183с или, если длина сгоревшей части более (50 ± 1) мм, объемную долю кислорода уменьшают.

При горении образца менее 177с или, если длина сгоревшей части менее (50 ± 1) мм, объемную долю кислорода увеличивают.

При регулировании концентрации кислорода образец гасят и заменяют его новым. Если прежний образец достаточно длинный, его переворачивают или отрезают сгоревшую часть, зажимают остаток в держателе и поджигают.

Проверку системы на герметичность проводят не реже одного раза в шесть месяцев.

Обработка результатов.

Кислородный индекс (*КИ*) в процентах вычисляют по формуле

$$КИ = \frac{V_x}{V_x + V_a} \cdot 100$$

где V_x – объемный расход кислорода, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$;

V_a – объемный расход азота, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюганова М.А., Эфрос Л.Д. и др. Огнестойкие волокна и огнезащитная отделка тканей из натуральных и химических волокон / Экспресс-информация, серия А. Текстильная промышленность. – М.: ЦНИИТЭИ лёгкой промышленности. 1973. – 31 с.
2. Андрусов В.Ф., Андрусова М.В., Рыжков Л.С. Огнезащитная отделка текстильных изделий технического назначения / Экспресс-информация, серия А. Текстильная промышленность. – М.: ЦНИИТЭИ лёгкой промышленности 1973. – 31 с.
3. Stamm G. Textilveredlung, 1971. С. 660–664.
4. Абдурагимов И.М. и др. Процессы горения / И.М. Абдурагимов, А.С. Андросов, Л.К. Шаева, Е.В. Крылов. – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД, 1983. – 268 с.
5. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами (антимикробными и огнезащитными) / З.Ю. Козинда, И.Н. Горбачева, Е.Т. Суворова, Л.М. Сухова. – М.: Легпромиздат, 1988. – 112 с.
6. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
7. Силигин П.А. и др. Защитные пропитки текстильных материалов / Шминин, М.Н. Зусман, Ф.И. Рахлин. – М.: Легпомиздат, 1991. – 301 с.
8. Отделка хлопчатобумажных тканей. В 2ч. Мельников Б.И. и др. Физикохимические основы процессов отделочного производства: учеб. пособие для вузов/Б.И. Мельников, Т.Д. Захаров, М.И. Кирилова. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.
9. Целлюлоза и её производные. В 2ч. 4.2. Огнезащитные целлюлозные текстильные материалы под. Ред.З.А. Роговина. – М.: Мир, 1974. – 513 с.
10. Subcommittee on Flame-Retardant Chemicals, Committee on Toxicology, Board on Environmental Studies and Toxicology, National Research Council 2000.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Нано-частицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
12. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Микрогранулы и наночастицы на их поверхности // Неорганические материалы, 2005, 41, 10, 1159–1175.
13. Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей: Справочник / Под ред. Б.М. Мельникова. – М.: Легпромиздат, 1991. – 432 с.
14. W.Stober, A. Fink, E.Bohn. J. Colloid Interface Sci. 1968, 26,62.
15. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи Химии, 2005, 74, 6, 539–574.
16. Кричевский Г.Е. и др. Химическая технология текстильных материалов: учебник для вузов / Г.Е. Кричевский, М.В. Корчагин, А.В. Селахов. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 640 с.
17. Бронишевский Б.П., Шандыба В.А. Специальная химия: учеб. пособие. – М.: Химия, 1979. – 117 с.

