

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»
(ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»)

На правах рукописи



МИКРЮКОВА ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОГНЕЗАЩИТНЫХ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПАКЕТОВ СПЕЦОДЕЖДЫ**

Специальность 05.19.01 – «Материаловедение производств текстильной и легкой промышленности»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Бесшапошникова Валентина Иосифовна

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ДОСТИЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. РАЗРАБОТКА КЛАССИФИКАЦИИ И ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ОГНЕЗАЩИТНЫХ ТКАНЕЙ.....	13
1.1 Основные положения современной концепции теории горения полимерных волокнистых материалов.....	13
1.2 Анализ методов снижения горючести текстильных материалов.....	23
1.3 Анализ ассортимента и разработка классификации современных огнезащитных материалов для спецодежды.....	33
1.4 Анализ требований и оценка значимости показателей качества огнезащитных тканей.....	46
Выводы по главе 1 Обоснование выбранного направления исследования.....	54
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Объекты исследования.....	57
2.2 Методы исследования.....	60
Выводы по главе 2.....	69
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОГНЕЗАЩИТЫ ХЛОПОКСОДЕРЖАЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	70
3.1 Определение оптимальных параметров огнезащитной обработки хлопчатобумажных тканей фосфорсодержащим замедлителем горения афламмитом КWB методом пропитки плюсованием.....	71
3.2 Исследование влияния огнезащитной обработки плюсованием на структуру и свойства хлопчатобумажной ткани.....	76
3.3 Исследование влияния метода огнезащищенной обработки хлопчатобумажной ткани афламмитом КWB в электромагнитном поле	

на показатели горючести текстильного материала.....	80
3.4 Разработка метода огнезащиты интерполимерными огнезамедляющими комплексами и его влияние на структуру и свойства хлопчатобумажной ткани	82
3.5 Разработка метода огнезащиты афламмитом КWB со сшивающим агентом и исследование его влияния на структуру и свойства хлопчатобумажной ткани	83
3.6 Разработка метода огнезащиты афламмитом КWB тканей обработанных ВЧЕ плазмой пониженного давления и исследование его влияния на структуру и свойства текстильных материалов.....	88
Выводы по главе 3.....	97
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИСТЕМЫ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СМЕСОВЫХ ТКАНЕЙ	100
4.1 Исследование влияния огнезащитной модификации афламмитом КWB на структуру, свойства и процесс пиролиза хлопчатобумажных тканей	100
4.2 Разработка и исследование влияния системы замедлителей горения на структуру и свойства текстильных материалов.....	104
4.3 Исследование синергизма хлопколавсановых тканей огнезащитных системой замедлителей горения.....	108
Выводы по главе 4.....	117
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА АССОРТИМЕНТА ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПАКЕТОВ ОДЕЖДЫ.....	119
5.1 Разработка и исследование структуры и свойств огнезащищенных утепляющих материалов для спецодежды.....	119
5.2 Разработка и исследование структуры и свойств огнезащищенных швейных ниток для спецодежды	123
5.3 Разработка и исследование структуры и свойств пакетов материалов	

огнезащитной спецодежды.....	130
Выводы по главе 5.....	134
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	136
Список сокращений и условных обозначений.....	139
Список терминов.....	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	160

ВВЕДЕНИЕ

Текстильные материалы (ТМ) широко применяются во всех сферах жизнедеятельности человека, прежде всего в производстве одежды и бытовых изделий, в качестве отделочных и обивочных в строительстве, производстве мебели, машиностроение и других отраслях. Однако наряду с многочисленными достоинствами текстильные материалы обладают повышенной пожарной опасностью. Поэтому во всем мире обеспечение пожарной безопасности является важной государственной задачей, поскольку пожары причиняют не только огромный экономический ущерб, но и невосполнимые человеческие жертвы. На государственном уровне принимаются законы, запрещающие применение неогнезащищенных текстильных материалов, особенно в местах общественного пользования [1].

В мировом производстве отмечается рост емкости рынка огнестойких текстильных материалов как для изделий бытового, так и технического и специального назначения. Созданием спецодежды, способной надежно защищать человека, занимаются ученые всего мира [2]. Защитная одежда пожарных, спасателей, рабочих горячих цехов, сварщиков от воздействия высоких температур выдвигает высокие требования надежности материалов. В России традиционно для средств защиты человека при сварочных работах, в горячих цехах металлургических предприятий и других профессий, связанных с высоким риском причинения вреда здоровью рабочих, были и пока остаются костюмы из сукна, брезента или спилка. Однако на смену традиционным материалам пришли новые инновационные материалы, созданные по современным технологиям. Прежде всего, это большая группа арамидных волокон и текстильных материалов на их основе. Однако стоимость таких материалов, пока остается на высоком уровне, что сдерживает их широкое применение. В связи с этим, по-прежнему актуальна модификация для снижения горючести традиционных текстильных материалов из натуральных и химических волокон и их смесей.

Учитывая сложность и многогранность проблемы обеспечения огнезащиты ТМ без потери ими функциональных свойств и ценовой доступности для широкого применения, является актуальной проблемой разработка методов модификации и средств огнезащиты с учетом назначения материалов. Поэтому, совершенствование методов модификации, разработка научно-обоснованного подхода к формированию волокнистого состава, структуры и свойств текстильных материалов, выявление закономерностей процессов пиролиза и горения, позволяющих управлять процессом проектирования огнезащитных материалов, приобретают исключительно важное научное и практическое значение. Решение этих задач способствует развитию научных основ материаловедения огнезащитных текстильных материалов и является актуальным направлением в области производств текстильной и легкой промышленности. В этой связи проведение комплексных исследований, направленных на разработку огнезащитных хлопкодержащих текстильных материалов с высокими эксплуатационными свойствами и их применение в производстве огнезащитной спецодежды, является актуальной проблемой.

Диссертационная работа выполнена в рамках гранта для молодых ученых по НИОКР №1411-Пр от 01.09.2014 г. «Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на свойства и структуру текстильных материалов при снижении их горючести», а также в соответствии с планом НИР РГУ им. А. Н. Косыгина 5.8 «Методы и средства исследования свойств и оценка качества материалов и изделий текстильной и легкой промышленности».

Целью работы является разработка огнезащитных текстильных материалов с высокими эксплуатационными свойствами и их применение в производстве огнезащитной спецодежды.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- провести анализ ассортимента и разработать классификацию современных огнезащитных материалов для спецодежды;
- провести анализ требований и оценить значимость показателей качества огнезащитных тканей;

- разработать метод и определить оптимальные параметры обработки тканей фосфорсодержащими замедлителями горения;
- изучить влияние огнезащитной обработки афламмитом KWB на структуру, свойства и процесс пиролиза текстильных материалов;
- разработать систему замедлителей горения для текстильных материалов;
- установить особенности обработки смесовых тканей разработанной системой замедлителей горения;
- разработать огнезащитные текстильные материалы, нетканые утеплители одежды и швейные нитки;
- разработать и исследовать взаимосвязь структуры и свойств пакетов материалов огнезащитной утепленной спецодежды сварщика.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- доказано инициирующее воздействие предварительной обработки текстильных материалов ВЧЕ плазмой пониженного давления на увеличение сорбционной способности и диффузии замедлителя горения в объем волокна, его равномерное распределение и химическое взаимодействие с волокнообразующим полимером, что обеспечивает повышение огнестойкости текстильных материалов;
- доказано ингибирующее влияние замедлителей горения афламмита KWB и guso-flam PCE на процесс термического разложения огнезащитных текстильных материалов, что приводит к увеличению выхода негорючих продуктов H_2O и CO_2 и карбонизованного остатка, уменьшению тепловыделений, и возрастанию кислородного индекса до 36-39,5% об;
- установлен механизм химического взаимодействия афламмита KWB замещением гидроксильных групп целлюлозы, что обеспечивает текстильным материалам устойчивый к многократным стиркам огнезащитный эффект;
- доказан синергизм взаимного влияния смеси хлопковых и лавсановых волокон, огнезащищенных системой замедлителей горения (KWB : PCE=1:1), на процесс пиролиза, горения и показатели огнестойкости модифицированных текстильных материалов, который подтверждается превышением фактических

над расчетными значениями показателей: кислородного индекса на 7-8%, карбонизованного остатка на 33-35%;

– получена математическая модель, которая позволила определить оптимальные параметры огнезащиты афламмитом КWB: концентрация афламмита КWB – 20%; температура раствора – $95\pm 5^\circ\text{C}$; продолжительность модификации 340 ± 5 с, которые подтверждены экспериментально. Введение катализатора – 1% фосфорной кислоты и сшивающего агента – 10% квекадура DM 70, термообработка при 150°C в течение 120 с и оптимальные параметры модификации, позволяет получать огнезащитные ткани с кислородным индексом 28-32,5%об. Математическая модель позволяет управлять процессом модификации и получать хлопчатобумажные ткани с разной степенью огнезащиты с учетом требований и назначения изделий;

– разработана иерархическая и фасетная классификации. Заложенные классификационные признаки в полной мере отражают технологию производства, структуру, назначение и ассортимент огнезащитных текстильных материалов. Фасетная классификация позволит использовать информационные технологии для обработки и хранения информации об ОТМ, что облегчит и ускорит процесс конфекционирования материалов в пакет изделий.

Теоретическая значимость работы. Выявленные закономерности формирования структуры огнезащитных материалов и влияние замедлителей горения на процесс пиролиза и горения могут быть использованы при разработке теории горения текстильных материалов и создании огнезащитных материалов с комплексом заданных свойств.

Разработанная математическая модель в виде уравнения регрессии, позволяет управлять процессом обработки и получать хлопчатобумажные ткани с разной степенью огнезащиты с учетом требований и назначения изделий.

Практическая значимость работы:

– впервые разработан и научно обоснован инновационный метод огнезащиты обработкой 10% раствором афламмита КWB тканей, предварительно обработанных ВЧЕ плазмой пониженного давления в течение 180 с, который

обеспечивает увеличение сорбционной способности и диффузии замедлителя горения в объем волокна, равномерное его распределение и химическое взаимодействие с волокнообразующим полимером. Кислородный индекс огнезащитных тканей составляет 31-42 %об., время остаточного горения и тления равно нулю, длина обугленного участка пробы не превышает 5 см, что позволяют отнести эти ткани в категорию огнестойких материалов;

– впервые разработан состав огнезащитной системы замедлителей горения, афламмита КWB и giso-flam PCE, взятых в соотношении 1:1, который обеспечивает снижение горючести текстильных полотен из целлюлозных и полиэфирных волокон и их смеси. Кислородный индекс тканей составляет 36-39,5 %об, время остаточного горения и тления равно нулю, длина обугленного участка пробы не превышает 3 см. Эти данные позволяют отнести модифицированные ткани, в категорию огнестойких материалов;

– разработаны огнезащитные ткани из хлопковых, полиэфирных и шерстяных волокон и их смеси, которые характеризуются высокими показателями физико-механических, эксплуатационных и огнезащитных свойств (КИ 28,5-42,5%об., время остаточного тления и горения 0 с), отвечают требованиям стандартов и могут быть рекомендованы для спецодежды сварщика и других изделий;

– разработаны огнезащитные объемные нетканые утеплители. Материалы характеризуются высоким кислородным индексом 28,5-33,5%об., продолжительность остаточного горения 0 секунд, по физико-механическим свойствам и показателям огнестойкости отвечают требованиям стандартов и оцениваются как «огнестойкие» материалы и могут быть рекомендованы для производства утепленной спецодежды сварщиков. Использование огнезащитного утеплителя позволит повысить надежность спецодежды;

– разработаны швейные нитки пониженной горючести, повышающие надежность ниточного соединения деталей спецодежды. Швы обладают не только прочностью, но и устойчивостью к действию отрицательных производственных факторов, при этом они в 2,0-2,5 раза дешевле ниток марки 40/3FR из мета-

aramидного волокна. Модифицированные нитки при стачивании затруднений не вызывают;

– разработана структура пакетов утепленной спецодежды из огнезащитных материалов. Установлена взаимосвязь теплозащитных свойств от состава и расположения слоев в пакете одежды. Разработанные пакеты материалов характеризуются меньшей массой и жесткостью, и обеспечивают высокие тепло- и огнезащитные свойства изделий.

Теоретические и экспериментальные результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки магистров по направлению 29.04.02 «Технология и проектирование текстильных изделий», прошли апробацию в текстильном производстве огнезащитных материалов ООО «Чайковский текстиль», что подтверждают акты апробации и внедрения.

Объектами исследования являлись: структура и свойства текстильных хлопчатобумажных (ХБ), хлопколавсановых, лавсановых (ПЭ), шерстяных (Ш) и полушерстяных тканей, с разным сочетанием волокон в смеси. Для огнезащитной обработки текстильных материалов использовали фосфор и азотсодержащие замедлители горения разных производителей, структуры и состава, а также различные химические и физические способы воздействия на структуру, свойства и процесс огнезащитной обработки. Полученные автором огнезащитные материалы: ткани, нитки, объемный нетканый утеплитель.

Основные методы исследования. Исследования выполнялись на базе экспериментально-теоретических подходов с применением методов планирования эксперимента, теории классификации, оптической микроскопии, ступенчатой газовой пиролизической хроматографии (СПГХ), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК), инфракрасной спектроскопии (ИКС), математической статистики, метода экспертных оценок и системного анализа. Исследования показателей горючести и физико-механических свойств осуществляли в соответствии с ГОСТ. В работе применяли графические, расчетные и аналитические средства MS Windows, MS Excel.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на 21-ой международных и всероссийских научно-практических конференциях: «Взаимодействие высшей школы с предприятиями легкой промышленности: наука и практика», (Кострома, 2013); «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг», (Шахты, 2014 и 2017); «Материалы 21 века», (Пенза, 2014); «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX-2014) (Иваново); «Наука и технологии в современном мире: традиции и инновации» (Новосибирск 2015); «Моделирование в технике и экономике», (Витебск 2016, Беларусь); «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности», (Витебск 2017, Беларусь); «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» («КОМПОЗИТ-2016») (Энгельс); «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2016) (Москва); «Актуальные проблемы науки в технологиях текстильной и легкой промышленности» (ЛЕН-2016) (Кострома); «Инновационное развитие легкой промышленности», (Казань, 2016); «Молодые ученые – развитию отечественной промышленности» («ПОИСК-2015, 2016») (Иваново); «Современные аспекты гуманитарных, экономических и технических наук. Теория и практика», (Новосибирск, 2015 и 2016); «Церевитиновские чтения 2017», (Москва, 2017) и других.

Положения, выносимые на защиту:

- классификация огнезащитных материалов;
- результаты комплексных исследований влияния огнезащитной обработки на структуру, свойства, процесс пиролиза и показатели горючести тканей из хлопковых, полиэфирных, шерстяных волокон и их смесей;
- структура и свойства хлопкодержущих тканей огнезащищенных афламмитом КWB в сочетании со сшивающим агентом квекадура DM 70 и тканей, предварительно обработанных ВЧЕ плазмой пониженного давления;

– структура и свойства текстильных полотен обработанных огнезащитной системой замедлителей горения на основе афламмита KWB и guso-flam PCE;

– показатели качества разработанных огнезащитных тканей, объемного нетканого утеплителя, швейных ниток и пакетов материалов одежды на их основе.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с паспортом специальности 05.19.01 «Материаловедение производств текстильной и легкой промышленности» пунктов 1, 2, 8, 9.

Личное участие автора состоит в обосновании темы, постановке цели и задач исследования, анализе и обобщении полученных результатов, формулировании теоретических положений и выводов диссертации, разработке новых способов огнезащитной модификации, проведении экспериментальных исследований и промышленной апробации.

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 26 работ (лично автором 4,43 п.л.), из них 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в Web of Science и SCOPUS, 3 статьи в других журналах и 20 статья в сборниках материалов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения по работе, списка литературы и приложений. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц, 25 рисунков. Список литературы включает 154 наименования.

Глава 1 АНАЛИЗ ДОСТИЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. РАЗРАБОТКА КЛАССИФИКАЦИИ И ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ОГНЕЗАЩИТНЫХ ТКАНЕЙ

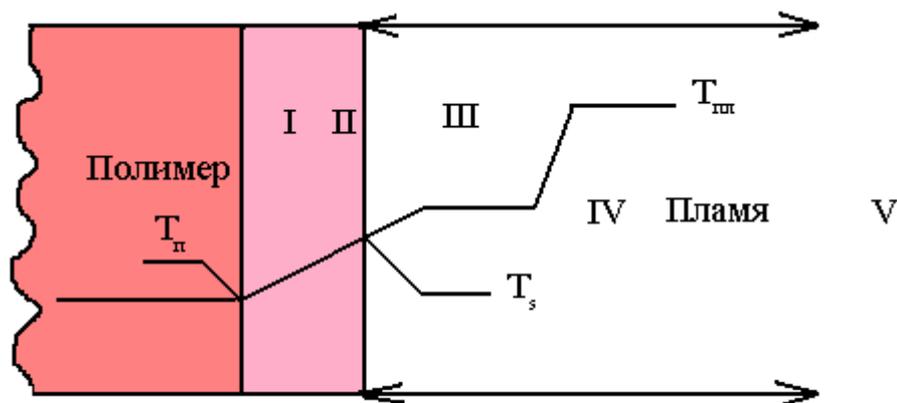
1.1 Основные положения современной концепции теории горения полимерных волокнистых материалов

Во всем мире, в том числе России, всё более актуальным становятся вопросы создания специальной одежды и изделий бытового и технического назначения из текстильных материалов с комплексом потребительских качеств, и прежде всего пониженной горючести. Огнезащищенные текстильные материалы и изделия бытового назначения снижают риск возникновения пожара и причинения вреда человеку и материальным ценностям. Огнезащищенная специальная одежда и средства индивидуальной защиты играют важную роль в снижении травматизма на производстве и сохранении жизни, здоровья и трудоспособности работающих. Поэтому проблема снижения горючести и расширения ассортимента огнезащищенных текстильных материалов является актуальной.

Большой вклад в развитие теории и создание огнезащищенных текстильных материалов внесли работы Берлина А.А., Роговина З.А., Гальбрайха Л.С., Перепелкина К.Е., Асеевой Р.М, Зубковой Н.С., Кодолова В.И., Праведникова А.Н., Бешапошниковой В.И., Лаврентьевой Е.П., Красиной И.В., Кричевского Г.Е., Константиновой Н.И., Сафонова В.В., Van Krevelen D.W., Jonson P.R. и других российских и зарубежных ученых.

Горение волокнообразующих полимеров – это сложная совокупность многостадийных физико-химических превращений, включающих в себя, как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера, которые происходят в конденсированной, газовой фазах и на поверхности их раздела, так и физические процессы интенсивной тепло- и масса- передачи [3-6].

Схема горения представляет собой замкнутый процесс, в котором два основных химических процесса – термическое разложение и горение продуктов деструкции полимера волокна, связаны за счет обратного теплового потока от пламени к материалу. Для удобства анализа и исследования, сложный многостадийный процесс горения делят на временные и пространственные зоны, где протекают физико-химические процессы (рисунок 1.1):



Конденсированная фаза Газовая фаза

Рисунок 1.1 – Схема процесса горения полимера по зонам: I – зона прогрева; II – поверхностная зона; III – зона реакций, предпламенная; IV – зона пламени. Температура: $T_{п}$ – полимера начальная; T_s – поверхности при термоллизе; $T_{пл}$ – пламени.

В I-ой зоне – зоне прогрева полимерный материал нагревается до температуры начала физико-химических превращений. Во второй (II) зоне – поверхностной, начинается процесс деструкции, химические превращения в конденсированной фазе, где протекают основные реакции разложения. В III зоне – предпламенной, где низкомолекулярные горючие продукты деструкции разлагаются на более мелкие горючие и негорючие частицы. Четвертая (IV) зона – зона пламени, где выделяется основная часть тепловой энергии, наблюдается максимальная температура и световая эмиссия за счет высокой концентрации продуктов разложения. V зона – это зона догорания, где завершается

большинство реакций окисления, а продукты горения смешиваются с холодным воздухом.

Таким образом, горение полимерных волокнистых материалов (ПВМ) представляется как процесс, имеющий тепловую природу, поскольку причиной его возникновения и развития является в основном выделение тепла. Поэтому при исследовании горения ПВМ рассматриваются процессы тепло- и массообмена в реагирующей системе [3].

Для понимания процесса воздействия теплового потока на структуру и свойства текстильных материалов необходимо провести анализ физико-химической сущности процессов горения вообще и, в частности, полимерных волокнистых материалов. В современном понимании горение есть быстрый самоподдерживающийся экзотермический окислительно-восстановительный процесс, способный к распространению в пространстве с дозвуковой скоростью и, как правило, сопровождающийся свечением или образованием пламени. При горении происходят сложные химические реакции превращения исходного полимерного вещества в горючие продукты, а также различные физические процессы, такие как, изменение фазового состояния вещества, перенос тепла и массы частиц реагентов и продуктов реакции и другие. В режиме горения протекают реакции с большим тепловыделением, сильно возрастающим с ростом температуры [3].

В настоящее время принято считать, что для осуществления процесса горения совершенно не обязательно наличие кислорода. В качестве окислителя могут выступать различные элементы, входящие в состав полимерных веществ. Кроме того, возможны процессы горения цепной природы, когда причиной их возникновения и развития (распространения) являются накопление и диффузия активных частиц. При этом разогрев системы не наблюдается. Горение цепной природы обнаружено, например, у некоторых горючих газов при низком давлении [6].

Пиролиз – это процесс разложения полимера, характеризуется такими показателями как фронтом пламени, скоростью горения (скоростью

распространения фронта пламени), температурой горения. Температура пламени зависит от природы горючего вещества и от условий горения. Так, температура в пламени метана на воздухе достигает 1900°C , а при горении в кислороде – 2700°C . Еще более горячие пламя дают при сгорании в чистом кислороде – водород (2800°C) и ацетилен (3000°C). Зона максимальной температуры пламени расположена на 5-10 мм выше светящегося конуса пламени [6].

Фронт пламени – это область пламени, локализованная границами начала и окончания реакции. Особенностью фронта пламени является его способность распространяться в горючей смеси. Нормальная скорость распространения фронта пламени, т.е. горения, остается практически постоянной на всей поверхности светящегося конуса стационарного либо движущегося фронта пламени и зависит от концентрации топлива и от температуры исходной газовой смеси [7].

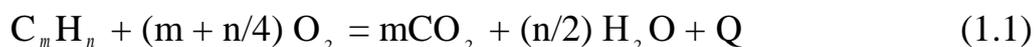
Процесс горения – это самоускоряющийся химический процесс, вызванный действием тепла или химически активных частиц и соединений. При этом выделяют два основных режима горения: самоускоряющаяся химическая реакция протекает во всем объеме рассматриваемой системы (самовоспламенение); самоускоряющаяся химическая реакция протекает не во всем объеме вещества, а лишь в какой-то небольшой его части под влияние внешнего воздействия (вынужденное воспламенение) [7].

Горение и пламя конденсированных веществ классифицируют по многим другим признакам: фазовому и агрегатному состоянию, характеру смешения окислителя и горючих компонентов, аэродинамике движения компонентов и другим. По фазовому состоянию горючих компонентов полимера горение подразделяют на гомогенное и гетерогенное. При гомогенном горении между реагирующими компонентами системы отсутствует поверхность раздела. При гетерогенном – процесс протекает на поверхности раздела фаз. По характеру движения потоков окислителя и горючего – пламена подразделяют на ламинарные и турбулентные. В ламинарных диффузионных пламенах полимеров движение потоков струйчатое, ламинарное, смещение реагентов и перенос тепла происходит путем молекулярной диффузии и естественной конвекции. В

турбулентных пламенах – в результате молекулярной и турбулентной (вихревой) диффузии [3, 6, 7].

Физико-химические процессы в волне горения конденсированных веществ разделяют на безгазовые, которые совершенно не образуют газов в процессе горения, и газофицирующие, которые первоначально газифицируются, а затем осуществляется гомогенное горение продуктов газификации в газовой фазе [8].

Реакции горения описываются уравнениями, характеризующими качественно и количественно вступающие в реакцию и образующиеся в результате ее вещества. Например, общее уравнение реакции горения любого углеводорода имеет вид:



где m , n – число атомов углерода и водорода в молекуле; Q – тепловой эффект реакции, или теплота сгорания, которая показывает какое количество теплоты, выделяется при полном сгорании 1 кмоль, 1 кг или 1 м³ газа при нормальных физических условиях [9, 10].

Процесс горения протекает гораздо сложнее, чем по формуле (1.1), так как наряду с разветвлением цепей происходит их обрыв, за счет образования промежуточных стабильных соединений, которые при более высокой температуре претерпевают дальнейшие преобразования. Например, при достаточной концентрации кислорода образуются такие конечные продукты как: водяной пар H_2O и двуокись углерода CO_2 . При недостатке окислителя, или снижении температуры зоны реакции, промежуточные соединения могут стабилизироваться и попадать в окружающую среду [9, 10].

Интенсивность тепловыделения и рост температуры приводят к увеличению в реагирующей системе активных частиц. Такая взаимосвязь цепного реагирования и температуры, свойственная практически всем процессам горения, привела к введению понятия цепочно-теплого взрыва, ведь сами химические реакции горения имеют цепной характер, а их ускорение происходит за счет выделения теплоты и роста температуры в реагирующей системе [10, 11].

Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: газообразным веществам (горючим и негорючим) и твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным). При протекании реакций в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа, дым и прочие продукты горения (рисунок 1.2) [11-18].

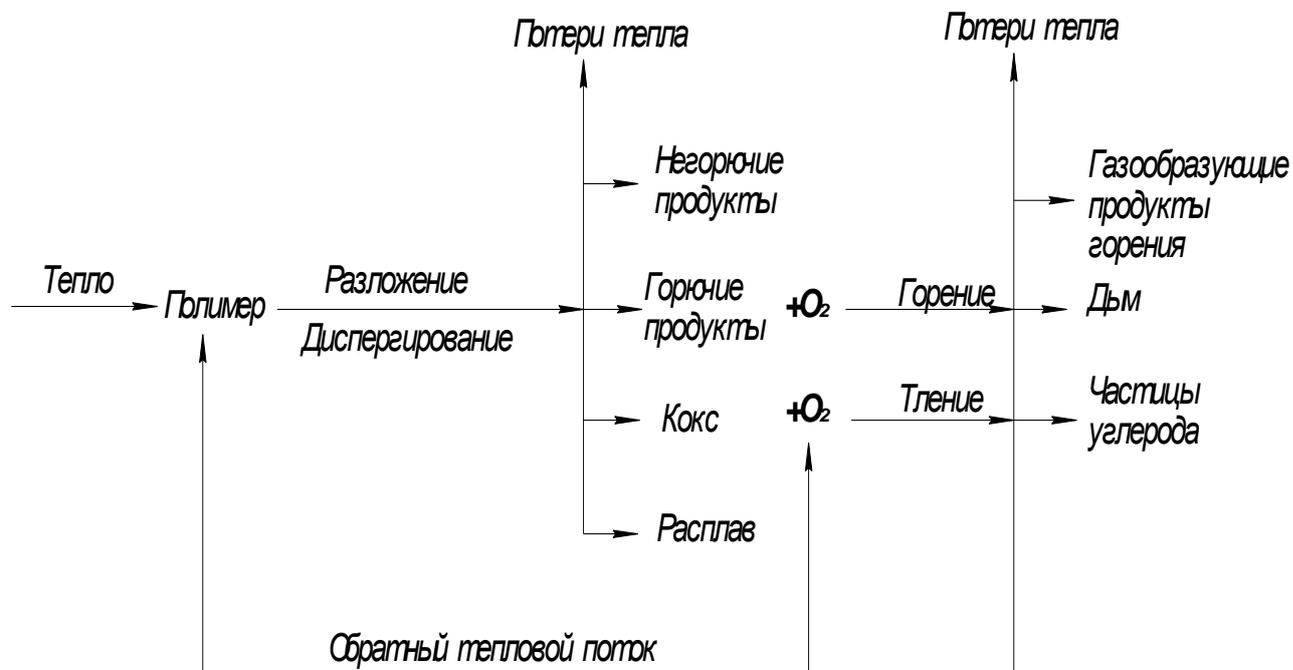


Рисунок 1.2 – Схема процесса горения полимерных материалов [18]

Большинство приводимых в литературных источниках [3, 6, 11, 13, 18] схем горения полимеров идентичны, так как замыкают в цепь данный процесс с помощью обратного потока тепла, идущего от пламени к полимеру. Этим потоком связаны такие химические процессы как термическое разложение полимера и горение продуктов его деструкции.

При газовом горении – большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. При этом область максимальной скорости выделения тепла (газовое пламя), как правило, отстоит от поверхности материала (на 5-10 мм), в результате поверхность полимера оказывается значительно холоднее области газового пламени. Температуры поверхности полимера составляют 400–650 °С, а максимальные температуры в

газовой фазе достигают 1100–1200 °С и более. При тлении все тепло выделяется преимущественно в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (800-900 °С) [18].

При горении органических ПВМ окислителем является кислород воздуха, а горючим – водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции полимера, которые в результате окисления превращаются в воду и углекислый газ или, при неполном окислении, в угарный газ СО. Потоки горючего и окислителя в этом случае пространственно разделены, и химическая реакция их взаимодействия обычно лимитируется подачей реагентов к пламени диффузией или конвекцией. Газовое пламя носит тепловой характер, то есть его существование определяется наличием достаточно большого теплового эффекта при сгорании продуктов деструкции полимера и сильной температурной зависимостью скорости реакции окисления (большого значения эффективной энергии активации) [17, 18].

Термическая деструкция или термолиз является важной стадией процесса горения которая протекает в конденсированной фазе, и определяет состав и количество горючих летучих соединений, выделяемых из полимера, легкость их воспламенения, наличие дымо- и сажеобразования, токсичность продуктов горения полимера. Начинается термодеструкция в определенных условиях при достижении материала критической температуры, которая характеризует его термостойкость. Термостойкость – это минимальная температура при которой начинается термодеструкция полимера волокна. Термический распад осуществляется в виде цепного радикального процесса, имеющего стадии инициирования, роста цепи, ее передачи и обрыва. При этом протекают три реакции – деполимеризация, передача цепи и распад радикалов. Результатом разложения полимеров является образование летучих продуктов, состав которых, для одного и того же полимера, зависит от соотношения скоростей реакций роста цепи [19, 20].

Особенностью текстильных материалов является их пористость и малая теплопроводность. Это с одной стороны уменьшает тепловые потери, а с другой –

облегчает подачу окислителя в зону горения, а небольшой поперечный размер ТМ приводит к их быстрому пиролизу и сгоранию. Сетчатая структура ТМ позволяет осуществлять быструю передачу тепловой энергии в волокнистом материале путем лучистой составляющей пламени, что приводит к интенсификации пиролиза и всего процесса горения, вызывает существенное увеличение скорости распространения зоны горения. Таким образом, если слой волокнистого материала имеет высокую пористость, то пламя распространяется стремительно, охватывая при этом большую поверхность и значительный объем [21].

На термо- и термоокислительное разложение текстильных материалов главным образом оказывает влияние макромолекулярная природа волокнообразующего полимера. Молекулярная неоднородность, надструктурная организация, наличие примесей и добавок – все эти факторы имеют немаловажное значение при разложении и газификации волокнообразующих полимеров, так же как и условия осуществления этих процессов. Горение полимера в большей степени зависит от его состава, а также от энергии химических связей, чем выше значения энергий межатомных химических связей, тем выше стойкость материалов к термическим воздействиям [22-24].

Таким образом, элементный состав определяет особенности горения и характеристики горючести ТМ, так:

- увеличение содержания атомов водорода, углерода, серы повышает горючесть;
- увеличение содержания атомов азота влияет на горючесть по-разному в зависимости от его валентного состояния;
- содержание атомов галогенов, фосфора снижает горючесть [11-12].

По мнению некоторых авторов [18, 19], содержание водорода в составе полимера в большей степени отражается на горючести, чем содержание других элементов.

Кодолов В.И. [4] представляет зависимость воспламеняемости и горючести от строения и состава следующим образом:

- полимеры с длинными алифатическими цепями – легковоспламеняемые;

– полимеры, содержащие простые и сложные эфирные группировки, полимеры с разветвленными цепями – трудновоспламеняемые;

– полимеры, содержащие циклические группировки, сетчатые и трехмерные полимеры, полимеры с неорганическими цепями, полимеры, содержащие галогены, азот или фосфор, трудновоспламеняемые или трудногорюемые.

Существенное влияние на диффузионные процессы оказывает физическая структура материала или полимера и такие свойства, как плотность, кристалличность, анизотропность, растворимость, набухаемость, газопроницаемость и другие, которые являются проявлениями физической структуры. Физическая структура обусловлена химическим строением полимера, его составом и способом получения, она зависит от сил межмолекулярного взаимодействия и представляет собой наиболее выгодное по плотности упаковки образование макромолекул в данных условиях [22-24].

Чтобы объяснить такое влияние макромолекулярной природы и физической структуры волокнообразующего полимера на его термо- и термоокислительное разложение необходимо рассмотреть вопрос о процессах происходящих при деструкции полимерных материалов при воздействии повышенных температур.

Химические процессы при деструкции полимера обычно делят на первичные и вторичные. К первичным процессам можно отнести реакции отщепления и окисления. Вторичными являются процессы, происходящие под действием образовавшихся при деструкции активных химических частиц, а также процессы циклизации, конденсации, сшивания и др. В зоне пиролиза многие полимеры разрушаются за счет реакций отщепления – деполимеризации, дегидратации, дегидрогалогенирования и др. С изменением температуры соотношение между скоростями этих реакций меняется, при этом меняется механизм деполимеризации [24-27].

В первом случае при нагревании полимера вследствие флуктуации тепловой энергии в некоторых местах системы энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи, и связь разрывается. Одной из наиболее устойчивых к термическим воздействиям является углерод-углеродная

связь. Эта связь особенно устойчива в алмазе. Наличие атомов водорода в молекуле полимера сильно понижает энергию связи C–C, поэтому, например, высокомолекулярные углеводороды и некоторые их производные обладают сравнительно невысокой термостойкостью [26].

Разрыв химических связей между атомами углерода может происходить по двум механизмам:

1. С внутримолекулярной миграцией атомов водорода, в результате которой образуются два осколка цепи; один с насыщенным концевым звеном, а другой с ненасыщенным. Эти так называемые случайные разрывы химических связей характерны, например, для полиэтилена.

2. С разрывом цепи не в случайных местах, а у концов макромолекулы, в результате которого образуются мономеры или продукты, близкие к ним по молекулярному весу. Такая деструкция характерна для полиеновых соединений, полистирола, полиметилметакрилата и др. [27].

У разветвлённых полимеров связи C–C между боковыми цепями и главной цепью менее прочны, чем связи C–C в главной цепи. Поэтому разветвлённые полимеры всегда менее термостойки, чем неразветвлённые. Например, термостойкость, °C: полипропиленоксида атактического – 295, полипропиленоксида изотактического – 312, полиэтиленоксида – 345, полипропилена – 387, полиэтилена – 404.

Во втором случае многие полимеры при повышенной температуре претерпевают значительные химические и физические изменения, не сопровождающиеся разрывом связей в цепи. При нагревании таких полимеров происходит отщепление боковых заместителей, приводящее к образованию более термостойких продуктов. В некоторых случаях продукты термической обработки теряют растворимость. Так, например, при нагревании полимерных хлорпроизводных углеводородов (поливинилхлорид, поливинилиденхлорид) до температур, не превышающих 130 °C, происходит отщепление хлористого водорода. При этом полимер постепенно теряет растворимость. При нагревании этих продуктов в течение нескольких часов при 170 °C получают почти

полностью нерастворимые продукты вследствие образования сетчатой структуры [28].

При нагревании нитрильных производных, например, ПАН волокон, протекают реакции совершенно иного типа. Так, при нагревании полиакрилонитрила на воздухе до температуры не выше 200°C заметных изменений не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры происходит постепенное изменение окраски полимера от жёлтой, красной, коричневой до чёрной, выделение небольших количеств NH_3 (до 210°C) и HCN (при более высоких температурах) и уменьшение растворимости материала в диметилформамиде. Кроме того, при повышенных температурах, нитрильные группы полиакрилонитрила могут реагировать между собой внутримолекулярное с образованием циклов, или межмолекулярное с образованием сетчатых структур [29].

Таким образом, в результате анализа процесса горения выявлено, что горение текстильных материалов сопровождается выделением газообразных горючих и токсичных соединений, неблагоприятно воздействующих на здоровье человека и экологическую обстановку в мире. Большую опасность представляет выделяющийся в процессе горения текстильных материалов монооксид углерода – CO . Для снижения пожарной опасности необходимо воздействовать на процесс пиролиза и горения текстильных материалов. Для этих целей эффективно используются замедлители горения. Мировая потребность в замедлителях горения составляет 500 тыс. т. в год [30].

1.2 Анализ методов снижения горючести текстильных материалов

Все способы огнезащиты текстильных материалов основаны на принципе разрыва цикла горения волокнообразующего полимера в конденсированной и газовой фазах, и на поверхности их раздела, с целью изменения направления процесса горения в сторону образования карбонизованного остатка и негорючих

продуктов разложения [3, 5]. В основе методов огнезащиты текстильных материалов лежат следующие принципы:

- изменение тепловой энергии пламени вследствие увеличения разнообразных теплопотерь;
- уменьшение теплового потока от пламени на полимерный материал за счет формирования защитных карбонизованных структур, в виде пленки или кокса;
- снижение скорости газификации материала;
- изменение соотношения негорючих и горючих продуктов деструкции полимерного материала в сторону негорючих [18].

Различают следующие *основные способы огнезащиты* полимеров [3, 5]:

- синтез негорючих волокнообразующих полимеров;
- химическая модификация существующих полимеров;
- применение огнезащитных систем – замедлителей горения;
- нанесение на поверхность текстильных материалов и изделий огнезащитных покрытий;
- сочетание различных способов производства огнестойких материалов.

Выбор того или иного метода в каждом конкретном случае определяется требуемой степенью огнезащиты и тем, насколько прочно сохраняются огнезащитные свойства после многократных водных обработок (стирок), уровнем достигаемых физико-механических свойств получаемых волокон и тканей, а также возможностями технологического и аппаратного оформления процесса и технико-экономическими показателями.

Синтез негорючих полимерных волокнистых материалов осуществляют двумя способами: путем получения неорганических и элементоорганических полимеров с минимальным содержанием органической части, являющейся поставщиком горючих газов; синтез негорючих органических полимеров может быть осуществлен получением высокомолекулярных соединений с ароматической и гетероциклической структурой [29-31].

Такие полимеры термостойки, дают при разложении большой выход карбонизованного остатка. В настоящее время ассортимент термостойких волокон расширен и включает такие волокна как: фенилон, терлон, тверлана, русар, СВМ, кевлар и другие. Однако он не может удовлетворить спрос на огнезащищенные волокнистые материалы. Область их использования ограничивается техническим сектором, так как производство таких волокон требует крупных капитальных вложений и стоимость их очень велика. Кроме того, они обладают высокой тепловой усадкой, недостаточно высокая, для ряда областей применения, огнезащищенность, невысокая устойчивость к фотодиеструкции, ограниченная способность к окрашиванию обычными способами и высокая стоимость [32].

Снижение горючести химической модификацией. Под химической модификацией полимеров обычно понимают направленное изменение их свойств в результате незначительного или существенного изменения строения макромолекул под влиянием химических агентов или при воздействии физических факторов (тепла, радиации и т.п.) [33-35].

Различают поверхностное и объемное химическое модифицирование полимеров. Поверхностное химическое модифицирование заметно снижает горючесть полимерных материалов в том случае, если обработка материалов проводится реакционноспособными антипиренами и их составами. В противном случае поверхностное модифицирование менее эффективно. Поверхностная модификация используется для снижения воспламеняемости материалов, которые отличаются большим отношением площади поверхности материала к его объему [36-38].

Объемное химическое модифицирование может быть осуществлено на различных стадиях производства текстильного материала. При этом в молекулярную структуру полимеров вводятся фрагменты с более прочными связями, ароматические и гетероциклические звенья, с целью изменить термостойкость и характер пиролиза основного полимера [39-43].

Термическая обработка – также относится к приемам модификации. Постепенное повышение температуры обработки полимерных материалов до высоких температур приводит к образованию карбонизованных и графитированных материалов. По такой технологии из вязких и полиакрилонитрильных волокон получают нитокс, углеродное и графитовое волокно [44-51].

Перспективных способов химического модифицирования поверхности твердых тел является метод молекулярного наслаивания (МН). Метод обеспечивает равномерность покрытия всей активируемой поверхности вводимыми наночастицами, их прочную связь с поверхностью, точность задания состава на молекулярном уровне [26, 27, 41, 52].

Самый распространённый способ снижения горючести полимерных материалов – *применение антипиренов (замедлителей горения)* [4, 53-63].

Все замедлители горения (ЗГ) должны соответствовать определенным требованиям: ЗГ не должны быть токсичны и в процессе горения не должны выделять токсичных продуктов, должны характеризоваться достаточной светостойкостью, не ухудшать физико-механических свойств материала, быть технологичными, относительно доступными и дешевыми. В зависимости от метода придания огнезащиты к ЗГ предъявляют и специальные требования, в частности, по высокой термической стабильности, устойчивости к действию ультрафиолетовых лучей, хорошей совместимости с полимерами и т.д. Выбор замедлителя горения с целью огнезащиты полимеров определяется также совпадением температурных диапазонов термоокислительной деструкции ЗГ и защищаемого им полимера. В зависимости от особенностей и вида ТМ применяют различные способы введения ЗГ: пропитка, поверхностная обработка, сополимеризация, химическая модификация полимера [30, 31].

Введение замедлителей горения приводит к изменению (рисунок 1.3): теплофизических и термохимических характеристик конденсированной фазы, вследствие этого претерпевают изменения тепло- и массообменные процессы в пламени с поверхностью защищаемого полимера; уменьшаются скорости

выделения летучих горючих продуктов распада полимера; снижается темп реакций окисления, протекающих в газовой фазе; в газовой фазе осуществляется ее флегматизация инертными продуктами распада полимера; увеличиваются потери тепла излучением от пламени и с поверхности горящего материала; увеличивается коэффициент отражения от поверхности горящего полимера [30].

Известно несколько механизмов замедления процессов горения с помощью антипиренов (рисунок 1.3) [3-6, 53-58]:

1. Ингибирование свободно-радикальных процессов, происходящих при разложении полимера, вследствие образования веществ, способных взаимодействовать со свободными радикалами с образованием радикалов с меньшей реакционной способностью.

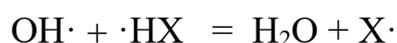
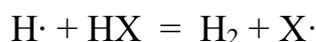
2. Образование защитного слоя на поверхности полимера, непроницаемого для кислорода или изолирующего от дальнейшего нагревания.

3. Выделение негорючих (инертных) газов, препятствующих подводу кислорода в зону горения.

4. Разложение антипиренов или взаимодействие антипиренов и продуктов их деструкции с другими веществами с поглощением тепла, что способствует уменьшению температуры ниже точки воспламенения.

5. Предотвращение распространения пламени в процессе горения, вследствие дополнительных затрат тепловой энергии на нагревание наполнителя и уменьшения температуры ниже критической точки.

На процесс горения способны воздействовать вещества содержащие галогены – хлор, бром, фтор, йод, а также металлы – азот, фосфор, сурьму и их производные соединения. Ингибирование процесса горения в данном случае связано с протеканием реакций гибели активных центров – атомов водорода, кислорода и гидроксильных радикалов [4]:



Здесь X – атом галогена, M – атом металла.

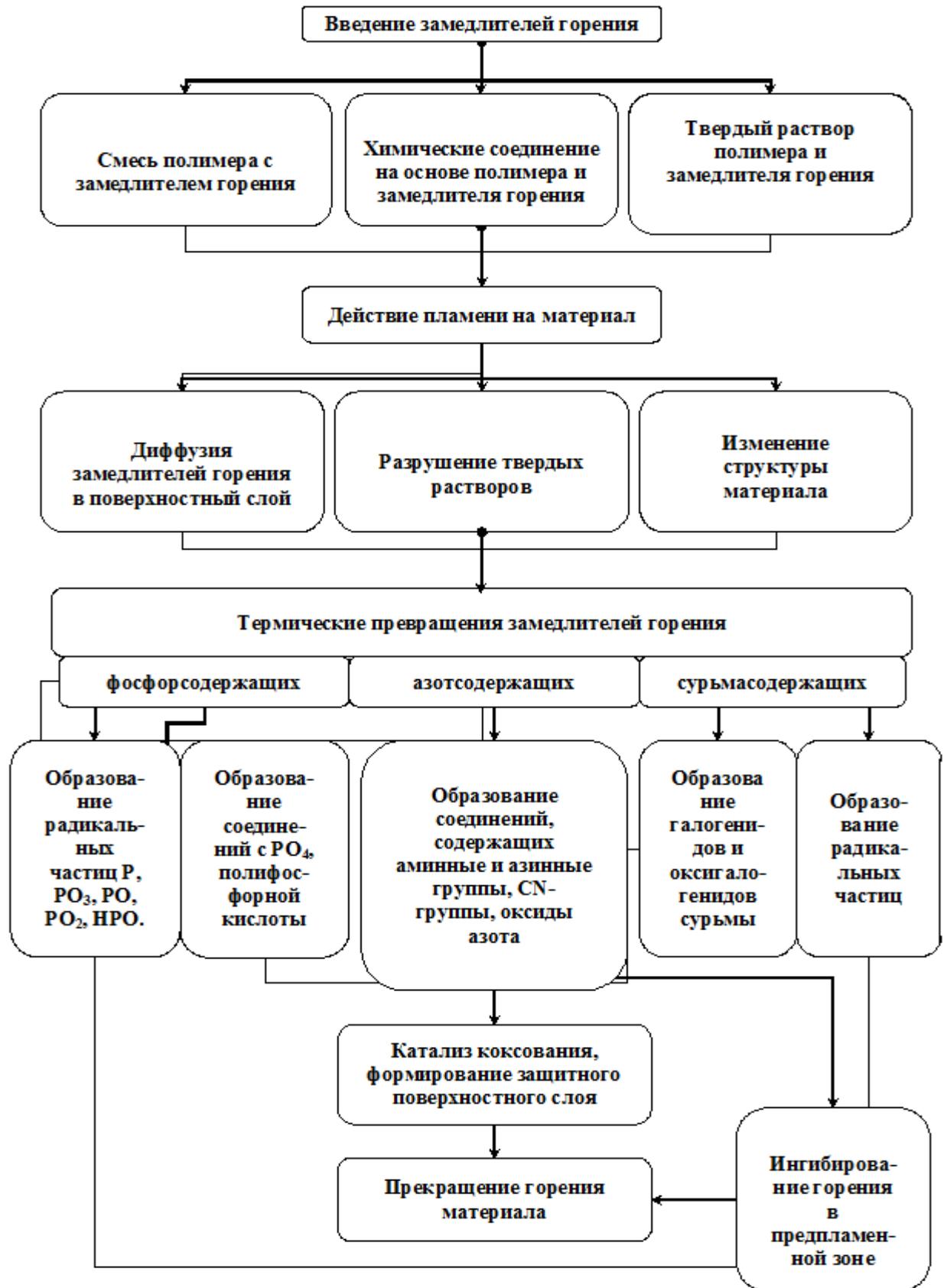


Рисунок 1.3 – Схема введения замедлителей горения в материал и их термические превращения [16]

Снижение горючести полимеров с помощью неорганических веществ сводится к интенсификации процесса дегидратации и увеличению коксообразования, протекающих в конденсированной фазе. При этом в ходе термодеструкции подавляются реакции образования летучих горючих соединений. Кроме того, при нагреве неорганические ЗГ разлагаются со значительным эндотермическим эффектом, выделяют инертные продукты (вода, углекислый газ), которые разбавляют газовую составляющую. Примерами неорганических замедлителей горения являются соли – фосфаты, хлориды, сульфаты аммония, а также оксид сурьмы, оксид железа, гидроксид алюминия, кремний неорганические системы [24-27].