18. ГОСТ 11209-85. Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды.
19. ГОСТ 12.4.049-78. Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Метод определения устойчивости к мокрой обработке.
20. ГОСТ 12.4.123-83. ССБТ. Средства защиты от инфракрасного излучения. Классификация. Общие технические требования.
21. ГОСТ 12.1.005-87. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования. Санитарные нормы микроклимата производственных помещений.
22. Ares J.R., Cuevas F., Percheron-Guegan A. Influence of thermal annealing on the hydrogenation properties of mechanically milled AB5-type alloys, *Materials Science and Engineering B*, vol. 108, No. 1–2, (Apr., 2004) 76–80, ISSN 0921-5107.
23. ГОСТ Р 50810-95. Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные.
24. ГОСТ Р ИСО 6942-2007. Одежда для защиты от тепла и огня. Методы оценки материалов и пакетов материалов, подвергаемых воздействию источника теплового излучения.
25. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса.
26. Сырбу С.А., Салихова А.Х., Федоринов А.С. Разработка огнезащитного состава для ткани специального назначения авизент // *Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов X Международной научно-практической конференции, посвящённой 25-летию МЧС России*. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2015. – С. 92–95.
27. Сырбу С.А., Салихова А.Х., Гостилов А.А. Разработка антипирлирующих составов для тканей специального назначения на основе коммерческих препаратов Пекофлам и Пироватекс // *Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов II Межвузовской научно-практической конференции*. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2016. – С. 150–156.
28. Сырбу С.А., Зубцов Е.А., Салихова А.Х., Гаджиев К.З., Бурмистров В.А. Перманентные антипирлирующие составы для молескина и саржи // *Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов I Межвузовской научно-практической конференции*. Иваново, 09 апреля 2015 г. – Иваново: ООНИ ЭКО ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2015. – С. 149–154.
29. Сырбу С.А., Салихова А.Х. «Разработка рецептуры антипирлирующих составов для тканей специального назначения на основе коммерческих препаратов». Сетевое издание «Пожарная и аварийная безопасность» 2017, № 6.
30. Сырбу С.А., Салихова А.Х., Федоринов А.С. «Сшивающие агенты для огнезащитных композиций на основе азотно-фосфорных антипиренов» (научный журнал «Современные проблемы гражданской защиты» №3 2020)

ПРИЛОЖЕНИЕ

Характеристики ткани

Ткань хлопчатобумажная

Авизент гладкокрашенный с водоупорной отделкой арт. С21-ЮД(6700)

Ширина, см	100
Пов. плотность, г/м ²	393
Число нитей на 10 см:	
основы	370
утка	113
Линейная плотность пряжи, текс (номер):	
основы	50(20) 100% хлопко-волокно
утка	46x3(21,7/3) 100% хлопко-волокно
Разрывная нагрузка полоски ткани размером 50x200 мм, кгс (Н) не менее:	
по основе	100
по утку	100
Водоупорность, мм водного столба	100
Удлинение при разрыве полоски 50x200 мм, мм по:	
основе	20
утку	14
Степень устойчивости окраски	прочная
Переплетение	полотняное

Саржа С18 для спецодежды арт. (3218)

Ширина, см	150
Пов. плотность, г/м ²	310
Число нитей на 10 см:	
основы	355
утка	160
Линейная плотность пряжи текс (номер):	
основы	50(20)ВХ
утка	72(13,9)ВХ
Разрывная нагрузка полоски ткани размером 50x200 мм, Кгс не менее по:	
основе	80
утку	50
Переплетение	саржа 3/1
Изменение размеров после мокрой обработки, % по:	
основе	-1,5
утку	±2,0
Стойкость к истиранию, циклы	1700
Устойчивость к сухому трению, баллы не менее	3

Ткань костюмная х/б артикул С33-ЮД МАПС, (саржа)

Ширина, см	150
Пов. плотность, г/м ²	310
Число нитей на 10 см:	
основы	355
утка	160
Линейная плотность пряжи, текс (номер):	
основы	50(20)
утка	72(13,9)100%BX
Разрывная нагрузка полоски ткани размером 50x200 мм, Кгс, не менее по:	
основе	80
утку	50
Переплетение	саржа 3/1
Изменение размеров после мокрой обработки, %:	
по основе	-1,5
по утку	±2,0
Стойкость к истиранию, циклы	1700
Устойчивость к сухому трению, баллы не менее	3

Ткань хлопчатобумажная Молескин отбеленный С27-ЮД

Ширина, см	110
Пов. плотность, г/м ²	220
Число нитей на 10 см:	
основы	299
утка	530
Линейная плотность пряжи, текс (номер):	
основы	25(40)
утка	29(34,5)100%BX
Разрывная нагрузка полоски ткани размером 50x200 мм, Кгс, не менее по:	
основе	36
утку	68
Стойкость к истиранию по плоскости, циклы не менее	2000
Переплетение	усиленный сатин
Изменение размеров после мокрой обработки, %:	
по основе	-3,5
по утку	±2,0

Научное издание

**СЫРБУ Светлана Александровна
САЛИХОВА Аниса Хамидовна
ФЕДОРИНОВ Александр Сергеевич**

ОГНЕЗАЩИТА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Монография

Подписано в печать 25.12.2020 г.

Печ. л. 4,6. Усл.-печ. л. 4,4. Формат 60x84 1/16. Тираж 300 экз. Заказ № 135

Отделение организации научных исследований
научно-технического отдела
Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России
153040, г. Иваново, пр. Строителей, 33

ISBN 978-5-907353-03-9



9 785907 353039 >