Учитывая, что огнезащитный эффект достигается при высоком содержании неорганических ЗГ (до 70 %), то основными недостатками их применения являются ухудшение механических свойств текстильных материалов и технологические трудности переработки [64].

Широкое распространение получили органические замедлители горения. Механизм действия органических соединений определяется их природой. Так, галогенсодержащие органические вещества по сравнению с безгалогенными углеводородными аналогами изменяют количество и характер образующихся летучих соединений при деструкции полимеров. Активные радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$, образующиеся при горении, ингибируются радикалами галогена, образующимися при термолизе ЗГ, и выводятся из зоны горения по выше рассмотренному механизму. Однако галогены, попадая в атмосферу, способствуют существенному загрязнению окружающей среды. Поэтому, на сегодняшний день, их применение ограничено [63].

В настоящее время самыми распространенными и эффективными замедлителями горения текстильных материалов являются фосфорсодержащие органические соединения. Эффективное действие соединений фосфора в качестве замедлителей горения обеспечивают следующие факторы [4, 65]:

- 1) специфическое влияние фосфорных соединений на процессы, протекающие в конденсированной фазе при горении полимера: химические

превращения полимеров осуществляются в направлении увеличения выхода нелетучего карбонизованного остатка и уменьшения летучих продуктов пиролиза;

2) образование поверхностного стеклообразного или вязкого расплавленного слоя полифосфорных кислот, который служит физическим барьером для переноса тепла от пламени к полимеру и диффузии реагентов;

3) ингибирование газофазных пламенных реакций;

4) влияние на гетерогенное окисление карбонизованного остатка, образующегося при пиролизе полимеров.

Как показали исследования процессов термической и термоокислительной деструкции полимерных материалов в присутствии замедлителей горения, наибольший огнезащитный эффект дают вещества, замедляющие массо-теплопередачу за счет разложения с эндотермическим эффектом в узком температурном интервале, совпадающем с началом интенсивного разложения модифицируемого полимера. Фосфорсодержащие соединения, включающие С-Р и Р-Н связи, обеспечивают более высокую термостабильность полимера. Наличие фосфор-амидной группы может способствовать проявлению фосфор-азотного синергизма и усиливать процесс дегидратации и карбонизации полимера. С точки зрения гидролитической стабильности замедлителей горения более целесообразно использовать фосфонаты, чем фосфаты [14-16].

Существуют также фосфорсодержащие ЗГ, которые могут разлагаться с образованием газообразных продуктов. При этом активным ингибитором в газовой фазе может быть радикал $PO\bullet$, взаимодействующий с радикалами $O\bullet$, $H\bullet$ и $HO\bullet$ продуктов пиролиза и горения с образованием PO_2 , $HPO\bullet$, идентифицированных в некоторых пламенах [4, 9].

В настоящее время, наблюдается рост применения фосфорсодержащих соединений в качестве ЗГ, что связано с такими их преимуществами, как низкое дымообразование и отсутствие коррозии оборудования при переработке [17].

Азотсодержащие органические ЗГ по масштабам применения уступают фосфор- и галогенсодержащим ЗГ, и используют их как индивидуально, так и в

сочетании с другими фосфор-, галоген-, сурьмусодержащими соединениями [3-5, 66, 67].

Характер действия большинства азотсодержащих ЗГ аналогичен действию фосфорсодержащих способностью усиливать коксообразование на поверхности горящего полимера. Часть азотсодержащих ЗГ при термодеструкции выделяют негорючие азотсодержащие газы, которые разбавляют горючие продукты распада полимеров. Замедлители горения полимерной природы имеют ряд преимуществ в сравнении с низкомолекулярными ЗГ: они менее токсичны, обеспечивают относительно высокие физико-механические свойства материалам, не выпотевают при эксплуатации изделий. В качестве таких замедлителей горения применяют фосфорсодержащие полиэферы, поливинилхлорид и другие [4, 67].

Сочетание замедлителей горения различного состава могут проявлять аддитивное, синергетическое и антагонистическое действие. Синергизм – явление, когда суммарный эффект влияния двух или более факторов превышает сумму влияния отдельных факторов. Наиболее важно применение синергистов, так как в их присутствии огнезащитный эффект усиливается, и уже при меньшем количестве огнезащитного средства можно добиться снижения горючести полимера. Так, синергизм фосфор-, азотсодержащих ЗГ объясняется ускоряющим действием азотсодержащих соединений на образование полифосфорной кислоты, являющейся дегидратирующим и фосфорилирующим реагентом, способствующим процессам коксообразования [3, 4].

К отдельному классу ЗГ по способу их введения и характеру действия, относятся микрокапсулированные ЗГ и наночастицы. Микрокапсулированные ЗГ представляют собой полимерную оболочку (полиамид, поливиниловый спирт и др.), наполненную жидким ЗГ. Микрокапсулирование ЗГ способствует улучшению совместимости ЗГ с полимерным материалом, позволяет избежать проблемы миграции ЗГ из полимера при его эксплуатации, а также повысить физико-механические свойства материала. В процессе термического разложения микрокапсула разрушается и высвобождает замедлитель горения, который и оказывает воздействие на процесс пиролиза и горения [16].

С развитием нанотехнологий, разработаны наночастицы ЗГ, которые занимают пространство между макромолекулами волокнообразующего полимера, не вносят существенных изменений в структуру и поэтому они не вызывают уменьшения термостойкости полимера, однако при термической деструкции ТМ наночастицы становятся зародышами коксообразования. Для повышения эффективности наночастиц их поверхность гидрофобизируют органическими соединениями фтора, а также снабжают функциональными реакционными группами, обеспечивающими появление значительного числа поперечных связей, способствующих повышению термостойкости полимера и увеличению выхода коксового остатка [66, 67].

Способ нанесения на поверхность текстильных материалов и изделий огнезащитных покрытий – основан на поверхностной обработке готовых изделий (спецодежды, портьер, обивочных и отделочных текстильных материалов) замедлителем горения в виде аэрозоли, например, Тезагран-Л.

Сочетание различных способов производства огнестойких материалов – имеет несколько направлений.

Первое направление основано на разработке составов смеси волокон. Как правило, одно волокно арамидное, для придания высокой степени огнезащиты, а второе – огнезащищенное целлюлозное (хлопковое или льняное), для придания гигиенических свойств.

Второе направление – сочетание огнезащищенного текстильного материала и дополнительного защитного напыления алюминизированного покрытия. По данному способу производят ткань для спецодежды металлурга арт. 6011-СК-10/Z (поверхностной плотности 370 г/м^2) выработанную из термостойких волокон преокс/параарамид саржевым переплетением с алюминизированным покрытием (высоковакуумная металлизация).

Таким образом, анализ показал перспективность применения фосфорсодержащих замедлителей горения для снижения горючести текстильных материалов. Создание многокомпонентных систем замедлителей горения обеспечит синергический эффект, снизит концентрацию модификаторов,

себестоимость продукции и экологическую опасность производства огнезащитных текстильных материалов.

Основными критериями подбора веществ и композиций для обработки текстильных материалов с целью снижения их горючести являются растворимость в воде или способность к образованию устойчивых эмульсий или суспензий, нетоксичность, высокая эффективность огнезащитного действия в небольших их количествах, хорошая совместимость с волокнообразующим полимером, устойчивость огнезащитного эффекта к мокрым обработкам и приемлемая цена. Кроме того, они не должны изменять внешний вид текстильного материала, и главное, должны быть безопасными для человека.

Для этого необходимо осуществлять комплексное изучение свойств этих ЗГ и огнезамедлительных составов, обязательно учитывая изменение их свойств после термического воздействия на данные вещества. Кроме того, следует знать эксплуатационные характеристики полученных огнестойких полимеров, поведение таких материалов при действии на них тепловых нагрузок, а также при их горении.

1.3 Анализ ассортимента и разработка классификации современных огнезащитных материалов для спецодежды

Благодаря современным технологиям на рынке представлен огромный ассортимент зарубежных и отечественных термостойких и огнезащитных материалов, различающихся по составу, способу производства и отделки, в том числе огнезащитной. Однако до сих пор нет четкой систематизированной базы о структуре, свойствах и назначении данных материалов, что значительно затрудняет процесс обоснованного и экономного конфекционирования материалов в пакет изделий. Поэтому систематизация данных и разработка классификации огнезащитных текстильных материалов для спецодежды разных профессий с учетом требований к изделиям и способов огнезащиты является актуальной проблемой, решению которой посвящен данный раздел работы.

На основе системного анализа и принципов классификации в работе разработана иерархическая классификация огнезащитных текстильных материалов (ОТМ) для спецодежды с учетом назначения и способов огнезащиты (рисунок 1.4). Анализ литературных данных и нормативно-технической документации показал, что в зависимости от назначения к материалам предъявляются разные требования и по показателям, и по уровню огнезащиты. Поэтому основным классификационным признаком выбрано назначение материалов. Огнезащитные текстильные материалы *по назначению* классифицируются по отраслям применения: для металлургов и литейщиков, сварщиков, пожарных, работников нефтегазовой, угледобывающей и других отраслей промышленности, связанных с работой во взрывопожароопасных и других условиях повышенных температур [21, 68, 69].

При этом выделяют следующие *опасные производственные факторы*: от тепловых излучений; от искр; открытого пламени; брызг и выплесков расплавленного металла, окалины; от контакта с нагретыми поверхностями свыше 45°C; от контакта с нагретыми поверхностями от 40 до 100°C; от контакта с нагретыми поверхностями от 100 до 400°C; от контакта с нагретыми поверхностями свыше 400°C; от конвективной теплоты [70-75].

Огнезащитная спецодежда и материалы в зависимости от опасных производственных факторов делятся на *уровни защиты*. Так, материалы, предназначенные для защиты от искр, брызг и выплесков расплавленного металла, окалины по уровню защитных свойств подразделяют на три класса защиты: 1-й уровень – материалы для сварочных работ, производимых на расстоянии не менее 2 м до источника брызг металла, окалины; 2-й уровень – для ручной сварки на расстоянии порядка 50 см от источника брызг металла и окалины в полевых условиях и при работе в цехах; 3-й уровень – для ручной сварки на расстоянии порядка 50 см от источника брызг металла и окалины в условиях ограниченного объема (цистерны, трубопроводы и т.п.) [8].

Материалы, защищающие от конвективной теплоты при контакте с нагретыми до 100°C поверхностями обладают суммарным тепловым

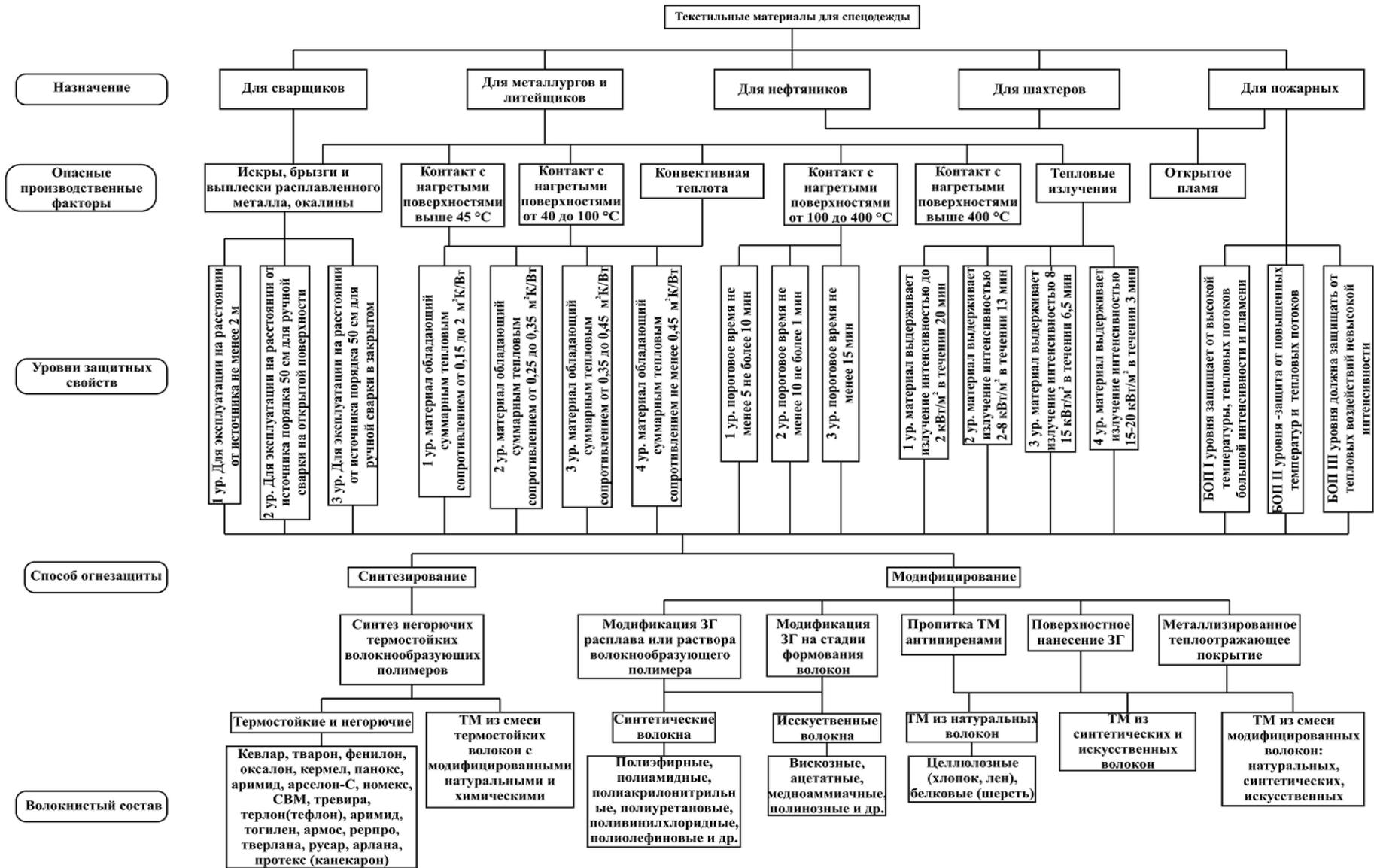


Рисунок 1.4 – Схема иерархической классификации огнестойких текстильных материалов для спецодежды [69]

сопротивлением: первый уровень от 0,15 до 2,0 м²К/Вт; второй уровень от 0,25 до 0,35 м²К/Вт; третий уровень от 0,35 до 0,45 м²К/Вт [71].

Материалы, защищающие от теплового излучения по уровню защитных свойств подразделяют на четыре класса: 1-й уровень – защищают от теплового излучения интенсивностью до 2 кВт/м² в течение 1200 с.; 2-й уровень – защищают от теплового излучения интенсивностью от 2 до 8 кВт/м² в течение 780 с.; 3-й уровень – защищают от теплового излучения интенсивностью от 8 до 15 кВт/м² в течение 390 с.; 4-й уровень – защищают от теплового излучения интенсивностью от 15 до 20 кВт/м² в течение 180 с [73].

Боевая одежда пожарного (БОП) I уровня защищает от высокой температуры, тепловых потоков большой интенсивности и возможных выбросов пламени при работе в экстремальных ситуациях; *БОП II уровня* защищает от повышенных температур и тепловых потоков; *БОП III уровня* защищает от тепловых воздействий невысокой интенсивности [73-75].

Наиболее распространенными видами *термостойких и не горючих волокон* являются: Kevlar, Twaron, Фенилон, Оксалон, Kermel, Аримид, СВМ и др. Сравнительные характеристики термостойких волокон представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики термостойких волокон

Наименование нити	Кислородный индекс, % об.	Относительная разрывная нагрузка, сН/текс	Температура длительной эксплуатации, °С
Терлон	28-30	200-210	250
Фенилон	28-30	45-50	250
Оксалон	21-23	40-60	250-300
СВМ	28-30	180-210	250
Аримид	45-50	40-60	300-350
Номекс	28-30	45-50	250
Кевлар	28-30	170-235	250
Тогилен	28-30	180-210	300
Армос	37-43	90-170	300-330

Большинство из них выпускаются только в виде нитей и имеют высокий модуль упругости, малое удлинение, очень высокую прочность, низкую термическую усадку и высокие огнезащитные свойства. Фирма Ten Cate Protect (Голландия) предлагает на рынке огнезащитные ткани на основе арамидного волокна Nomex. Ассортимент огнезащитных тканей разработан с тремя степенями защиты, которая достигается благодаря применению специальных волокон и пропитки. Ткани последних разработок защищают от пламени, высоких температур, брызг расплавленного металла и окалины. Ткани рекомендуются для спецодежды работников нефтегазовой, металлургической отраслей, а также сварщиков, пожарных, МЧС [76].

Для изготовления огне- и теплозащитной одежды также широко используются традиционные негорючие материалы – стекловолокно (бета-стекло), асбест, терлон, свойства которых приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Свойства волокон и нитей, используемых для производства защитной одежды

Наименование волокна	Относительная разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение, %	Плотность, г/см ³	Температура эксплуатации, °С	Теплопроводность Вт/м·К
Стекловолокно	13,5	4	2,45	(-165)-(+480)	28,37
Асбестовая пряжа	22,5-27,9	2-3	2,1-2,8	(-110)-(+1300)	3,39
Терлон	200-210	15	2,1	(-220)-(+250)	9,64
Арамидное – Номекс	45-50	17	1,38	(-38)-(+250)	5,11
Полиоксазолное – Оксалон	40-60	4-5	1,44	(-35)-(+300)	4,05

Однако данные материалы имеют большую плотность, обладают низкими показателями комфортности, устойчивости к истиранию и текстильной переработке. Термостойкие же волокна обладают низким удельным весом,

высоким сопротивлением истиранию и стойкостью к кислотам и щелочам, повышенными термоизоляционными свойствами, высокой эластичностью.

Добавление в состав термостойкой ткани природных волокон позволяет снизить толщину и массу ткани, увеличивает ее теплозащитные, физико-механические и гигиенические свойства, уменьшает себестоимость изготавливаемого материала.

В России созданы такие волокна, которые успешно конкурируют с мировыми аналогами, а в некоторых случаях превосходят их по качеству и свойствам. Это является толчком для проведения различных научно-технических экспериментов в области создания новых типов специальной защитной одежды, которые будут более полно отвечать предъявляемым к ним многочисленным требованиям.

Белорусское предприятие Alpha energy выпускает ткани Termolin на основе полиоксидиазольного волокна «Арселон-С», сочетающие в себе защиту от повышенных температур, открытого пламени и теплового излучения. В отношении термостойкости это волокно превосходит все известные мировые аналоги. При температуре 350°C оно теряет только 40% своей первоначальной прочности. Поэтому ткани Termolin долгое время можно эксплуатировать при температуре 200-300°C и кратковременно – при температуре 400°C [2].

«Производственная фирма «Кадотекс-2000» для спецодежды работников различных отраслей, в том числе металлургов и сварщиков, выпускает термоогнестойкие ткани на основе арамидных волокон [77].

Одной из лидирующих российских компаний по производству тканей для профессиональной, специальной, ведомственной и корпоративной одежды является Текстильная Торговая Компания ЗАО «Чайковский текстиль». Компания выпускает широкий ассортимент тканей, основные группы которых: «Лидер», «Феникс» и «Габарит». Как правило, это смесовые ткани с различной поверхностной плотностью и соотношением хлопковых и полиэфирных волокон. При этом хлопковые волокна обеспечивают данным тканям гигиенические свойства, а лавсановые позволяют повысить прочностные характеристики. Ткани

имеют водо-, масло-, нефтемасловодостойкую, огнезащитную и другие типы отделок. Для защиты от повышенных температур компанией выпускаются два вида огнезащитных тканей: «Феникс-Комфорт» и «Феникс-Огнезащита», которые имеют термостойкую отделку составом TEFLON и PYROVATEX, производимыми фирмой CIBA. Кроме того, с целью защиты от статического электричества ткань содержит углеродную нить (в зарубежных огнезащитных материалах содержится стальная нить) [78].

Крупнейшим отечественным производителем тканей для профессиональной спецодежды является также корпорация «Нордтекс» (до 2006 г. Текстильный холдинг «Яковлевский»). Ткань Олеон-PRO TA28 из 100% хлопка, поверхностной плотности 320 г/м², предназначена для предприятий нефтегазового комплекса и металлургии для комплексной защиты от открытого пламени, повышенных температур, статического электричества, попадания влаги, масел и нефтепродуктов. Ткань содержит антистатическую нить и плотную структуру, которая обеспечивает стекание брызг расплавленного металла с поверхности изделия. Огнестойкие свойства придает отделка Aflammit SAP (компании THOR). Ткань Олеон-PRO не поддерживает горение, не плавится и не тлеет после воздействия открытого пламени в течение 30 с. Эти уникальные свойства сохраняются после 50 промышленных стирок, что обеспечит надежную защиту в течение всего периода эксплуатации. С огнестойкой отделкой Aflammit SAP также выпускается хлопчатобумажная ткань с антистатической нитью атласного переплетения под торговым названием Phantom Фантом Super PRO 330. Материал обеспечивает защиту от открытого пламени, теплового излучения, механических воздействий и рекомендуется для защитной спецодежды металлургов, работников нефтегазового комплекса, электроэнергетики, горнорудной промышленности. В ассортимент огнезащитных и термоогнестойких тканей «Чайковского текстиля» входят также ткани группы «FlameFort» – ткани изготовлены из негорючих волокон, которые не горят при воздействии высоких температур и пламени. Ткани этой группы позволяют обеспечить повышенный уровень огнезащиты. В линейку входят ткани FlameFort 180A, FlameFort 210A, FlameFort W280 и FlameFort W 280

Protect. Ткани применяются для пошива огнезащитных костюмов на предприятиях нефтяной, нефтеперерабатывающей и газовой промышленности, для костюмов сварщика [79].

Для изделий, не нуждающихся в большом количестве стирок, используется ткань с огнезащитной отделкой (пропиткой) TEZAGRAN, что значительно удешевляет изделие, не ухудшая его эксплуатационных свойств.

Ткани для изготовления рабочей одежды и сопутствующих предметов выпускаются также Барнаульским меланжевым комбинатом (ЗАО «БМК «Меланжист Алтая»). По составу это хлопчатобумажные ткани с содержанием до 30% полиэфирного волокна, получаемые из крученой пряжи высоких номеров с применением различных переплетений. Выпускаются ткани в широкой цветовой гамме и с использованием современных видов отделок.

Из общего объема выпускаемой продукции объединения «Могилевский текстиль» 55% составляют ткани для специальной, профессиональной одежды. Эта группа представлена как полностью синтетическими полиэфирными, так и чисто хлопчатобумажными, а также смесовыми тканями [79].

Для комплекта спецодежды рекомендуются следующие материалы отечественного производства [79]:

- сукно серошинельное с огнезащитной пропиткой;
- огнезащитная термостойкая ткань «Сура», предназначенная для защиты от брызг расплавленного металла, окалины, тепловых излучений при повышенных температурах;
- молескин гладкокрашенный со специальной термостойкой пропиткой.

Наряду с отечественными производителями на российском рынке, в последние годы, наблюдается увеличение и расширение ассортимента современных материалов для рабочей и специальной одежды ряда зарубежных фирм.

Фирмой Klorman International разработана ткань Megatek–K, в которой использована уникальная комбинация огнезащитного хлопкового волокна (пропитка Proban) и нового негорючего волокна RERPRO (в количестве 30%).

Одежда, изготовленная из этой ткани, является комфортной и обеспечивает защиту от высоких температур. По совместному проекту компании Klorman International и Ассоциации «Восток-Сервис» выпускаются костюмы спецодежды из огнезащитных тканей, состоящих из 100% хлопкового волокна, как, например, ткань Meteor. Из данной ткани плотностью 345 г/м² изготовлен костюм огнестойкий «Геркулес» [80-81].

Фирма CARRINGTON (Англия) создала уже 11 различных марок огнезащитных тканей. Например, FLAMESHIELD, FLAMESHIELD 2 предназначены для защиты от брызг расплавленного металла, в том числе при сварочных работах. Для получения этих тканей используется пряжа высоких номеров. Особенностью является специальное сатиновое переплетение, создающее плотную («гладкую») поверхность ткани, с которой скатываются частицы расплавленного металла и окалины, не прожигая ее.

Новыми разработками CARRINGTON являются: огнезащитная ткань с повышенной «видимостью» и антистатическими свойствами FLAMESTAT SATIN (ФЛЭЙМСТАТ САТИН) и огнезащитная ткань COOLTEX 3 FR (КУЛТЕКС 3 ОГНЕЗАЩИТНЫЙ) с мембраной Sympatex. Ткани особенно применимы для изготовления спецодежды работникам, находящимся в условиях пониженных температур и высокой влажности. Для дополнительной защиты от низких температур компанией создан огнезащитный флис различной толщины и цвета. В его состав входят хлопковое и новейшие волокна Protex/Kanecaron (Япония), обладающие огнестойкостью. Эти волокна под воздействием огня обугливаются, а не плавятся и не образуют капель (как это происходит с обычными синтетическими материалами) [81].

Голландской компанией Ten Cate Protect выпускаются огнезащитные ткани с тремя степенями защиты (I, II и III), которая достигается благодаря применению специальных волокон и отделке (пропитке). К I группе NOMEX относятся ткани на основе арамидных волокон Номекс (Nomex) и Кевлар (Kevlar) с пропиткой Hydrotec, обладающие свойством самозатухания, они также не горят, не дымят, не плавятся. Для обеспечения антистатических свойств применяются металлические

или специальные «статик-контроль» (Statik-Control) волокна (нити). Ткани II группы TECASAFE, состоящие из специальных химических (модакриловых PPA) волокон в смеси с хлопковыми волокнами с отделкой Teflon, обеспечивают уникальное сочетание защитных свойств при оптимальном соотношении цены и качества. К III группе TEN CATE PROBAN относятся как хлопчатобумажные (100%), так и смесовые ткани (с различным соотношением хлопковых, полиэфирных, полиамидных и других волокон) с огнезащитной пропиткой Proban. Ткани производятся с различной поверхностной плотностью, преимущественно от 310 до 450 г/м². Для обеспечения антистатических свойств ткани II и III групп также содержат специальные Statik-Control волокна (как ткани I группы). Для получения высококачественных огнезащитных тканей компания Sagatex Dale A/S (Норвегия) использует специально отобранные сорта длиноволокнистого хлопка. В качестве огнезащитной пропитки используется Pyrovatex (компания Ciba). Повышение огнезащитных свойств ткани основано на химическом взаимодействии Pyrovatex с молекулами целлюлозы [81].

Американская компания Du Pont предлагает для усиления огнезащитных свойств спецодежды использовать несколько слоев Nomex: верхний слой принимает воздействие пламени, второй снабжен водоотталкивающей пленкой, третий – изолирующий слой – мягкая подкладка и тонкий внутренний слой Nomex. В качестве одного из слоев рекомендуется также использовать Goretex – «дышащую» изолирующую ткань [81].

Хорошие показатели огнестойкости у ткани ARA-SHIELD, сочетающие устойчивость к трению и относительной пластичностью. Полотно состоит из кевларовых волокон, поверх которых распределено полимерное покрытие [82].

Наиболее известной разработкой фирмы Westex является ткань Indura, состоящая из 100% хлопка. Благодаря специальной технологии замедлитель горения проникает в объем волокна, придавая ему устойчивый огнезащитный эффект. К разработкам фирмы относится ткань Indura Ultra Soft, представляющая собой материал, состоящий на 88% из хлопка и на 12% из нейлона. Она отличается дополнительной защитой от огня и электрической дуги за счет

содержания в ней нейлона. Гладкое сатиновое переплетение материалов не позволяет каплям раскаленного металла удерживаться на поверхности и прожигать её [83].

Огнестойкие текстильные материалы для защитной спецодежды выпускает компания Ten Cate Protect (Нидерланды) из смеси, состоящей из 50-55% огнестойких термостойких волокон и около 45-50% модифицированного хлопка. Эти ткани серии Tecasafe обладают универсальными свойствами. Наряду с огнестойкостью они успешно противостоят действию кислот, нефти, масел, воды и накапливанию электричества и используются в одежде нефтяников, газовиков и энергетиков. Ткань Termoshield-AL имеет алюминизированное покрытие, которое экранирует тепловое излучение до 20 кВт/м². Основу ткани Termoshield-AL составляет смесь волокон Panox (70%) и Kevlar (30%), обеспечивающая защиту от брызг металла. Защитный костюм предназначен для рабочих металлургии и боевой одежды пожарных [84].

На предприятиях цветной и черной металлургии, а также на стекольном производстве настоящей находкой стали защитные костюмы из огнезащитной ткани 3111-Proban производства компании Carrington (Англия). Безопасная для человека огнестойкая технология Proban обеспечивает отличные огнезащитные свойства, которые сохраняются после 50 стирок и химчисток на должном уровне. Использование в основе костюма огнезащитной 100%-ной хлопковой ткани Flameshield по технологии Proban обеспечивает комфорт при эксплуатации, а сатиновое переплетение позволяет искрам и брызгам металла скатываться с костюма, не прожигая ткань [83-84].

Чтобы обеспечить повышенный уровень защиты от тепловых потоков и брызг расплава металла, компания Carrington (Англия) предлагает спецодежду из огнезащитной ткани Flameshield с накладными деталями из термостойкой ткани Termoshield-P (Германия). Защитные свойства этой ткани обеспечены сочетанием термостойких волокон Panox (70%) и Kevlar (30%) [1].

Таким образом, в результате анализа ассортимента огнезащитных текстильных материалов была разработана классификация, в основу которой положен иерархический метод (рисунок 1.4).

Однако в ходе анализа выяснилось, что огнезащитные материалы могут различаться по очень большому количеству признаков, поэтому метод иерархического разделения не является удобным для пользователя. В связи с этим на основании фасетного метода была разработана классификация, в основу которой положено назначение ОТМ. Классификационные признаки в фасетной классификации в полной мере отражают производственные факторы и уровень защиты, которые обеспечивают ОТМ, и дают информацию особенностей технологии огнезащиты и волокнистого состава (таблица 1.3).

Для каждого иерархического уровня предложен свой фасетный код, обозначенный цифрой, на основе которого строится фасетная формула. Например, формула: $K_i = F_1, F_1, F_1, F_4 F_6$, где K_i – классификация, F_i – фасет.

Из формулы следует, что ОТМ предназначен для одежды сварщика (фасет 1), защищает от искр, брызг и выплесков расплава металла и окалины (фасет 2), имеет 1-ый уровень защитных свойств от искр, брызг и выплесков расплава металла и окалины (фасет 3), огнезащищен – модификацией пропиткой текстильного материала замедлителями горения (фасет 4), изготовлен из смеси натуральных, и химических волокон (фасет 5).

Преимущества фасетной классификации заключаются в изменении числа ее признаков и возможности варьирования последовательности их использования. Кроме того, фасетная система облегчает процесс кодирования объектов классификации, так как заданное множество объектов независимо делится на подмножества по различным признакам, что позволяет использовать информационные технологии для обработки и хранения информации об ОТМ для спецодежды. Такое программное обеспечение разработано [91]. Она понятна и доступна профессионалам производств изделий легкой промышленности, и позволит разрабатывать техническое задание на проектирование спецодежды с заданными свойствами.

Таблица 1.3 – Фасетная классификация огнезащитных материалов для спецодежды [69]

Классификация огнезащитных текстильных материалов для спецодежды				
По назначению (фасет 1)	По виду опасного производственного фактора (фасет 2)	Уровни защитных свойств (фасет 3)	Способ огнезащиты (фасет 4)	Волокнистый состав (фасет 5)
1. Для сварщиков	1. От искр, брызг и выплесков расплава металла и окалины.	1. Первый уровень	1. Синтез негорючих волокнообразующих полимеров	1. Термостойкие и негорючие волокна
2. Для металлургов	2. От контакта с нагретыми поверхностями выше 45°C	2. Второй уровень	2. Модификация ЗГ раствора (расплава) полимера волокна	2. Смесь термостойких и негорючих волокон с другими
3. Для нефтяников	3. От контакта с нагретыми поверхностями до 100°C	3. Третий уровень	3. Модификация ЗГ на стадии формования волокон	3. Синтетические
4. Для шахтеров	4. От конвективной теплоты	4. Четвертый уровень	4. Пропитка текстильных материалов ЗГ	4. Искусственные
5. Для пожарных	5. От контакта с нагретыми поверхностями до 100-400 °C	5. Без установленного уровня	5. Поверхностное нанесение ЗГ	5. Натуральные волокна
6. Для прочих профессий	6. От контакта с нагретыми поверхностями ≥ 400 °C		6. Металлизированное теплоотражающее покрытие	6. Смесь натуральных, химических волокон
	7. От теплового излучения			
	8. От открытого пламени			

Создание базы данных позволит реализовать возможность интеграции в большинство комплексов проектирования изделий легкой промышленности.

Таким образом, в результате анализа ассортимента текстильных материалов разработана иерархическая и фасетная классификации, которые наглядно

представляют основные виды огнезащитных текстильных материалов отечественного и зарубежного производства во всем их разнообразии. Заложенные классификационные признаки в полной мере отражают технологию производства, структуру, назначение и ассортимент огнезащитных текстильных материалов.

Разработанная фасетная классификация позволяет использовать информационные технологии для обработки и хранения информации об ОТМ, что облегчит и ускорит процесс конфекционирования материалов в пакет изделий, а также позволит разрабатывать техническое задание на проектирование спецодежды с заданными свойствами.

1.4 Анализ требований и оценка значимости показателей качества огнезащитных тканей [85]

Специальная одежда играет важную роль в снижении травматизма, сохранении здоровья и трудоспособности работающих. Выбор методов и средств обеспечения безопасности работающих определяется набором вредных и опасных производственных факторов, поэтому в зависимости от функционального назначения спецодежда должна соответствовать требованиям конкретного производства и максимально защищать от вредных и опасных факторов. Огнезащитная спецодежда необходима в следующих отраслях промышленности: нефтегазовой; электроэнергетике; металлургии; стекольной и керамической; в кузнечнопрессовом и термическом производствах; машиностроение и других.

Так, например, анализ условий труда рабочих горячих цехов позволил выделить особо опасные факторы – высокая температура окружающей среды, локальное воздействие теплового излучения и контакт с нагретыми поверхностями и брызгами раскаленного металла. Температура окружающего воздуха в горячих цехах зачастую превышает 35°C, при этом интенсивность термического облучения рабочих меняется в пределах от 0,02 до 5,0-7,0 кВт/м². При интенсивности облучения более 5,0 кВт/м² в течение 2-5 минут человек ощущает очень сильное тепловое воздействие. Интенсивность теплового

облучения ИК-радиацией с длиной волны до 10 мкм, на расстоянии 1 м от доменных и мартеновских печей может достигать 11,6 кВт/м², в то время как предельно-допустимая концентрация не должна превышать 0,45 кВт/м² [86-88].

Поэтому правильная оценка значимых показателей качества огнезащитных тканей является актуальной проблемой, которая позволит повысить надежность спецодежды при ее использовании в экстремальных условиях.

Анализ требований к тканям спецодежды сварщиков, металлургов и пожарных, изложены в стандартах: ГОСТ Р 12.4.234-2007 «ССБТ. Одежда специальная для защиты от термических рисков электрической дуги», ГОСТ 12.4.105-81 «ССТБ. Ткани и материалы для спецодежды сварщиков. Общие технические условия (ТУ)», ГОСТ Р 9185-2007 ИСО 9150 ССБТ «Одежда специальная. Методы испытания материала при воздействии брызг расплавленного металла», ГОСТ Р ИСО 11611-2011 «ССБТ. Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла при сварочных и аналогичных работах. Технические требования», ГОСТ ЕН 531: 1995 IDT «Одежда защитная для работающих в условиях повышенных температур», ГОСТ Р 12.4.297-2013 ССБТ. «Одежда специальная для защиты от повышенных температур теплового излучения, конвективной теплоты, выплесков расплавленного металла, контакта с нагретыми поверхностями, кратковременного воздействия пламени. Технические требования», НПБ 157-97 «Боевая одежда пожарных», ГОСТ 12.4.221-2002 ССБТ «Одежда специальная для защиты от повышенных температур, теплового излучения, конвективной теплоты. Общие технические требования», ГОСТ 11209-85 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды. ТУ. Методы определения огнестойкости». ТР ТС 019/2011 – «О безопасности средств индивидуальной защиты», показал, что материал верха спецодежды для защиты от искр и брызг расплавленного металла и излучений не должен удерживать их на своей поверхности, гореть и тлеть при удалении из пламени после пребывания в нем в течение 30 секунд. При работе во взрывопожарной среде материал должен обладать антистатическими свойствами, удельное электростатическое сопротивление не более 10⁷ Ом·м.

Сравнительный анализ требований к материалам спецодежды основных ГОСТ представлен в таблицах 1.4 и 1.5.

Таблица 1.4 – Сравнительный анализ требований стандартов к спецодежде

Показатель		ГОСТ Р ИСО 11611- 2011 (от искр и брызг металла)	ГОСТ 12.4.221-2002 (от повышенных температур)	ТР ТС 019/2011
Поверхностная плотность, г/м ² ,		–	не менее 250	–
Разрывная нагрузка ткани, Н, не менее	основа	400	800	800
	уток	400		
Раздирающая нагрузка ткани, Н, не менее	основа	20	70	70
	уток	20		60
Прочность швов ткани, Н, не менее		225	250	250
Стойкость к многократному изгибу, цикл, не менее		–	9 000	9 000
Воздухопроницаемость ткани, дм ³ /м ² с, не более		–	30	40
Стойкость к прожиганию, с, не менее		–	–	30-1 слой. 50-2 слоя
Стойкость к действию брызг расплавленного металла, капель, не менее, для класса 1 / класса 2		15/25	–	30/–
Показатель передачи конвективного тепла от теплового потока плотностью 80 кВт/м ² , с, не менее		–	–	3
Индекс передачи теплового излучения пакета материалов от теплового потока плотностью (RHTI 24) 20 кВт/м ² , с, не менее, класс 1 / класс 2		7 / 16	–	8
Изменение линейных размеров тканей после мокрых обработок, %, не более,		±3,0	± 3,5	–
Изменение линейных размеров в горячем воздухе, %, не более		–	± 2	–
Среднее значение времени остаточного горения, с, не более		2	0	0
Среднее значение времени остаточного тления, с, не более		2	0	0

Согласно ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» устойчивость материалов к выплеску расплавленного металла массой не менее 60 г должна выдерживать в течение 30 секунд без налипания металла на внешнем слое материала и повреждения кожи человека. Материалы для защиты от контактного тепла должны выдерживать контакт с поверхностями, нагретыми до 250°C, не менее 5 сек.

Таблица 1.5 – Требования к материалам, устойчивым к воздействию теплового излучения ГОСТ 12.4.221-2002

Уровень защиты одежды Т _и , балл	Интенсивность теплового излучения, кВт/м ² (пакетов)	Время облучения, с	Суммарное тепловое сопротивление, м ² К/Вт (в пакете)
1	не более 2,0	1 200	0,15 до 2,0.
2	2,0 - 8,0	780	> 0,25 до 0,35
3	8,0 - 15,0	390	>0,35-0,45
4	15,0 - 20,0	180	- не менее 0,45

Примечание – время облучения не регламентирует продолжительности непрерывного воздействия теплового излучения на работающего.

Суммарное тепловое сопротивление пакета материалов одежды специальной должно быть не менее 0,50°C·м²/Вт. Для материалов, предназначенных для защиты от теплового излучения, после облучения плотностью (5,6±0,35) кВт/м² в течение 80 мин снижение разрывной нагрузки должно быть не более 10%. Температура обратной стороны материала при заданном облучении в течение 10 мин не должна превышать 40°C.

В соответствии с нормативными требованиями биологической и химической безопасности, представленные в ТР ТС 017/2011, материалы для спецодежды должны иметь: миграцию вредных веществ в воду из медьсодержащих тканей не более 1,0 мг/л меди; температуру внутренних поверхностей одежды ~40°C; температуру воздуха в пододежном пространстве ~40°C.

Перечень контролируемых веществ определяют в зависимости от химического состава материала и вида изделия.

Сравнительный анализ показателей качества и надежности защитной спецодежды, регламентированных стандартами показал, что контролю подлежат показатели – передачи конвективного тепла и передачи теплового излучения, которые оценивают теплопроводность материалов и пакетов одежды. Однако отсутствуют такие важные характеристики безопасности спецодежды от возможного воспламенения, как температура самовоспламенения материалов под воздействием теплового потока, пламени, искры или расплава металла и скорость распространения пламени [85].

В ТР ТС 019/2011 нет таких важных показателей, как: время самовоспламенения, кислородный индекс, скорость распространения пламени и других стандартных показателей, которые позволяют определить оптимальные условия эксплуатации изделий и надежно гарантировать безопасность человека не только от термического ожога, но и возможного возгорания спецодежды в экстремальных условиях эксплуатации.

В связи с этим, для выявления наиболее значимых показателей свойств, разрабатываемых модифицированных огнезащитных тканей, на основании анализа нормативно-технической документации выбрано 25 показателей:

- X1 – разрывная нагрузка, Н (кгс);
- X2 – кислородный индекс КИ, %;
- X3 – остаточное горение, с;
- X4 – остаточное тление, с;
- X5 – устойчивость к прожиганию, с;
- X6 – изменение остаточного горения/тления после 5 мокрых обработок, %;
- X7 – тепловое сопротивление, $\text{м}^2\text{К}/\text{Вт}$;
- X8 – удельное электростатическое сопротивление, Ом·м;
- X9 – изменение кислородного индекса после 5 мокрых обработок, %;
- X10 – поверхностная плотность, $\text{г}/\text{м}^2$;
- X11 – показатель передачи конвективного тепла (плотность $80 \text{ кВт}/\text{м}^2$), с;
- X12 – гигроскопичность, %;
- X13 – воздухопроницаемость, $\text{дм}^3/(\text{м}^2\text{с})$;

- X14 – индекс передачи теплового излучения (плотность 20 кВт/м²),
- X15 – изменение размеров после мокрой обработки, %;
- X16 – изменение размеров после химчистки, %;
- X17 – изменение размеров ткани в горячем воздухе, %;
- X18 – дымообразование, м²/кг;
- X19 – стойкость к истиранию, цикл;
- X20 – скорость распространения пламени, м/с;
- X21 – толщина материала, мм
- X22 – тангенциальное сопротивление;
- X23 – устойчивость к истиранию по плоскости, цикл;
- X24 – температура самовоспламенения тканей, °С;
- X25 – раздирающая нагрузка, Н (кгс).

Эти характеристики огнезащитных тканей и пакетов спецодежды были заложены в основу разработанной анкеты – опроса мнений потребителей и специалистов о качестве и надежности огнезащищенной спецодежды сварщиков и металлургов (приложение А).

Экспертная оценка состояла из следующих этапов: разработка анкеты с учетом назначения огнезащитных тканей и условий эксплуатации. Разработка требований к экспертам и формирование группы специалистов-экспертов из 10 человек из числа производителей (5 человек) и потребителей (5 человек) спецодежды. Ранговая оценка осуществлялась присвоением каждому показателю ранга значимости, при условии, что самый значимый показатель оценивается рангом 1, самый незначимый – 25. Расчеты проводили в Excel в программе «Оценка значимости и весомости ранговой оценки экспертов» (приложение Б).

Результаты ранжирования (рисунок 1.5), позволили определить наиболее значимые, по мнению экспертов, показатели качества огнезащитных тканей и изделий. Статистическая обработка экспертных оценок сводилась к расчету коэффициента конкордации $W=0,911$ при критерии Пирсона $\chi^2=218,75$, что свидетельствует о согласованности мнений экспертов.

Рассчитанные коэффициенты значимости и весомости каждого показателя подтверждают мнение экспертов о распределении показателей качества, 15 показателей, отвечающих требованию значимости/весомости, представлены (таблица 1.6) в порядке убывания.

Показатель считается значимым, если его коэффициент весомости $b_i > 1/n$, т.е. $b_i > 0,04$ [89, 90].

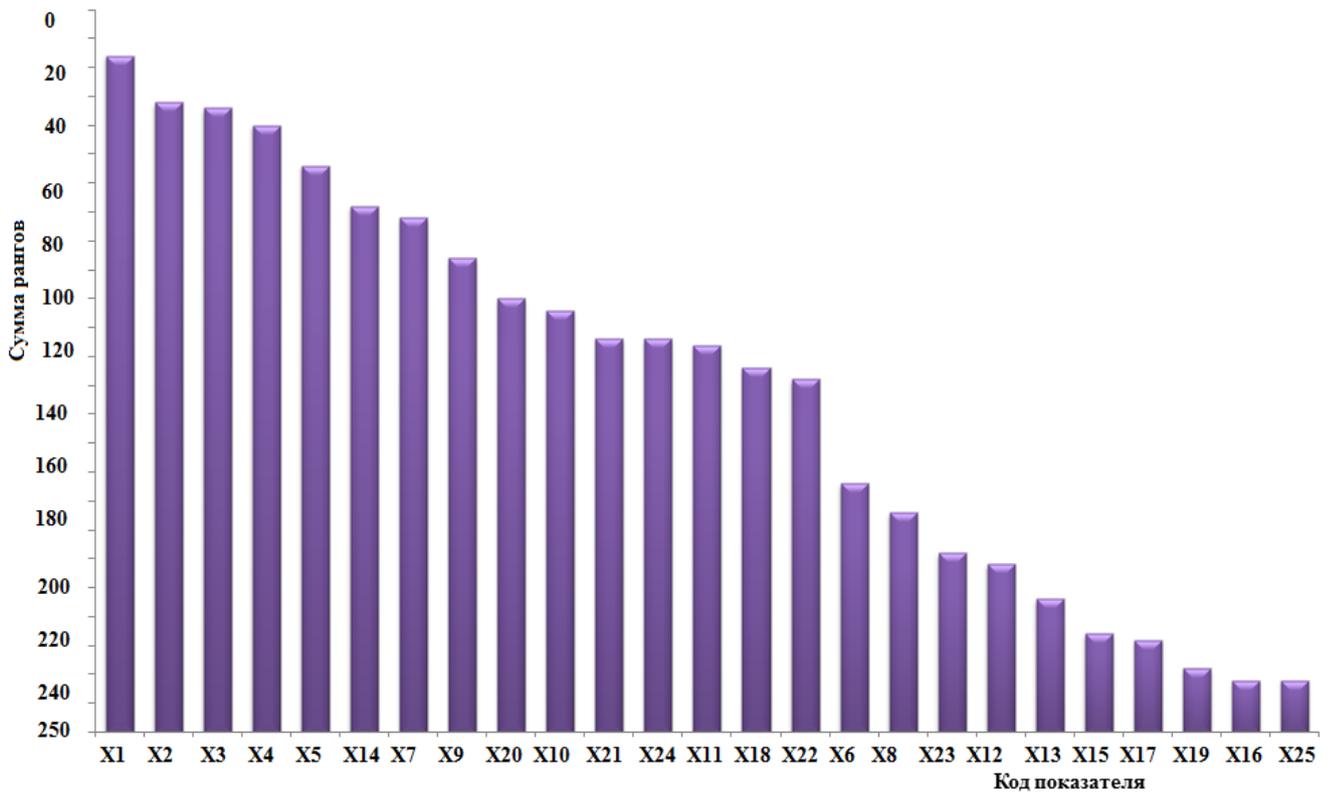


Рисунок 1.5 – Распределение по значимости показателей качества огнезащитных тканей и изделий

Таким образом, анализ результатов (таблица 1.6) позволяет сделать вывод, что наиболее значимые показатели качества огнезащитных тканей прямо или косвенно характеризуют надежность тканей в экстремальных условиях эксплуатации, как от теплового воздействия и расплава металла, так и от возможного возгорания спецодежды в экстремальных условиях эксплуатации.

Установленные значимые показатели качества были экспериментально определены для огнезащитных тканей (таблица 1.7), реализуемых на отечественном рынке для производства спецодежды.

Таблица 1.6 – Оценка весомости значимых показателей качества огнезащитных тканей и изделий

Единичные показатели	Код показателя	Распределение по значимости	Коэффициент весомости показателя, $b_{i \text{ ранг}}$
Разрывная нагрузка	X ₁	1	0,081
Кислородный индекс	X ₂	2	0,073
Остаточное горение	X ₃	3	0,070
Остаточное тление	X ₄	4	0,067
Устойчивость к прожиганию	X ₅	5	0,065
Индекс передачи теплового излучения от источника 20 кВт/м ²	X ₁₄	6	0,062
Тепловое сопротивление	X ₇	7	0,060
Изменение кислородного индекса после 5 мокрых обработок	X ₉	8	0,058
Скорость распространения пламени	X ₂₀	9	0,056
Поверхностная плотность	X ₁₀	10	0,055
Толщина материала	X ₂₁	11	0,053
Температура самовоспламенения	X ₂₄	12	0,051
Показатель передачи конвективного тепла от источника 80 кВт/м ²	X ₁₁	13	0,049
Дымообразование	X ₁₈	14	0,045
Тангенциальное сопротивление	X ₂₂	15	0,042

Таблица 1.7 – Показатели свойств огнезащитных тканей

Показатели свойств	STOP-FIRE	Nomex III BV 138	Ткань арт. 5356-97АГФО
Состав тканей, %	100 – арселон	номекс – 95, кевлар – 5	русар – 50, арселон – 50
Разрывная нагрузка, основа/уток, Н	1 765/1 030	2 010/1 710	2 450/1 670
Кислородный индекс, %об.	31	36	29
Остаточное горение, с	0	0	0
Остаточное тление, с	0	0	0
Устойчивость к прожиганию, с	240	более 360	250
Тепловое сопротивление, м ² ·°С/Вт	0,233	0,318	0,284
Изменение кислородного индекса после 5 мокрых обработок, %	0	0	0
Скорость распространения пламени, м/с	0,25	0,19	0,22
Поверхностная плотность, г/м ²	280	250	240
Толщина материала, мм	2,3	1,9	1,8
Тангенциальное сопротивление	0,311	0,278	0,325

По результатам исследований все ткани соответствуют нормативным требованиям, как по показателям физико-механических свойств, так и по огнестойкости. Следовательно, они могут быть рекомендованы для спецодежды работников нефтегазовой, металлургии промышленности, МЧС и других отраслей, и служб, для защиты от высоких температур и теплового потока, искр, брызг расплавленного металла и окалины, открытого пламени, возможного воспламенения спецодежды и других опасных производственных факторов.

Таким образом, в результате анализа нормативно-технической документации, проведенного экспертного анализа и априорного ранжирования мнения экспертов, и оценки значимости и весомости показателей, определены наиболее значимые показатели качества, обеспечивающие надежность спецодежды в экстремальных условиях эксплуатации. Выявленные значимые показатели рекомендуется учитывать в требованиях к материалам для защиты от теплового излучения, конвективного тепла от нагретых поверхностей, расплава и брызг металла, и которые будут учитываться и в дальнейших исследованиях, направленных на разработку огнезащищенных тканей для спецодежды.

Выводы по главе 1 Обоснование выбранного направления исследования

Таким образом, в результате анализа достижений в области снижения горючести текстильных материалов выявлено:

1. Горение текстильных материалов сопровождается выделением газообразных горючих и токсичных соединений, неблагоприятно воздействующих на здоровье человека и экологическую обстановку в мире. Для снижения пожарной опасности необходимо воздействовать на процесс пиролиза и горения текстильных материалов. Для этих целей эффективно используются замедлители горения.

2. Перспективность применения фосфорсодержащих замедлителей горения для снижения горючести текстильных материалов. Создание многокомпонентных

систем замедлителей горения обеспечит синергический эффект, снизит концентрацию модификаторов, себестоимость продукции и экологическую опасность производства огнезащищенных текстильных материалов.

3. Основными критериями подбора замедлителей горения и их систем для модификации текстильных материалов с целью снижения их горючести являются растворимость в воде, нетоксичность, высокая эффективность огнезащитного действия в небольших их количествах, хорошая совместимость с волокнообразующим полимером, устойчивость огнезащитного эффекта к мокрым обработкам и приемлемая цена. Кроме того, они не должны изменять внешний вид текстильного материала, и главное, должны быть безопасными для человека.

4. Необходимо осуществлять комплексное изучение влияния замедлителей горения и огнезамедлительных систем на структуру, свойства и процесс пиролиза и горения текстильных материалов, а также изменение свойств огнезащищенных тканей после воздействия производственных факторов.

5. Анализ ассортимента огнезащитных текстильных материалов позволил разработать иерархическую и фасетную классификации, которые наглядно представляют основные виды огнезащищенных текстильных материалов отечественного и зарубежного производств во всем их разнообразии. Заложенные классификационные признаки в полной мере отражают технологию производства, структуру, назначение и ассортимент огнезащитных текстильных материалов.

6. Разработанная фасетная классификация позволяет использовать информационные технологии для обработки и хранения информации об ОТМ, что облегчит и ускорит процесс конфекционирования материалов в пакет изделий, а также позволит разрабатывать техническое задание на проектирование спецодежды с заданными свойствами.

7. Анализ нормативно-технической документации и проведенного экспертного анализа и оценки значимости и весомости показателей, определены наиболее значимые показатели качества, обеспечивающие надежность спецодежды в экстремальных условиях эксплуатации. Выявленные значимые показатели рекомендуется учитывать в требованиях к материалам для защиты от

теплового излучения, конвективного тепла от нагретых поверхностей, расплава и брызг металла, и которые будут учитываться и в дальнейших исследованиях, направленных на разработку огнезащищенных тканей для спецодежды.

Таким образом, анализ мировых и отечественных достижений в области разработки и применению огнезащищенных материалов и спецодежды подтвердил актуальность проблемы, и позволил определить направление проводимых исследований:

- разработка эффективных способов огнезащитной модификации материалов для спецодежды;
- исследование эффективности применения фосфорсодержащих замедлителей горения нового поколения для снижения горючести текстильных материалов;
- разработка систем замедлителей горения и исследование их влияния на структуру, свойства и процессы пиролиза и горения огнезащищенных материалов;
- выявление закономерностей формирования структуры огнезащищенных материалов и ее влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства изделий;
- разработка ассортимента огнезащищенных материалов для спецодежды и изделий бытового и технического назначения;
- разработка рациональных пакетов спецодежды из разработанных огнезащищенных материалов.

Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектом исследований являлись ткани для изготовления спецодежды металлурга: ткань хлопковая Гефест 450 FR, огнезащитная пропитка фосфорсодержащая; ткань хлопковая Молескин С26-ЮД без отделки, а также ткани из шерстяных и полиэфирных волокон с противоусадочной, антистатической отделки и без отделки. Характеристика структуры тканей представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика структуры исследуемых материалов

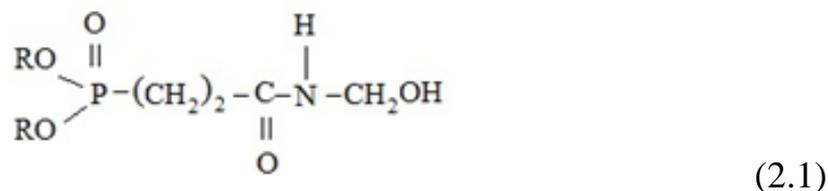
Наименование ткани	Волокнистый состав, %	Линейная плотность нитей, текс	Ms, г/м ²	Переплетение	Отделка
1	2	3	4	5	6
Ткань бязь арт. 210	100Хл	29 / 29	110	полотняное	без отделки
Подкладочная арт. 62257	50 ПЭ, 50Хл	12/29	120	саржевое	противоусадочная
Ткань арт. 52366	100 ПЭ	12текс х2 / 12	160	полотняное	антистатическая
Ткань арт. 62291	80Хл + 20ПЭ	32текс х2 /140	320	сатиновое	суровая без отделки
Ткань С2518	50ПЭ+50Ш	31х2 / 125	318	полотняное	противоусадочная, антимолярная, несминаемая
Сукно арт. 4503	100 Ш	31,2текс х 2 / 31,2текс х 2	340	полотняное	противоусадочная, антимолярная, несминаемая
Сукно арт.4432	50ПЭ+50Ш	165 / 165	477	полотняное. уваленное	противоусадочная, антимолярная
Молескин С26-ЮД	100 Хл	32текс х2 /140	347	сатин 4/1	суровая без отделки
Ткань арт. АК3302	60Хл:40ПЭ	62/62текс х2	410	сатин 4/1	суровая без отделки

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6
Ткань арт. AK2105	70Хл:30ПЭ	55/125	400	сатин 4/1	суровая без отделки
Ткань арт. 3587	80Хл:20ПЭ	32текс х2 /140	390	сатин 4/1	суровая без отделки
Ткань Гефест 450 FR	100Хл	39х2/76	450	сатин 4/1	огнезащитная

Анализ литературных данных позволил установить высокую эффективность фосфорсодержащих соединений для придания огнезащитных свойств текстильным материалам. Поэтому объектом исследования эффективных замедлителей горения для текстильных материалов и способов их нанесения были выбраны фосфорсодержащие замедлители горения органические и неорганические.

Афламмит КWB (Aflammit KWB) – диалкилфосфонопропиониламид-N-метил, формула



реактивное органическое соединение фосфора, бесцветная либо слегка желтоватая жидкость, рН: 3,0 – 5,5, удельный вес: 1,27 г/м³, содержание твердого вещества в растворе 80 %, растворим в холодной воде в любом соотношении, устойчив к жесткой воде и кислотам, стабилен при хранении в закрытой таре не менее 12 месяцев, морозоустойчив. Производитель компания Thor GmbH (Германия).

PUCO-FLAM PCE – органический фосфорсодержащий антипирен, представляющий собой фосфорные смеси с относительной плотностью при 20°C 1,3 г/см³, рН=5 (фирма Rudolf CHEMIE, Германия).

PUCO-FLAM NUV – неорганические и органические соли фосфора.

PUCO-FLAM NAF – неорганические соли, хорошо растворимые в воде,

слабокислая среда.

Flammentin HM – соль аммония, азотсодержащее соединение, хорошо растворимое в воде.

Флоримп (Florimp K Werde) – фосфоразотсодержащий замедлитель горения, безгалогенный, pH=6, хорошо растворяется в воде.

Фогинол-2 – водорастворимое фосфоросодержащее соединение, ТУ 2484-015-17965829-2005, изготовитель РФ ЗАО «ЭКОС-1», класс опасности – 3-4. Массовая концентрация общего фосфора в препарате, в пересчете на PO_3 – 360-380, г/дм³. Водородный показатель (pH) 10 %-го водного раствора – 6,0-7,0.

Aflammit APF – азотно-фосфорное соединение, прозрачная или слегка мутная жидкость, плотность (20° С): 1,095-1.200 г/см³, содержание твердого вещества: 23-26 %, значение pH: 3,5-4,0, хорошо смешивается с холодной водой. Производитель компания Thor GmbH (Германия).

В качестве катализатора использовали 70-75 % фосфорная кислота H_3PO_4 .

Мягчитель – *Октамон* (ТУ 2484-078-05744685-96) – производное аминоксида. Используется как мягчитель для придания мягкого шелковистого грифа и снижения жесткости материалов. Представляет собой подвижную массу от белого до светло бежевого цвета. Характеризуется водородным показателем (pH) 10 % водного раствора – 6-8.

Смачиватель – *Сульфосид 61*. ТУ 6-14-487-79. Малопенный биологически мягкий смачиватель и моющее вещество для всех переходов отделочного производства. Обладает высокими эмульгирующими и обезжиривающими свойствами. Состав: моющая композиция, состоящая из неионогенного и анионоактивного ПАВ с добавкой антивспенивателя. Водородный показатель (pH) 10 %-го водного раствора не более 9,5.

Сшивающий агент – *Quecodur DM 70*. Концентрированная терморреактивная смола на основе меламинаформальдегидной смолы с малым содержанием формальдегида. Прозрачная либо слегка мутноватая жидкость. Используется в композиции с Афламмитом КWB для усиления перманентных эффектов текстильной обработки. Рабочие концентрации – 20-40 г/л.

Для создания комфортных условий при выполнении работ сварщика и металлурга актуальным стал вопрос обновления традиционных костюмов из брезента, сукна и кожевенного спилка, зачастую не соответствующих требованиям времени и специфики ряда работ, требующих большей гибкости, практичности и универсальности. Поэтому актуальным является использование для этих целей хлопчатобумажных тканей огнезащищенных по современным технологиям.

В качестве объектов исследования также использовали:

- полиакриловая кислота (ПАК) с молекулярной массой $2 \cdot 10^5$ (ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск, РФ) в виде водного раствора с концентрацией от 30 %;
- поливиниловый спирт (ПВС) марки ВF-17, с молекулярной массой $8,7 \cdot 10^4$ и степенью гидролиза 75 – 85 %, фирмы «Chang Chun Petrochemical, LTD».

2.2 Методы исследования

Для испытания текстильных материалов для спецодежды, отделки интерьера и повседневного пользования использовали стандартные методы, описанные в стандартах.

Физические, физико-химические и механические свойства определяли по стандартным методам:

Оценка воздействия многократной стирки на воспламеняемость текстильных тканей	ГОСТ ИСО 10528
Определение жесткости при изгибе	ГОСТ 10550-93
Определение несминаемости	ГОСТ 19204-73
Показатели горючести	ГОСТ 12.1.044-84
Определение разрывной нагрузки (Pr) и разрывного удлинения (lr)	ГОСТ 3813 – 72
Определение стойкости ткани к истиранию по плоскости	ГОСТ 18976-73

Определение суммарного теплового сопротивления ГОСТ 20489-75

Определение разрывной нагрузки, удлинения

ниточных швов, раздвигаемости нитей тканей в швах ГОСТ 28073

Определение воздухопроницаемости ГОСТ 12088-77

Определение защиты от искр и брызг ГОСТ Р ИСО 11611-2011

Обработку экспериментальных данных осуществляли методом математической статистики. Целью статистической обработки данных является определение с известной степенью надежности изучаемых характеристик объекта исследования на основании конечного числа образцов. Статистическую обработку результатов эксперимента проводили по ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

Определение огнестойкости осуществляли по ГОСТ 11209-2014 [93]. Вырезали в продольном направлении пять проб размером 50x200 мм. Пробы зажимали в зажимы держателя, установленные в вытяжном шкафу. Включали горелку и устанавливали высоту пламени 40-50 мм. Пробу поджигали снизу, погружая в пламя на высоту 20 мм и выдерживали 30 с. Затем пламя удаляли и фиксировали секундомером (ГОСТ 8.423) время остаточного горения и тления. Длину обугленного участка пробы измеряли линейкой (ГОСТ 427).

Определение скорости распространения пламени [92]. Измерение скорости распространения пламени (V_p) осуществляли по методике на образцах размером 2x80x80 мм, помещенных на асбестовую подложку, в которую вмонтирована спираль для поджигания. Подложка помещалась в горизонтальную кварцевую трубку, в которую подавался, со скоростью 4 л/мин, поток окислителя (азотно-кислородная смесь). Численные значения V_p получены во времени прохождения фронта пламени заданного расстояния (30 мм) в условиях стационарного пламени (через 1,5 см от места поджига).

Кислородный индекс определяли по ГОСТ 12.1.044-89 [92] на приборе Stenton Recfor (Австралия) при давлении кислорода в системе 0,18 МПа и азота

0,19 МПа, в Инжиниринговом центре РГУ имени А.Н. Косыгина.

Структуру текстильных материалов исследовали *методом инфракрасной спектроскопии (ИКС)* [99-102].

Для изучения взаимодействия волокон с различными замедлителями горения применяли метод ИК-спектроскопии с использованием спектрофотометра «Specord – 75 IR» и Фурье-спектрометре «Infraium FT-801» в области 400-4000 см⁻¹. Образцы изготавливали в виде таблеток, полученных прессованием при давлении 2 МПа, из смеси, содержащей 4 мг образца и 200 мг бромистого калия (KBr).

Методом термогравиметрического анализа [103-105]. Изменение массы, скорости изменения массы и величины тепловых эффектов при воздействии на полимеры повышенных температур изучали методом термогравиметрического анализа на «Дериватографе Q-1500D» системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы массой 0,2 г и 0,01 г нагревали в среде воздуха до 1000°C с постоянной скоростью нагрева – 10°C / мин. Чувствительность по каналам ДТГ – 1mv; ТГ – 500 μv; ДТА – 500 μv. Ошибка измерений 0,1 %.

Энергию активации плавления и термодеструкции материалов определяли методом Пилояна по кривой ДТГ по формуле:

$$\ln \Delta = C - \frac{E}{RT}, \quad (2.2)$$

где E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/град·моль; T – температура, °C; C – константа.

Это уравнение можно представить в виде:

$$2,3 \lg \Delta t = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + C, \quad (2.3)$$

где 2,3 – модуль перевода натурального логарифма в десятичный

$$\lg \Delta t = -\frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (2.4)$$

Это уравнение можно представить в виде:

$$Y = a \cdot X + b, \quad (2.5)$$

где a – угловой коэффициент, который равен тангенсу угла наклона прямой

к оси абсцисс.

Графически энергию активации определяли по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg \Delta l = f(1/N \cdot 10^{-3})$, где Δl – длина отрезка между нулевой линией и кривой ДТГ.

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{2,3RT}, \quad (2.6)$$

Отсюда $E = 2,3 \cdot RT \cdot \operatorname{tg} \alpha$. Скорость термоллиза определяли по кривой ТГ по формуле:

$$V = \frac{(\Delta m_{\max} - \Delta m_{\min}) \cdot m_H}{t}, \quad (2.7)$$

Δm_{\max} – максимальные потери массы, %; Δm_{\min} – минимальные потери массы, %; m_H – 1% от массы навески, мг; t – время нагрева образца на 100°C при скорости нагрева 10°C/мин, мин.

Для определения теплоты плавления материалов полученные пики плавления на кривой ДТА переносили на кальку и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Калибровочный коэффициент K_3 для каждого эталона рассчитывали по формуле:

$$K_3 = \frac{\lambda_3 \cdot m_3}{m_n}, \quad (2.8)$$

где λ_3 – теплота плавления соответствующего эталонного вещества, Дж/г; m_3 – масса эталонного вещества, г; m_n – масса пика, вырезанного из кальки, г.

По полученным данным строили график зависимости $K_3 = f(T)$.

Определение теплоты плавления проводится по формуле:

$$\Delta H = \frac{K_3 \cdot m_{II} \cdot B}{m_o}, \quad (2.9)$$

где K_3 – калибровочный коэффициент, определённый по калибровочному графику при температуре вершины пика, кДж/г; m_{II} – масса определяемого пика, вырезанного из кальки, г; m_o – масса образца, г; B – коэффициент, равный отношению скорости диаграммной ленты при записи определяемого пика ($B=1$).

Точность определения теплоты плавления $\pm 5\%$, линейность нагрева $\pm 2\%$, точность определения температур $\pm 1^\circ\text{C}$.

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии [101, 105-106]. Для определения температуры и теплоты превращений использовали дифференциальный сканирующий калориметр «ДСК-2М». Диапазон температур 20-450 $^\circ\text{C}$. Измерения проводили на модельных образцах в атмосфере воздуха, скорость нагрева 8 $^\circ\text{C}/\text{мин}$, навеска волокон от 9 до 14 мг. Прибор калибровали по эталонному олову. Расчет тепловых эффектов (ΔH) проводили по площади пиков. Точность расчета ΔH составила ± 10 кал/г.

Метод оптической микроскопии [107]. Строение исследуемых волокон изучали методом оптической микроскопии на модульном моторизованном микроскопе Olimpus VX-61. Фиксацию микроструктур производили на цифровую камеру DP- 12 микроскопа при увеличении от 500 до 2000 раз.

Анализ микроструктур осуществляли на компьютере по цифровым фотографиям с использованием специализированного программного обеспечения Analy SIS фирмы Imaging Sistem.

Метод пиролитической газовой хроматографии [108]. Исследование состава газов, которые выделяются из анализируемых материалов при их нагревании до 300 $^\circ\text{C}$, осуществляли на хроматографе Focus GC/DSG (Газ-носитель – гелий, колонка капиллярная DB-5, диаметр 0,25 мм, длина колонки – 1,5 м). Для исследования применялся образец массой 50 мг. Режим испытания: диапазон температуры в термостате от 34 до 300 $^\circ\text{C}$, скорость изменения температуры в термостате 35 $^\circ\text{C}/\text{мин}$, температура инжектора 250 $^\circ\text{C}$, скорость потока газа в колонке 1 мл/мин, деление потока 1:50.

Для определения параметров модификации исследовалась кинетика сорбции ЗГ волокном [109]. Модуль ванны = 10, определяется по формуле:

$$10 = \frac{V_p}{m_g}, \quad (2.10)$$

где V_p – объём раствора, мл; m_g – масса волокна, г.

Количество антипирена рассчитывается в зависимости от массы волокна и

рассчитывается по формуле:

$$M_{3Г} = \frac{m_b \cdot c}{100}, \quad (2.11)$$

где m_b – масса волокна, г; c – концентрация антипирена, %.

В ванну с раствором антипирена погружали предварительно взвешенную пробу и выдерживали в течение определённого времени. Сорбция проводилась в течение 10-600 с.

Затем волокно вынимали и просушивали. Взвесив, высушенное до постоянной массы волокно, определяли привес ЗГ по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100, \quad (2.12)$$

где m_1 – первоначальная масса волокна, г;

m_2 – масса модифицированного волокна, г.

Толщину материалов и их систем измеряли толщиномером прижимного типа под давлением 196 Па в пяти точках поверхности и за результат брали среднее арифметическое значение всех измерений. Измерение толщины осуществляли после натяжения и фиксации пробы в раме пробоприемника.

Массу материалов и их систем определяли с помощью электронных технических весов с точностью до десятых, измерения, требующие большей точности, проводились на аналитических весах с точностью до 0,001 (определение поверхностной плотности материалов).

Размеры проб измеряли стандартной измерительной металлической линейкой ГОСТ 17435-72.

Экспериментальная плазменная установка, предназначенная для модификации текстильных материалов [110].

Для осуществления процесса модификации высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмой пониженного давления технического текстиля из УВ использовалась опытная установка с потребляемой мощностью $W_p = 2-20$ кВт. Схема установки отображена на рисунок 2.1. Благодаря тому, что установка имеет модульную конструкцию, создана из стандартных, широкодоступных и легко

монтируемых элементов, выпускаемых в промышленных масштабах, возможна быстрая перестройка, регулирование и улучшение производительности оборудования. Данная универсальная конструкция позволяет разрабатывать перспективные процессы конечной обработки волокон с использованием плазменных технологий [110].

Установка обеспечивает получение плазмы со следующими характеристиками: предварительное давление 1-13 Па, рабочее давление P от 13 до 133 Па, расход плазмообразующего газа $G = 0,01-0,1$ г/с, частота генератора 13,56 МГц. В качестве рабочего газа можно использовать воздух, азот. Характеристики разряда и плазменной струи способны варьироваться в следующих диапазонах: концентрация электронов $n_e = 10^{15} - 10^{19} \text{ м}^{-3}$, мощность, вкладываемая в разряд $P_p = 0,1 - 2$ кВт, плотность тока $j_i = 0,3-0,5$ А/м², энергия ионов $W_i = 50 - 100$ эВ [149-151, 153].

Обработку текстильных полотен проводили следующим образом (рисунок 2.1): образцы вешали на стеклянную раму (1) и устанавливали между ВЧ электродами (2) в вакуумной камере (5), закрывали вакуумную камеру.

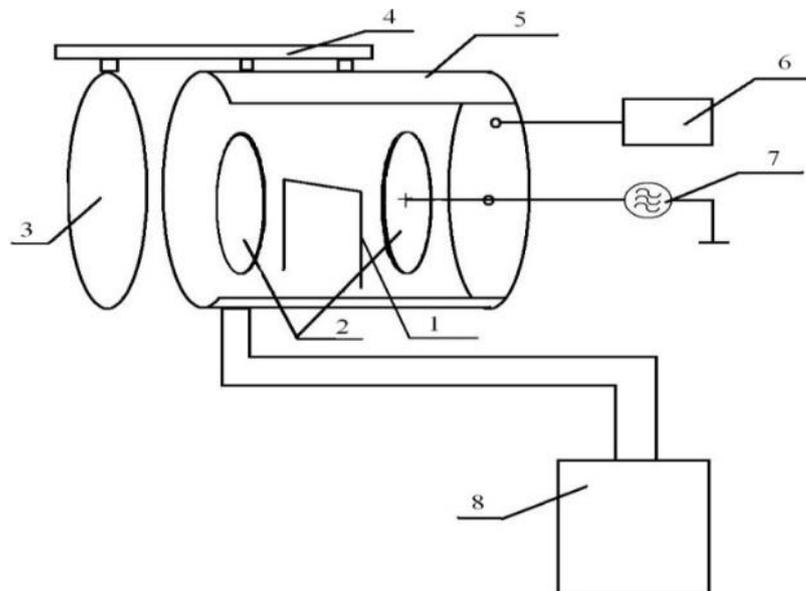


Рисунок 2.1 – Схема опытной ВЧЕ установки: 1 – стеклянная рама для установки образца; 2 – ВЧ-электроды, 3 – колпак вакуумной камеры; 4 – консоль для открытия крышки вакуумной камеры; 5 – вакуумная камера; 6 – система подачи и регулировки плазмообразующего газа; 7 – ВЧ-генератор; 8 – вакуумный откачной пост.

Первое, в рабочее положение устанавливают электроды, с помощью консоли (4), при закрытии крышки вакуумной камеры. Затем необходимо произвести откачку вакуумной камеры с помощью откачной системы (8). Затем, с помощью системы подачи (6), в разрядную камеру напускали плазмообразующий газ. Устанавливали заданное давление, включали ВЧ генератор (7). Под действием электромагнитного поля от электродов происходил нагрев плазмообразующего газа до состояния плазмы. Режим плазменной обработки регулировали путем изменения напряжения на аноде W_a , силы тока на аноде I_a , давления в разрядной камере P , расхода газа G , длительности обработки τ [149-151, 153].

ВЧ генератор. Высокочастотных генераторов, собранных по одноконтурной схеме, настроенных на емкостную нагрузку на разрешенной частоте 13,56 МГц. Потребляемая мощность генераторов варьировалась в диапазоне от 2,0 до 20,0 кВт. Для дистанционного управления в генераторном блоке предусмотрен специальный клемник, к которому могут быть подключены дублирующие измерительные приборы и коммутационная аппаратура, расположенные на выносном пульте управления. В левой части генераторного блока расположены: анодный трансформатор, высоковольтный выпрямитель, контактор. Генератор расположен в отдельном шкафу. В этом шкафу размещены все высокочастотные цепи генератора: генераторная лампа, регулятор мощности, регулятор обратной связи, батарея конденсаторов анодного контура, анодный и сеточный дроссели и колебательный контур. Доступ к ВЧ элементам генераторного блока осуществляется через боковую дверь [149-151, 153].

ВЧ плазмотрон для получения потока плазмы ВЧЕ типа с плоскими электродами представляет собой две водоохлаждаемые медные пластины размером 20x30 см или диаметром 40 см. Электроды размещены в вакуумном блоке. *Вакуумный блок* изготовлен в цилиндрическом исполнении. В нем дверца отодвигается по специальной консоли вместе с заземленным электродом. Загрузка осуществляется в камеру через торцевую дверцу в камере. При закрытии крышки вакуумной камеры пластины устанавливаются в рабочее положение. На дверце предусмотрен вакуумный ввод вращения для возможности вращения изделий во

внутрикамерном объеме.

Основание вакуумного блока смонтировано в виде сварного каркаса. На каркасе блока размещены двух роторные насосы и система водяного охлаждения узлов установки [149-151, 153].

Механическая откачная система состоит из трех насосов: механического насоса типа НВЗ-63 и двух роторных насосов типа ДВН-250 и ДВН – 600 со скоростями откачки соответственно 63 л/с, 50 л/с и 150 л/с. При использовании активных газов в ряде случаев использовалось силиконовое масло. *Система питания плазмотрона рабочим газом* состоит из баллона со сжатым газом, редуктора для понижения давления, образцового манометра и ротаметра для определения расхода газа, игольчатого натекаателя для регулирования расхода и устройства для получения смеси газов.

Система водоснабжения установки служит для обеспечения заданного теплового режима деталей и узлов, наиболее нагруженных в тепловом отношении: генераторной лампы, индуктора, разрядной камеры, вакуумного колпака. Подвод воды к установке и отвод из нее осуществляется при помощи резиновых шлангов. *Аппаратура контроля* применяется для контроля входных параметров установки: ВЧ напряжения и тока, частоты генератора при проведении всех экспериментов по обработке материалов. Для измерения пониженного давления в ходе исследования использовался образцовый манометр. Калибровка образцового манометра производилась по показаниям компрессионного манометра Брунера, с помощью которого оценивалась также точность показаний. Погрешность измерения давления в рабочей камере составляет 5% [149-151, 153].

Текстильные полотна обрабатывали ВЧЕ плазмой пониженного давления при изменении времени воздействия плазмы от 60 до 600 сек, давление в разрядной камере $P=21,5$ Па; расход газа $G= 0,04$ г/с, напряжение $W_p=1,5$ кВт. Режим плазменной обработки регулировали изменением силы тока лампы анода $I_a =0,5$ А и напряжения на аноде $W_a=4,5$ кВ. Модификацию проводили в плазме воздуха или азота [110].

Выводы по главе 2

Определены объекты исследования: замедлители горения *Афламмит КWB*, реактивное органическое соединение фосфора; 70-75% фосфорная кислота H_3PO_4 ; мягчитель – *Октамон*, производное аминоконида; смачиватель – *Сульфосид 61*; закрепитель – *Quecodur DM 70*. Текстильные материалы хлопок и лавсан содержащие, разной структуры.

Представлены стандартные методы определения показателей огнестойкости текстильных материалов. Описаны не стандартные известные методы исследования структуры и свойств текстильных материалов.

Глава 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОГНЕЗАЩИТЫ ХЛОПОКСОДЕРЖАЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Важным вопросом в производстве текстильных материалов с комплексом специальных свойств является выбор эффективных методов модификации. За прошедшие 50 лет для огнезащитной обработки текстильных материалов самыми распространенными являются методы пропитки и плюсования, в том числе с использованием дополнительных инициирующих воздействий на поверхность и структуру волокон с целью образования активных центров (свободных радикалов реакционно-способных функциональных групп), обеспечивающих химическое взаимодействие модификатора с волокнообразующим полимером. Для этих целей используются энергетически мощные физические поля такие как: электрофизическая обработка в коронном тлеющем разряде в воздушной или другой газовой среде; высокочастотная плазменная обработка; фотохимическая обработка с использованием УФ – излучения; лазерное излучение; радиационная обработка пучком быстрых электронов и другие [111-119].

В данной работе для интенсификации процесса огнезащитной модификации текстильных материалов использовали физические способы воздействия на структуру волокна с целью улучшения сорбционной способности и взаимодействия фосфорсодержащих замедлителей горения с волокнообразующим полимером. Для этих целей модификацию осуществляли 4-мя методами [85, 120-146]:

- 1) пропиткой с плюсованием;
- 2) пропиткой в поле электромагнитного поля;
- 3) пропиткой в химической среде с комплексообразованием огнезащитной поверхности;
- 4) пропиткой после обработки тканей ВЧЕ низкотемпературной плазмой пониженного давления.

Для определения параметров модификации в качестве текстильного материала взяли суровую хлопчатобумажную ткань арт. 210, поверхностной

плотности 110 г/м^2 , которая подвергалась предварительному кипячению с целью удаления шликты и улучшения смачиваемости ткани. В качестве замедлителя горения использовали фосфоразотсодержащее органическое соединение – Афламмит КWB. В качестве катализатора – 70-75 % фосфорную кислоту H_3PO_4 , рекомендуемую для таких целей [85, 120-146].

Приготовление модифицирующего раствора осуществляли разбавлением или растворением замедлителей горения дистиллированной водой до требуемой концентрации антипирена в пропиточном растворе.

3.1 Определение оптимальных параметров огнезащитной обработки хлопчатобумажных тканей фосфорсодержащим замедлителем горения афламмитом КWB методом пропитки плюсованием

С целью оптимизации параметров модификации использовали математический метод планирования эксперимента – полный трехфакторный эксперимент [147], результаты расчетов представлены в приложении В.

Исходя из анализа литературных данных и научно-исследовательского опыта были выбраны наиболее значимые независимые друг от друга факторы и наложены ограничения области варьирования. Определены основные характеристики факторного эксперимента (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Основные характеристики плана эксперимента

Интервалы варьирования факторов	Факторы		
	$X_1 = \text{концентрация, мл/л}$	$X_2 = T, \text{ температура, } ^\circ\text{C}$	$X_3 = \tau, \text{ время, сек}$
X_{10}	30	85	330
ΔX	2,0	2,0	11
dx_i	20	25	270
$X_i \text{ max}$	50	110	600
$X_i \text{ min}$	10	60	60

Ограничения на влияющие факторы имеют вид:

$$10 \leq X_1 \leq 50; \quad 60 \leq X_2 \leq 110; \quad 60 \leq X_3 \leq 600.$$

Параметром оптимизации y выбран показатель огнестойкости текстильных материалов – кислородный индекс, %об.

Составлена матрица планирования и проведены предварительные исследования, результаты которых представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Матрица трехфакторного эксперимента и результаты анализа данных предварительного эксперимента

№ точки факторного пространства № опыта, N	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_1	y_2	y_3	\bar{y}	S_y^2	G_p	ΣS_y^2
1, (2), (3)	-	-	-	+	+	+	-	23,2	23,2	23,5	23,30	0,030	0,370	0,490
2, (4), (1)	+	-	-	-	-	+	+	27,4	27,2	27	27,20	0,040		
3, (1), (4)	-	+	-	-	+	-	+	26,8	27	26,5	26,77	0,063		
4, (3), (2)	+	+	-	+	-	-	-	32	31,5	31,8	31,77	0,063		
5, (8), (6)	-	-	+	+	-	-	+	26,2	26	26	26,07	0,013		
6, (7), (8)	+	-	+	-	+	-	-	29	29,5	29,4	29,30	0,070		
7, (6), (5)	-	+	+	-	-	+	-	27,5	27,2	27,2	27,30	0,030		
8, (5), (7)	+	+	+	+	+	+	+	33,85	33,5	33	33,45	0,182		

Обработку экспериментальных данных осуществляли в программе *Microsoft Excel* по известным методикам [147]. Статистический анализ данных позволил установить воспроизводимость и однородность оценок дисперсий и рассчитать и оценить значимость коэффициентов уравнения регрессии (см. приложение В).

Доказано, что полученное уравнение регрессии вида:

$$y = 28,14 + 2,29 x_1 + 1,68 x_2 + 0,89 x_3 + 0,5 x_1 x_2 - 0,33 x_2 x_3 + 0,23 x_1 x_2 x_3$$

адекватно описывает исследуемый объект, при доверительной вероятности $P=0,95$, и позволяет оптимизировать параметры огнезащитной модификации хлопчатобумажной ткани раствором замедлителя горения афламмита КWB.

Оптимизацию проводили симплексным методом. Результаты расчетов в программе Excel представлены в таблице 3.3 и приложении В.

Из таблицы 3.3 видно, что начиная с 7 опыта симплекс начинает выходить за границы области определения факторного пространства (± 1), что свидетельствует о приближении к оптимуму функции отклика. Наибольшее значение кислородного индекса 33%, наблюдается в 8 опыте.

Таблица 3.3 – Условия и результаты оптимизации симплексным методом

Номер опыта	X_1	x_1	X_2	x_2	X_3	x_3	Функция отклика
1	30	0,5	85,6	0,289	332,2	0,204	30,01
2	29	-0,5	85,6	0,289	332,2	0,204	27,56
3	30	0	83,8	-0,578	332,2	0,204	27,39
4	30	0	85	0	323,3	-0,612	27,59
5	29,33	0	85	0	341,1	1,02	29,05
6	28,889	0	87	0,96	338,13	0,74	30,18
7	29,81	0,83	86,13	0,55	342,08	1,11	32,09
8	29,80	0,88	87,48	1,19	333,85	0,35	33,00
9	29,00	0,64	88,14	1,51	343,85	1,27	33,44
10	30,19	1,58	87,51	1,21	341,72	1,08	35,75

Примечание: прописными буквами даны физические величины факторов, строчными – кодированные величины.

Таким образом, определили оптимальные параметры процесса модификации хлопчатобумажной ткани афламмитом КWB:

– концентрация замедлителя горения афламмита КWB в модифицирующем растворе – 30 мл/л, что соответствует 20% содержанию афламмита КWB в водном растворе пропиточной ванны;

– температура раствора – 88-90°C;

– продолжительность пропитки материала раствором замедлителя горения – 340±5 сек.

При этих условиях достигается максимальное значение показателя горючести кислородного индекса 32-33 %об [123-132].

Полученная математическая модель, позволяет управлять процессом огнезащитной модификации текстильных полотен фосфорсодержащим замедлителем горения афламмитом КWB и получать хлопчатобумажные ткани с разной степенью огнезащиты с учетом требований и назначения изделий.

$$y = 28,14 + 2,29 x_1 + 1,68 x_2 + 0,89 x_3 + 0,5 x_1 x_2 - 0,33 x_2 x_3 + 0,23 x_1 x_2 x_3$$

Для экспериментального подтверждения результатов математического моделирования поставили серию опытов, с разным содержанием афламмита КWB в водном модифицирующем растворе. Результаты испытания образцов модифицированной ткани на показатель горючести позволили установить (рисунок 3.1), что теоретические расчеты согласуются с экспериментальными данными.

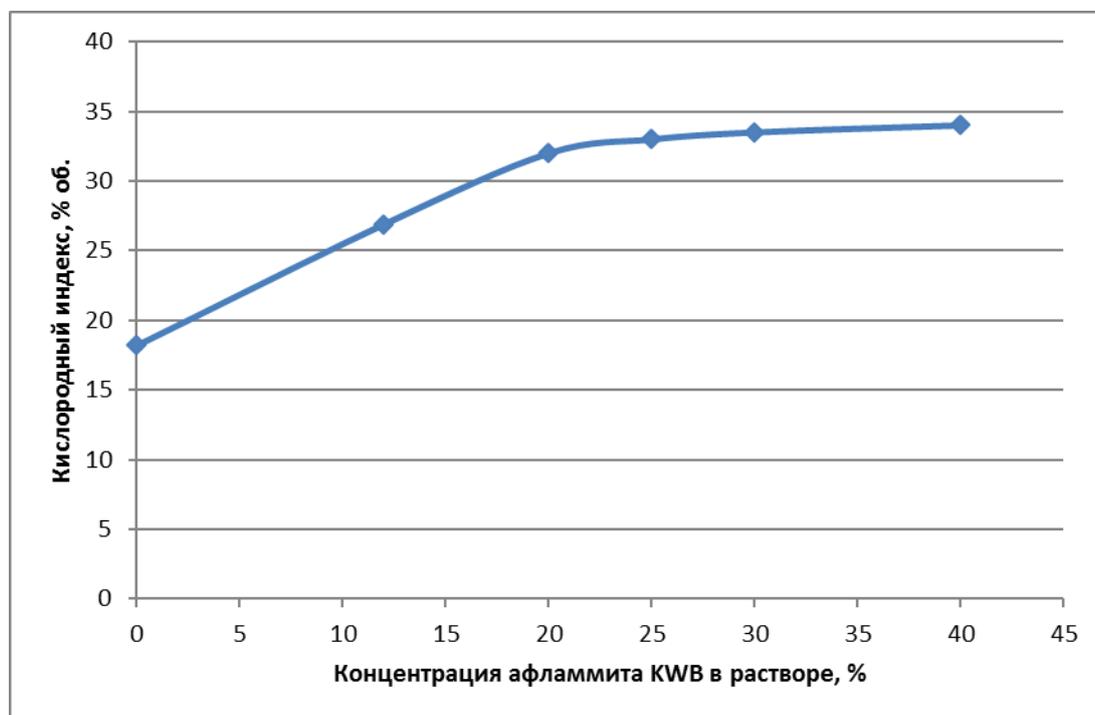


Рисунок 3.1 – Зависимость кислородного индекса от концентрации афламмита КWB в растворе

Введение 33 мл афламмита КWB, что соответствует приготовлению 20 % раствора замедлителя горения, обеспечивает повышение кислородного индекса до 32,5 % об. Дальнейшее увеличение содержания замедлителя горения в пропиточном растворе не эффективно, так как кислородный индекс возрастает незначительно – на 0,5-1 % об, кроме того, повышается жесткость образцов.

Меньшая концентрация раствора является недостаточной, чтобы обеспечить огнезащитные свойства хлопчатобумажной ткани.

Исследование процесса сорбции замедлителя горения структурой текстильного материала проводили погружением предварительно взвешенной пробы в 20% раствор антипирена. Сорбция проводилась в течение 60-600 с. Температура раствора изменялась от 60 до 100°C. Результаты исследования показали (рисунок 3.2), что с повышением температуры до 90-100°C, скорость процесса сорбции возрастает, и сорбционное равновесие достигается за 345 ± 5 с. (рисунок 3.2, кр. 3 и 4).

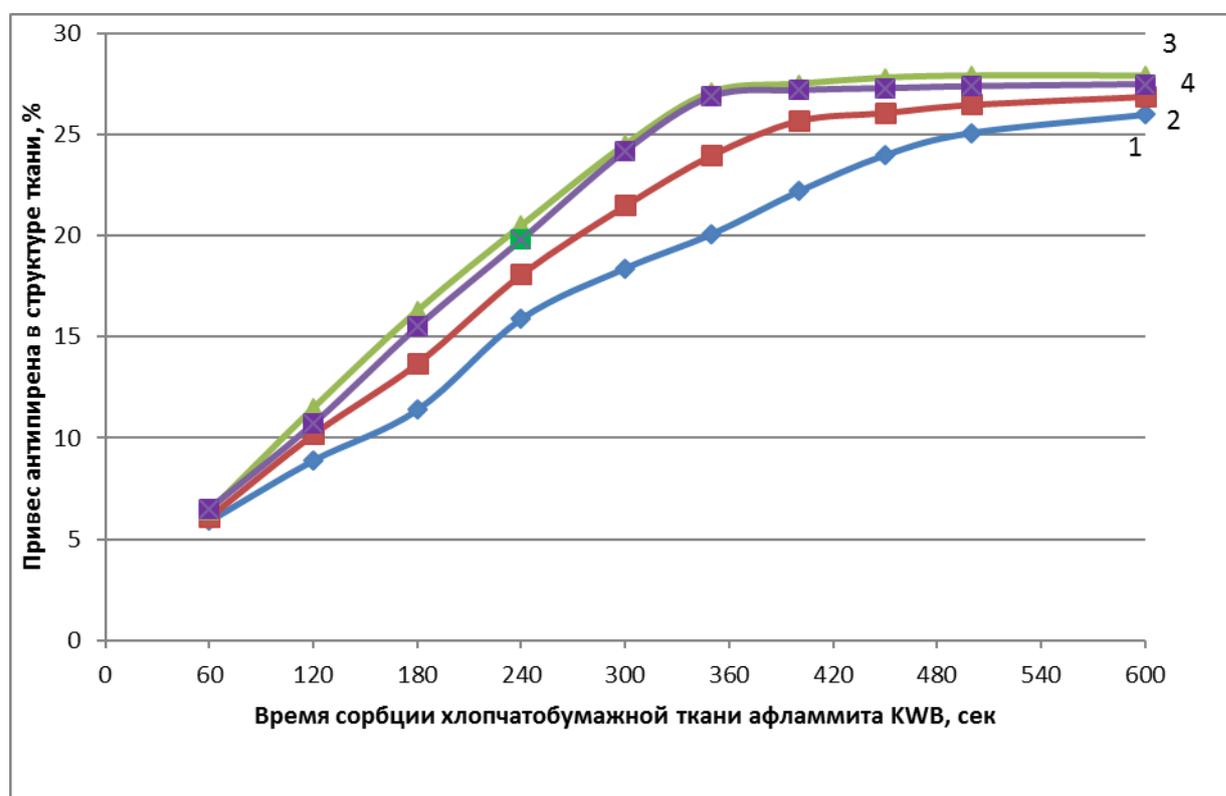


Рисунок 3.2 – Влияние продолжительности и температуры 20 % раствора афламмита КWB на сорбционную способность и привес ЗГ в структуре ХБ ткани арт. 210: 1 – температура раствора 60°C; 2 – 80°C; 3 – 90°C и 4 – 100°C.

Полученные данные согласуются с данными полного факторного эксперимента. Оптимальная температура раствора – $95 \pm 2^\circ\text{C}$, продолжительность пребывания текстильного материала в растворе 345 ± 5 с.

3.2 Исследование влияния огнезащитной обработки плюсованием на структуру и свойства хлопчатобумажной ткани

Модификацию органическим фосфорсодержащим замедлителем горения афламмитом КWB проводили в присутствии катализатора фосфорной кислоты с последующей термообработкой. Поэтому возникла необходимость установления эффективной концентрации фосфорной кислоты в модифицирующем растворе и продолжительности термообработки.

Для этих целей в модифицирующий раствор афламмита КWB, постоянной концентрации 20 %, вводили раствор фосфорной кислоты в количестве 0,5-3 %. Время термообработки изменяли от 1 до 10 мин. Результаты исследований представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Определение привеса афламмита КWB на хлопчатобумажной ткани при разных условиях обработки

Показатели	Номер образца								
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
Содержание H_3PO_4 в растворе, %	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0
Температура термообработки, °C	130	150	140	130	150	140	130	150	140
Время термообработки, мин	5	2	10	2	5	10	2	5	10
Привес замедлителя горения в структуре ткани, %	26,8	27	23,2	22,1	20,5	19,9	20,2	19,9	20,6

Как видно из таблицы 3.4, наибольший привес 27 % замедлителя горения наблюдается на образцах, модифицированных раствором афламмита КWB содержащим 1 % фосфорной кислоты и подвергнутый термообработке при 150 °C в течение 2 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки до 10 мин приводит к незначительному снижению привеса антипирена, вероятно, за счет удаления влаги. Увеличение концентрации фосфорной кислоты в модифицирующем растворе также не эффективно.

Исследование влияния модификации на прочностные свойства хлопчатобумажной ткани показало (рисунок 3.3), что введение в

модифицирующий раствор 1% фосфорной кислоты и термообработка в течение 2 мин не оказывает существенного влияния на прочность ткани, образцы №1-3. С увеличением количества фосфорной кислоты до 2-3%, прочность ткани снижается, по-видимому, за счет гидролиза целлюлозы в водной среде в присутствии кислотного катализатора.

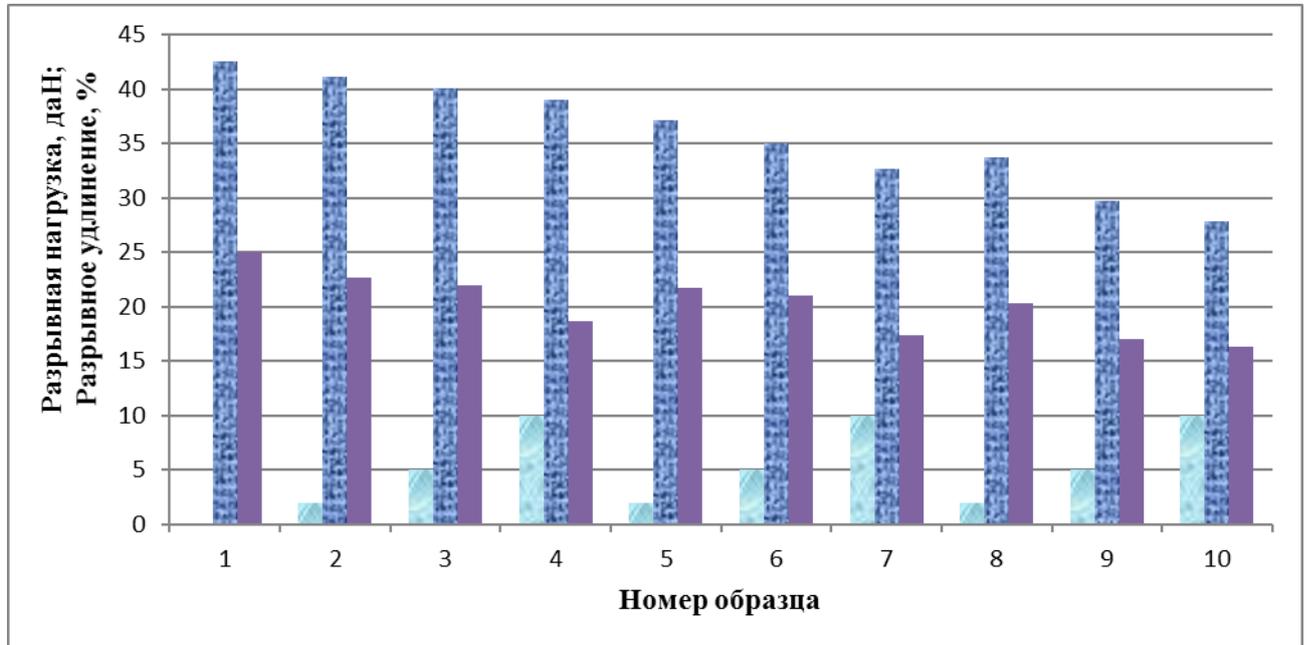


Рисунок 3.3 – Влияние продолжительности термообработки при 150°C на разрывную нагрузку и разрывное удлинение ткани, модифицированной 20% раствором афламита KWB, содержащим фосфорную кислоту: 1% – образцы №2-4; 2% – образцы №5-7 и 3% – образцы №8-10. Образец №1 – исходный.

С увеличением продолжительности термообработки до 5-10 мин удлинение модифицированной хлопчатобумажной ткани снижается до 40 %.

Таким образом, исследования позволили установить эффективные параметры модификации ткани и последующей термообработки.

Важным требованием к качеству огнезащитных материалов является устойчивость огнезащитного эффекта к стиркам. Устойчивость к стиркам оценивали по изменению кислородного индекса и привеса афламита KWB в структуре ткани после стирки в водном мыльном растворе, при модуле ванны 1:30, температуре 60°C, в течение 30 мин, в соответствии с требованиями ГОСТ 11209-85 и ТР ТС 019/2011.

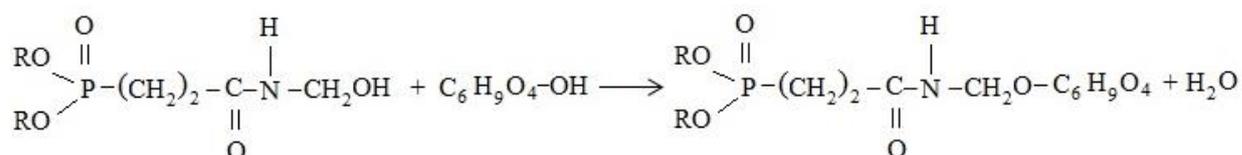
Полученные результаты (таблица 3.5), свидетельствуют, что даже термообработанные образцы модифицированной ХБ ткани теряют вес до 54 %, кислородный индекс снижается с 33 до 27,2 % об. Это свидетельствует о том, что основная часть замедлителя горения 54 % имеет поверхностное взаимодействие со структурой ткани, поэтому легко вымывается при стирке проб в мыльном растворе. Можно предположить, что оставшая часть замедлителя горения проникает в объем волокна и прочно удерживается за счет химического взаимодействия молекул целлюлозы с реакционноспособными группами афламита КWB.

Таблица 3.5 – Изменение показателей свойств модифицированной ткани после стирки

Показатели	20% р-р КWB без термо- обработки	20% р-р КWB Т=150°С, τ=2 мин	20% р-р КWB без термо- обработки	20% р-р КWB Т=150°С, τ=2 мин
	до стирки		после стирки	
Привес замедлителя горения в структуре ткани, %	27,2	27,0	9,8	14,6
Кислородный индекс образцов, % об.	33	32,5	24,8	27,2

Примечание: Т – температура, τ – время

Исследование природы взаимодействия замедлителя горения с целлюлозой волокнообразующего полимера хлопчатобумажной ткани проводили методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) (рисунок 3.4) [99-102]. В ИК спектрах образца, модифицированного афламмитом КWB, значительно уменьшается интенсивность и площадь полосы в области 3525 см^{-1} , которая соответствует колебания валентных связей ОН групп целлюлозы (кр. 2 и 3), что может быть обусловлено взаимодействием афламита КWB замещением гидроксильной группы целлюлозы по схеме:



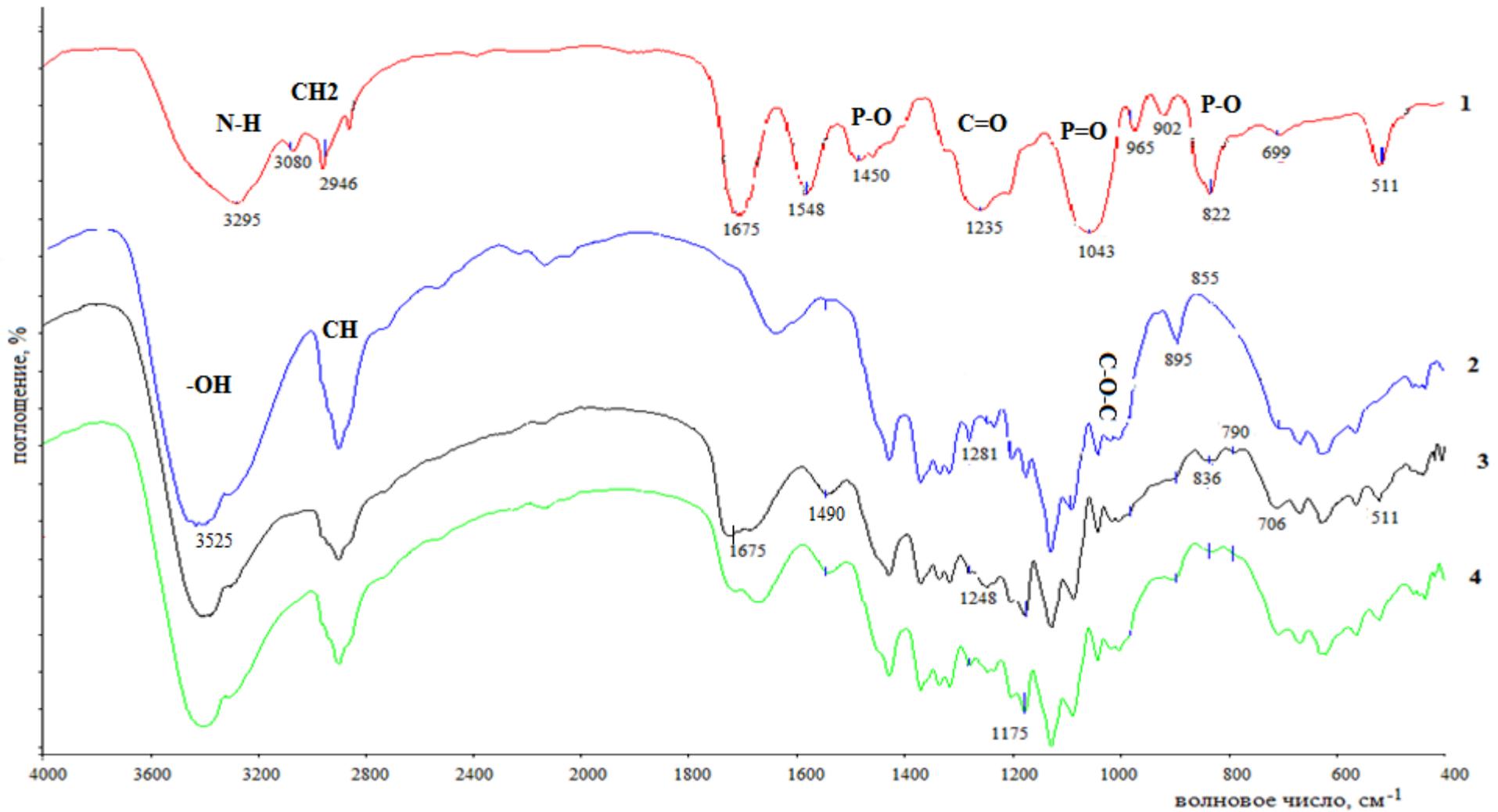


Рисунок 3.4 – Данные ИКС: 1 – афламмит КWB, 2 – исходная х/б ткань арт. 210; 3 – ОЗТ 20% р-р афламмит КWB, термообработанная 150 °С, 2 мин, до стирки; 4 – образец №3 после стирки

Кроме того, в структуре модифицированной ткани (кр. 3) присутствуют полосы в области 1490 и 822 см^{-1} , характерные для афламмита КWB и свидетельствующие о присутствии фосфора в молекуле модифицированной целлюлозы. При этом после стирки эти полосы сохраняются (кр. 4), что обусловлено химическим взаимодействием афламмит КWB и целлюлозы.

Однако современные потребители спецодежды стремятся повысить безопасность работников и отдают предпочтение тканям с кислородным индексом не менее 28,5%.

Поэтому возникает необходимость поиска иницирующего воздействия или синергических добавок, которые обеспечат устойчивый к стиркам огнезащитный эффект хлопчатобумажных тканей.

3.3 Исследование влияния метода огнезащищенной обработки хлопчатобумажной ткани афламмитом КWB в электромагнитном поле на показатели горючести текстильного материала

Учитывая, что для интенсификации процесса часто используют физические методы воздействия, такие как лазерное излучение, сверхвысокочастотное электромагнитное поле, коронный разряд и другие [111-119], модификацию хлопчатобумажной ткани арт. 210 раствором афламмита КWB осуществляем под воздействием электромагнитного поля на установке «Кольца Геймгольца».

Проблемой воздействия магнитных полей на вещество интересовала многих исследователей. В настоящее время к работам в этой области можно отнести мощный пласт исследований кинетических эффектов, в которых решающим являются магнитные взаимодействия при рекомбинации радикалов описанные в работах Франкевича Е.Л., Бучаченко А.Л., Молина Ю.Н., Сагдеева Р.З., Персидской А.Ю и других [148]. Эта область исследована достаточно основательно, что позволяет рассчитывать на положительный эффект воздействия магнитного поля на процесс огнезащитной модификации текстильных материалов.

Модификацию хлопчатобумажной ткани арт. 210 раствором афламмита КWB осуществляли при оптимальных параметрах (концентрация замедлителя горения в растворе – 20%, катализатора – 1%, начальная температура раствора – $95\pm 2^\circ\text{C}$) с одновременным воздействием электромагнитного поля в течение 120 мин на установке «Кольца Геймгольца». Поле магнитное комбинированное, образцы находятся под воздействием 2 сигналов с параметрами:

- 1) амплитуда 0,2 В, частота 4,4 Гц;
- 2) амплитуда 0,4 В, частота 17,6 Гц;
- 3) амплитуда 0,8 В, частота 1,1 Гц.

Затем образцы отжимали, сушили и термообработывали при температуре 150°C . Модифицированные таким способом образцы взвешивали и исследовали на показатели горючести. Результаты исследований представлены в (таблице 3.6).

Установлено, что электромагнитное поле не оказывает интенсифицирующего воздействия на процесс сорбции замедлителя горения хлопчатобумажным волокном. Привес афламмита КWB, кислородный индекс до и после стирки практически не отличаются от показателей, полученных при модификации традиционным способом пропиткой плюсованием. Огнезащитный эффект также не устойчив к стиркам.

Таблица 3.6 – Определение привеса афламмита КWB на х/б ткани под воздействием магнитного поля на установке «Кольца Геймгольца»

Состав раствора	Привес ЗГ на волокне, %	Разрывная нагрузка, даН	Разрывное удлинение, %	Кислородный индекс, %об, до стирки	Кислородный индекс, % об, после стирки
33 мл/л КWB 1 мл H_3PO_4	26,6	40,0	23,5	30,9	27,0

Таким образом, установлена неэффективность применения электромагнитного поля для интенсификации процесса огнезащитной модификации. В связи с этим продолжаем поиск доступных и эффективных способов огнезащитной обработки текстильных материалов.

3.4 Разработка метода огнезащиты интерполимерными огнезамедляющими комплексами и его влияние на структуру и свойства хлопчатобумажной ткани [130, 131]

Целью дальнейших исследований являлась разработка способа огнезащиты хлопчатобумажной ткани модифицирующим составом на основе интерполимерных комплексов, содержащих замедлитель горения афламмит КWB.

В качестве объектов исследования использовали: полиакриловую кислоту (ПАК) в виде водного раствора с концентрацией 30 % и поливинилового спирта (ПВС) марки BF-17, афламмит КWB. Характеристика объектов исследования представлена в главе 2.

Методами турбидиметрии и вискозиметрии было доказано, что в результате простого смешения растворов ПВС и ПАК (соотношения 1:1) при переходе к кислым средам образуется устойчивый стехиометрический интерполимерный комплекс, стабилизированный водородными связями [131].

В работе модификацию хлопчатобумажной ткани проводили двумя способами:

1) по первому способу – осуществляли пропитку ткани смесью растворов полиакриловой кислоты и поливинилового спирта. Затем в ванну добавляли раствор антипиренов и катализатор соляную кислоту, доводя pH до 1,5. Комплекс формировался непосредственно в структуре текстильного материала.

2) по второму способу – образец сначала помещали в ванну с раствором полиакриловой кислоты и поливинилового спирта, а затем пропитанную ткань помещали во вторую ванну с раствором антипирена и соляной кислоты при pH=1,5.

Эффективность способа модификации оценивали по показателю кислородного индекса, который определяли на установке Ctenton Redcrov FTA в ЦКП РГУ им. А.Н. Косыгина. Исходная немодифицированная ткань относится к классу легкогорючих материалов с кислородным индексом равным 18,0 % об.

Из полученных данных видно, что наибольший привес добавок в ткани наблюдается при модификации образцов по второму способу. При модификации по первому способу привес примерно одинаковый и составляет 41,9 % [131].

Сравнение показателей кислородного индекса тканей, модифицированных этими двумя способами (таблица 3.7) показало, что второй способ модификации более эффективен, так как КИ достигает 30,6%об, в то время как образцы, пропитанные комплексом ПАК-ПВС-KWB (по первом способу) характеризуются КИ 24,6%об.

Таблица 3.7 – Кислородный индекс модифицированных текстильных полотен на основе интерполимерных комплексов

Тип модификатора	Кислородный индекс, %об. (по 1 способу)		Кислородный индекс, %об. (по 2 способу)		Привес ЗГ, %	
	до стирки	после стирки	до стирки	после стирки	1 способ	2 способ
ПАК-ПВС-KWB	24,6	20,7	30,6	23,9	41,9	66,5

Однако после стирки кислородный индекс всех образцов снижается и не достигает 27 %, что свидетельствует о слабой адгезии модификатора и волокон текстильного материала.

Таким образом, способ огнезащитной модификации на основе интерполимерных комплексов также оказался не эффективным для снижения горючести текстильных материалов.

3.5 Разработка метода огнезащиты афламмитом KWB со сшивающим агентом и исследование его влияния на структуру и свойства хлопчатобумажной ткани

Из выше описанных опытов видно, что замедлитель горения афламмит KWB не устойчив к стиркам и быстро вымывается водой. Для закрепления эффекта огнезащиты в текстильном материале в пропиточный раствор вводили

сшивающий агент на основе меламинаформальдегидной смолы QUECODUR DM 70 (квекадур DM 70), который применяется в заключительной отделке текстильных материалов, с целью придания несминаемости и безусадочности.

Модификацию образцов осуществляли 2 способами.

1 способ – готовили модифицирующий раствор содержащий: 20 % афламмита КWB и 1 % фосфорной кислоты. Образцы хлопчатобумажной ткани арт. 210 выдерживаем в модифицирующем растворе при температуре – $95\pm 2^\circ\text{C}$, в течение 340 ± 5 с. Для закрепления замедлителя горения на волокне образцы погружали в ванну с 10-30 % раствором сшивающего агента квекадур DM 70 на 2-3 мин. Затем образцы высушивали до влажности 8-10% и термообработывали при температуре 150°C в течение 2 минут.

2 способ – готовили модифицирующий раствор содержащий: 20 % афламмита КWB, 1 % фосфорной кислоты и 10-20 % квекадура DM 70. Образцы хлопчатобумажной ткани арт. 210 выдерживали в модифицирующем растворе при температуре – $95\pm 2^\circ\text{C}$, в течение 340 ± 5 с. Затем образцы отжимали, сушили и термообработывали при температуре 150°C в течение 2 минут.

Результаты исследований представлены в (таблице 3.8).

Таблица 3.8 – Определение привеса и кислородного индекса материалов, модифицированных с Квекадур DM 70

Показатели		Номер образца				
		№1	№2	№3	№4	№5
		1-ый способ			2-ый способ	
Концентрация раствора (состав) на 100 мл, %		20 КWB + 1 H_3PO_4				
Концентрация квекадур DM 70 в растворе, %		10	20	30	10	20
Привес массы образца, %	до стирки	29,34	32,64	44,24	25,8	33,51
	после стирки	27,12	28,13	42,9	8,16	19,44
Кислородный индекс, %об.	до стирки	34,5	32,2	32,4	33,5	29,2
	после стирки	32,5	30,4	29,5	28,5	28,0

Отмечено, что с увеличением концентрации сшивающего агента квекадур DM 70 привес замедлителя горения в структуре ткани возрастает. Все образцы являются трудновоспламеняемыми, показатели кислородного индекса превышают критическое допустимое значение 27%об. Огнезащитный эффект устойчив к многократным стиркам. Образцы, модифицированные по первому способу, характеризуются на 1-5%об. более высокими показателями кислородного индекса, по сравнению с данными по второму способу модификации.

С увеличением концентрации квекадур DM 70 показатели кислородного индекса уменьшаются как до стирки, так и после стирки, что, по-видимому, обусловлено горючестью самого сшивающего агента.

Образец хлопчатобумажной ткани, обработанный модифицирующим раствором с 10 % квекадур DM 70, после десяти стирок характеризуется высоким значением кислородного индекса – 32,5 %об.

Таким образом, при введении в модифицирующий 20% раствор афламмита КWB, 10 % сшивающего агента Квекадур DM 70, повышается устойчивость огнезащитного эффекта к многократным стиркам. Кислородный индекс снижается незначительно на 2 % и остается высоким 32,5%об.

Таким образом, окончательно способ огнезащиты тканей включает: приготовление в ёмкости 2 модифицирующего раствора, содержащего 20% замедлителя горения афламмита КWB и 1 % фосфорной кислоты (рисунок 3.5). Из емкости 2 модифицирующий раствор дозированно поступает в пропиточную ванну 3, в которую с вала 1 подается текстильный материал.

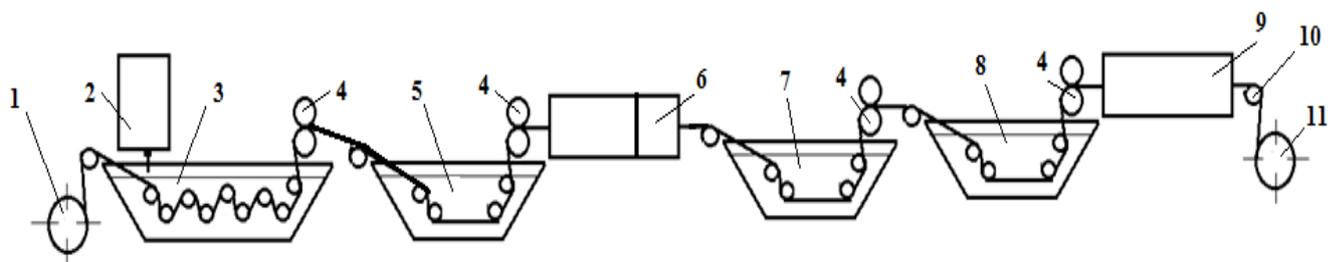


Рисунок 3.5 – Схема метода огнезащитной модификации текстильных материалов

Проходя между валами плюсования пропиточной ванны, ткань насыщается модифицирующим раствором. Содержание замедлителя горения в структуре материала регулируют продолжительностью пропитки, изменяя количество валов в ванне и скорость подачи ткани. Избыток раствора отжимают на прижимных валах 4. Модифицированная ткань поступает в ванну 5 с 10 %-ым раствором сшивающего агента квекодур DM 70, с последующим отжимом между прижимными валами 4, сушкой и термообработкой в сушильно-ширильной машине 6. Сначала сушка при температуре 110-115°C, затем термофиксация при 150-155°C в течение 2 мин. Избыток антипирена и удаление остатков фосфорной кислоты осуществляют промывкой ткани в холодной воде в ванне 7 с последующим отжимом. Затем ткань поступает в ванну окончательной отделки 8, которая содержит мягчитель и другие вещества, с целью придания требуемой жесткости, антистатических, масло-, водо-, грязеотталкивающих свойств (по требованию заказчика). Окончательная сушка ткани осуществляется на сушильно-ширильной машине 9. Готовую модифицированную ткань наматывают на приемный вал 11.

По разработанному способу осуществляли огнезащитную модификацию тканей для спецодежды. В качестве тканей верха костюма сварщика, с учетом требований ГОСТ 12.4.250-2013, выбрали ткани различного волокнистого состава: ткань молескин С26-ЮД сатинового переплетения из 100% хлопка (Хл), поверхностной плотности 347 г/м² и полушерстяное сукно, содержащее 50 % полиэфирных волокон (ПЭ) и 50 % шерсти (Ш) поверхностной плотности 477 г/м². В качестве подкладочной ткани допускается использовать ткань подкладочную волокнистого состава 50 % ПЭ и 50% Хл поверхностной плотности 120 г/м².

Результаты исследований показали (таблицы 3.9 и 3.10), что огнезащитная модификация по разработанному способу (рисунок 3.5) позволяет получать текстильные материалы с кислородным индексом 28-29,5 %об., время остаточного горения и тления 0 с., длина обугленного участка уменьшилась в среднем в 3 раза и не превышает допустимое 1/3 (т.е. 65 мм) длины пробы. Эти

данные позволяют отнести ткани, модифицированные афламмитом КWB по разработанной технологии, в категорию огнестойких материалов.

Таблица 3.9 – Влияние огнезащитной модификации на показатели горючести тканей

Состав тканей: %, КИ, %об	Время, с., остаточного		Длина обугленного участка, мм		
	тления	горения	до стирки	после	
Сукно арт.4432 (50ПЭ+50Ш), исходная	22	49	35	92	94
Сукно арт.4432, 25 КWB	28,5	0	0	28	29
Молескин С26-ЮД, 100 Хл, исходная	18	68	45	160	169
Молескин С26-ЮД, 27 КWB	29,5	0	0	21	26
Подкладочная арт. 62257 (50 ПЭ+50Хл), исходная	20	39	51	185	189
Ткань арт. 62257, 23 КWB	28,0	0	0	39	42

Таблица 3.10 – Влияние огнезащитной модификации на физико-механические свойства тканей

Состав образца, % масс.	M _s , г/м ²	Жесткость при изгибе, мкН·см ²	Разрывная нагрузка, даН	Истирание по плоскости, циклы
		основа/уток	осн./уток	
Сукно арт.4432 (50ПЭ+50Ш), исходная	477	14427/14173	89,9/88,2	25840
Сукно арт.4432, 25 КWB	596	15496/15268	83,4/84,1	24779
Молескин С26-ЮД, 100 Хл, исходная	347	11495/11451	90,3/94,1	15700
Молескин С26-ЮД, 27 КWB	440	12597/12515	93,5/86,3	14598
Подкладочная арт. 62257 (50 ПЭ+50Хл), исходная	120	2950/1120	53,4/58,2	1670
Подкладочная арт. 62257, 23 КWB	168	3514/1709	49,7/52,9	1600

Примечания: M_s – поверхностная плотность; коэффициент вариации показателей свойств не превышает 4,5%

Отмечено влияние структуры и волокнистого состава текстильных полотен на процесс сорбции замедлителя горения. Хлопчатобумажная ткань арт. 210

поверхностной плотности 110 г/м², сорбирует на 2% больше ЗГ, чем ткань молескин С26-ЮД, поверхностной плотности 347 г/м². Добавление к хлопку полиэфирных волокон – ткань арт. 62257, снижает привес ЗГ до 23%, по сравнению с 27% ткани арт. 210.

Модификация незначительно на 8-10 % увеличивает жесткость при изгибе текстильных полотен и на 7-9 % снижает устойчивость к истиранию по плоскости. Разрывная нагрузка снижается незначительно, на 5-8 %.

Таким образом, ткани, модифицированные по разработанному способу, по всем показателям отвечают нормативным требованиям стандартов и могут быть рекомендованы для изготовления спецодежды сварщика: полушерстяное сукно – для зимнего утепленного костюма, а ткани из хлопок-содержащих волокон – для летнего костюма сварщика.

3.6 Разработка метода огнезащиты афламмитом КWB тканей обработанных ВЧЕ плазмой пониженного давления и исследование его влияния на структуру и свойства текстильных материалов

Для интенсификации процесса модификации по всему объему волокна и улучшения смачиваемости и взаимодействия волокнообразующего полимера и замедлителей горения, текстильные полотна обрабатывали плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления. Известно, что обработка материалов ВЧЕ плазмой способствует очистке поверхности от различного рода загрязнений, образованию полярных групп на его поверхности и изменению морфологической структуры. При этом температура обработки не превышает 60-70°С, это значительно ниже температуры плавления и разложения большинства полимеров, что позволяет проводить модификацию без изменения их первоначальных свойств. Кроме того, установили, что плазменная обработка никак не влияет на молекулярное строение материала, не ухудшает его свойств и улучшает смачиваемость водными растворами и способность к сорбции и диффузии молекул химических веществ в

объем волокна [110, 149-153]. Поэтому представляло интерес применение данной технологии в огнезащитной модификации текстильных материалов.

Описание установки представлено в главе 2.

Эксперимент проводили следующим образом: образцы тканей размером 500x500 мм помещали в установку (рисунок 2.1) и обрабатывали ВЧЕ плазмой пониженного давления при изменении времени воздействия плазмы от 60 до 600 сек, давление в разрядной камере $P=21,5$ Па; расход газа $G= 0,04$ г/с, напряжение $W_p=1,5$ кВт. Режим плазменной обработки регулировали изменением силы тока лампы анода $I_a=0,5$ А и напряжения на аноде $W_a=4,5$ кВ. Модификацию проводили в плазме воздуха или азота.

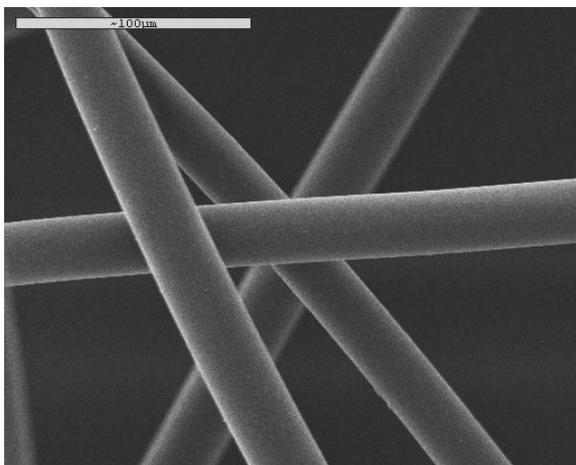
Образцы, обработанные ВЧЕ низкотемпературной плазмой пониженного давления, модифицировали подготовленным модифицирующим раствором содержащим: 10 или 20% афламита КWB и 1% фосфорной кислоты. Образцы тканей разного волокнистого состава и структуры выдерживали в модифицирующем растворе при температуре $-95\pm 2^\circ\text{C}$, в течение 340 ± 5 с. Затем для закрепления замедлителя горения на волокне образцы погружали в ванну с 10 % раствором сшивающего агента квекадур DM 70 на 2-3 мин. Затем образцы высушивали до влажности 8-10% и подвергали термообработке при температуре 150°C в течение 2 минут.

Известно, что обработка ВЧЕ плазмой пониженного давления приводит к увеличению поверхностной энергии полимеров, и как следствие, к улучшению гидрофильности и гигроскопичности, за счет увеличения шероховатости, ослабления межмолекулярного взаимодействия и увеличения подвижности макромолекул [110, 149-153].

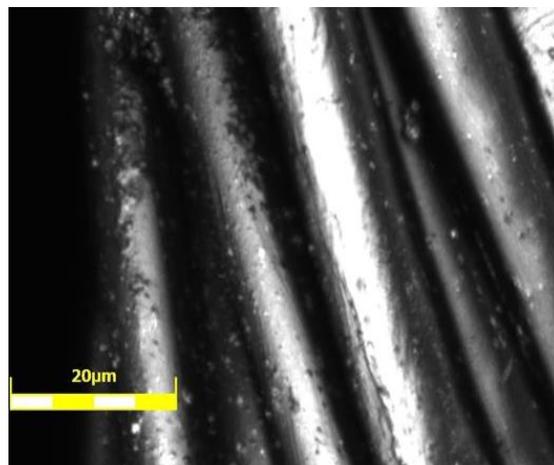
По данным оптической микроскопии (рисунок 3.6) после обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления поверхность волокон приобретает пористость и шероховатость. Чешуйки шерстяного волокна слегка отходят от стержня.

Все это должно способствовать повышению сорбционной способности волокна и диффузии замедлителей горения в его объем, а, следовательно, в

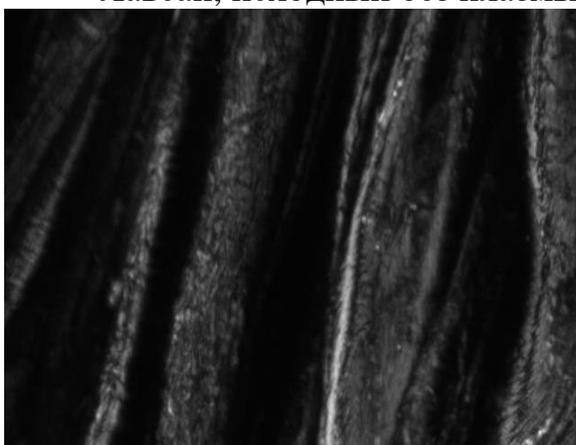
увеличении привеса замедлителя горения в структуре текстильного материала и снижение его горючести. Это подтверждают результаты экспериментов.



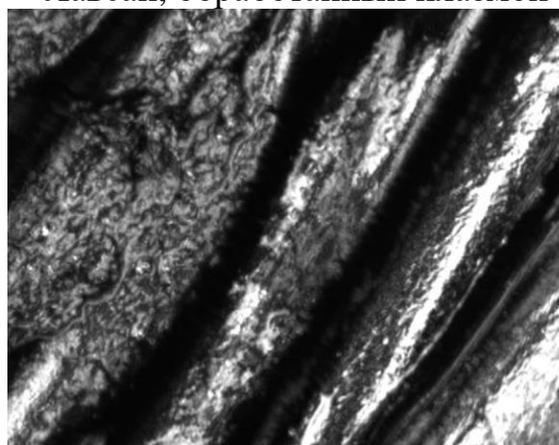
Лавсан, исходный без плазмы



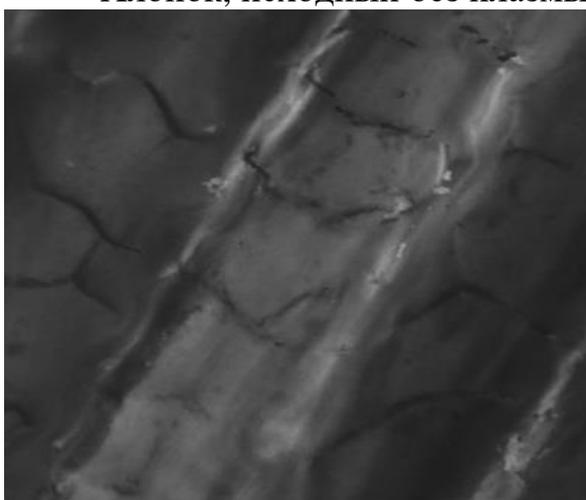
Лавсан, обработанный плазмой



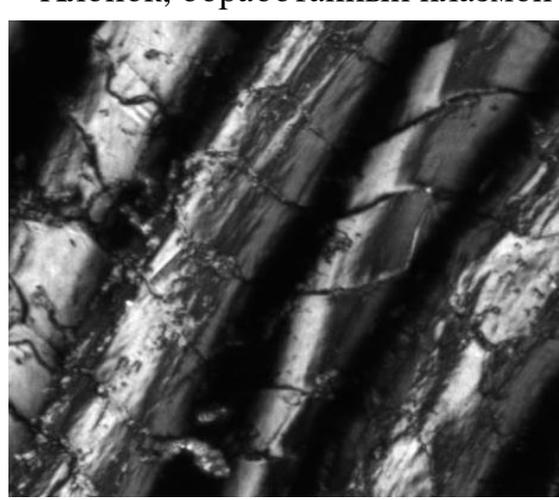
Хлопок, исходный без плазмы



Хлопок, обработанный плазмой



Шерсть, исходная без плазмы



Шерсть, обработанная плазмой

Рисунок 3.6 – Данные оптической микроскопии поверхности волокон до и после воздействия ВЧЕ плазмой пониженного давления в течение 5 мин (увеличение 2128)

Исследования показали, что сорбционная способность тканей, обработанных ВЧЕ плазмой пониженного давления, возрастает. Привес афламмита КWB увеличивается на 5-9 % (рисунок 3.7, кр. 1, 2), по сравнению модификацией замедлителем горения без предварительной обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления.

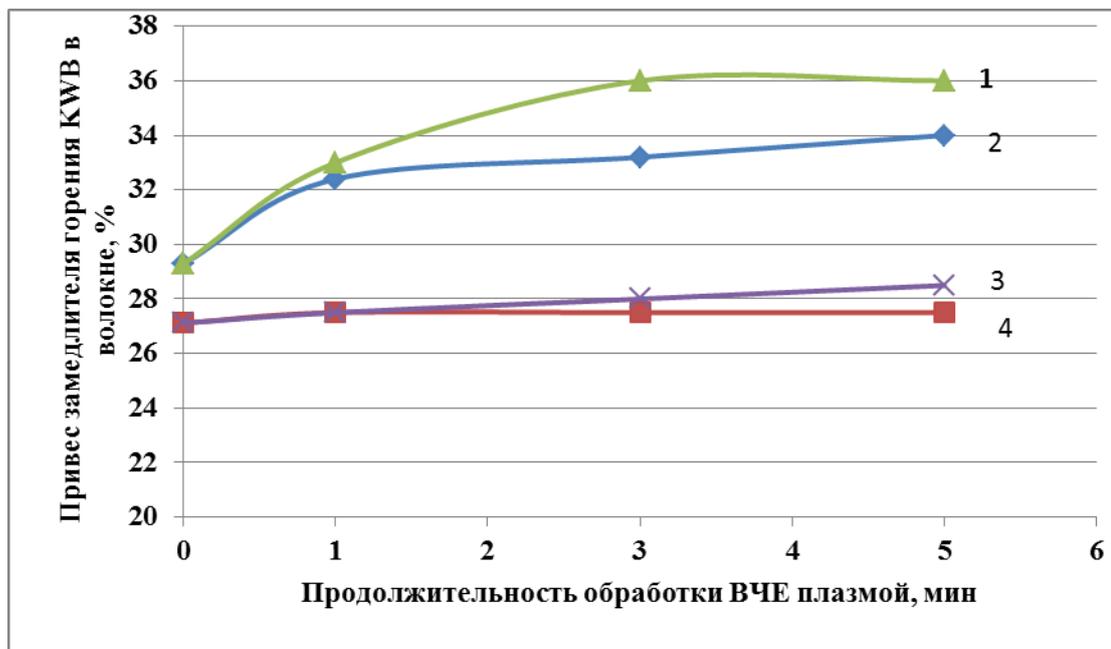


Рисунок 3.7 – Зависимость процесса сорбции хлопчатобумажной ткани афламмита КWB от продолжительности обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления: 1, 3 – в плазме воздуха; 2, 4 – в плазме азота; 1, 2 – до стирки; 3, 4 – после стирки

После многократной стирки привес замедлителя горения в структуре огнезащищенной ткани составляет 28-29%, что на 1-2% больше, чем модификация без плазмы, это может быть обусловлено диффузией замедлителя горения в объем волокна и усилением химического взаимодействия афламмита КWB с целлюлозой.

Кислородный индекс огнезащищенных тканей, предварительно обработанных ВЧЕ плазмой азота пониженного давления, возрастает с 34,5 до 41-45 %об. (рисунок 3.8) и после многократной стирки остается высоким 34,5-35%об. не зависимо от продолжительности обработки плазмой.

Отмечено, что обработка ВЧЕ плазмой пониженного давления, образованной воздухом, в большей степени улучшает сорбционную способность хлопчатобумажной ткани и содержание ЗГ в структуре полотен.

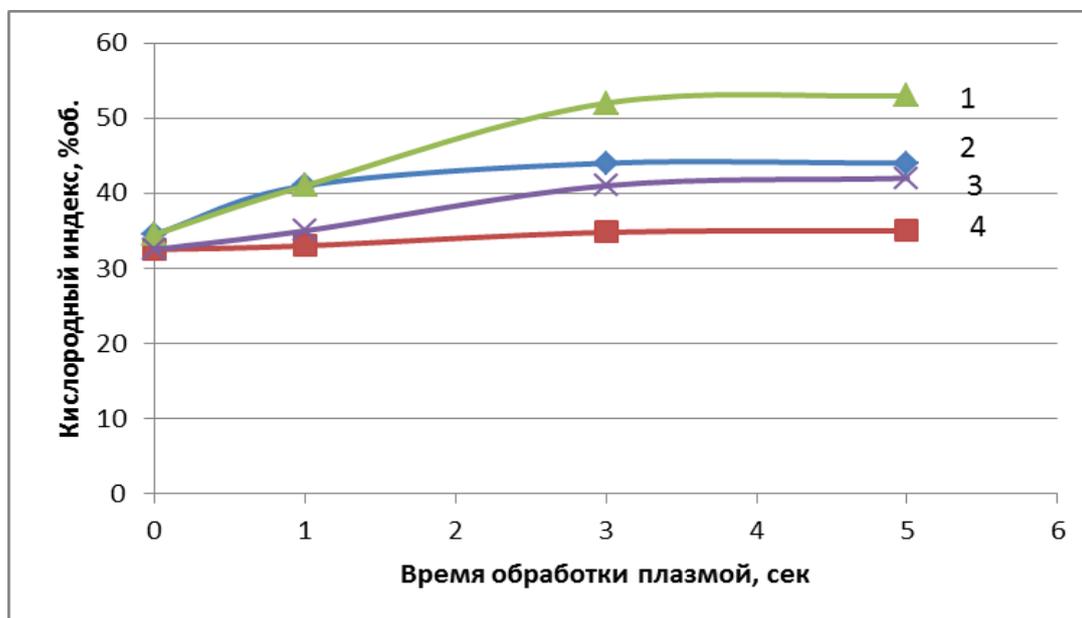


Рисунок 3.8 – Влияние продолжительности обработки хлопчатобумажной ткани ВЧЕ плазмой пониженного давления на кислородный индекс ткани, модифицированной 20% афламмита КWB: 1, 3 – в плазме воздуха; 2 и 4 – в плазме азота; 1, 2 – до стирки; 3, 4 – после стирки

При одинаковом времени обработки плазмой азота – 3 и 5 мин, кислородный индекс хлопчатобумажной ткани арт. 210, составляет 41-44%об. до стирки и 34,5-35%об. после стирки, а в плазме воздуха 55,3%об. до стирки и 42%об. после стирки.

Учитывая высокую эффективность обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления и модификацию 20% раствором афламмита КWB, проводили исследования направленные на снижение концентрации замедлителя горения, поскольку это имеет не только экономическое значение, но и экологическое, т.к. позволит снизить отрицательную нагрузку на экосистему планеты и человека. Для этого время обработки плазмой выбрали постоянным – 3 минуты. Сравнение данных (рисунок 3.9) кислородного индекса образцов 1 и 3, модифицированных 20% и 10%-ным раствором афламмита КWB, соответственно, показали, что

модификация 10% афламита КWB является более эффективной. Кислородный индекс возрастает до 45,3%об. (образец 3) и после стирки остается высоким 42%об. (образец 4), что на 8%об. больше, по сравнению с модификацией 20 %-ным раствором афламита КWB в азоте (образцы 1 и 2). Следовательно, применение обработки ткани ВЧЕ плазмой воздуха, позволит экономить дорогостоящее сырье – замедлитель горения.

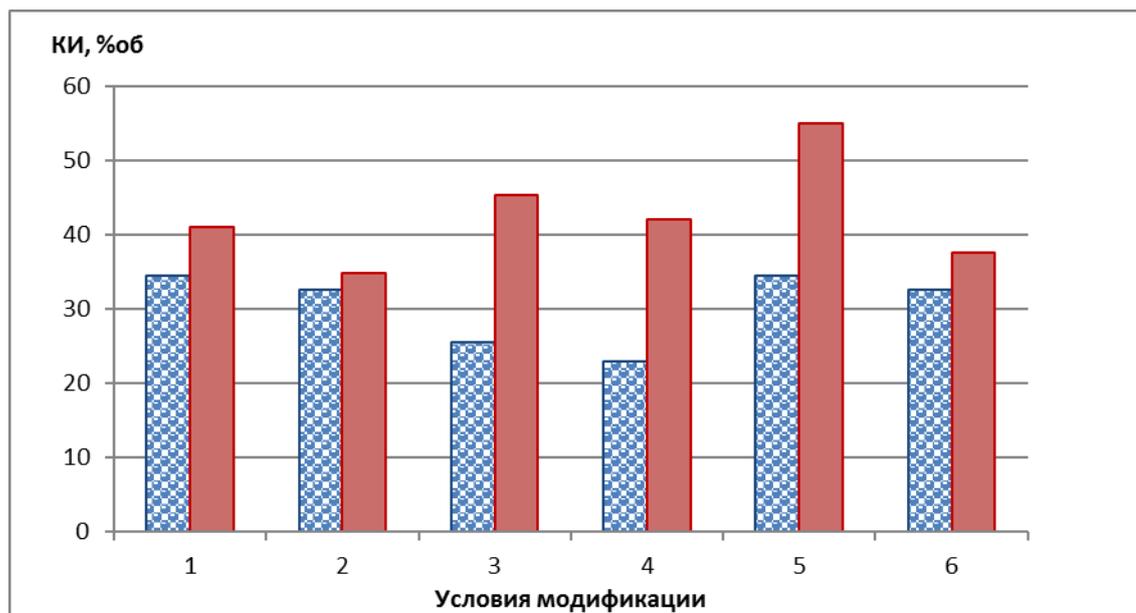
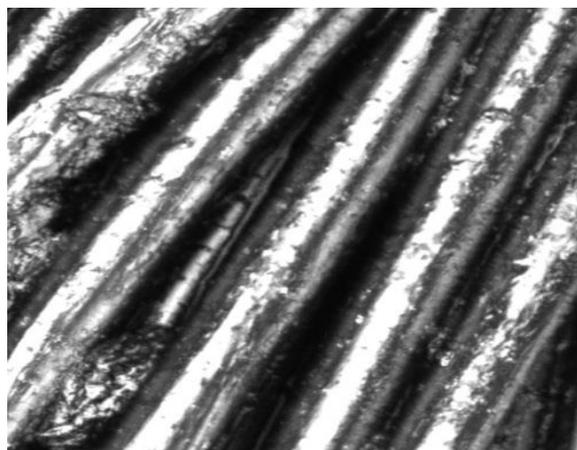


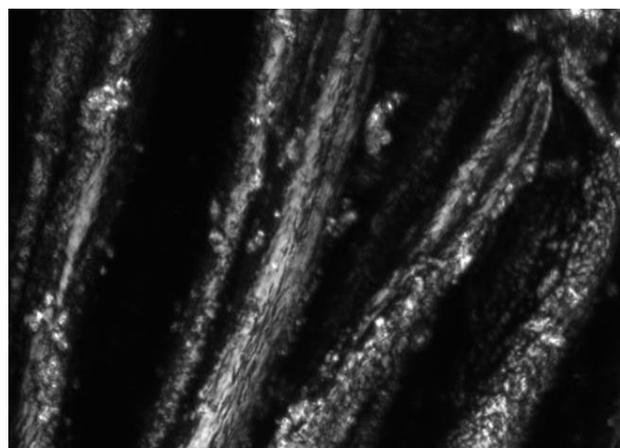
Рисунок 3.9 – Влияние обработки ■ – ВЧЕ плазмой пониженного давления, в течение 3 мин. на горючесть хлопчатобумажной ткани модифицированной: 3, 4 – 10% афламита КWB; 1, 2, 5, 6 – 20% афламита КWB. Данные 1, 3, 5 – до стирки; 2, 4, 6 – после стирки. ■ – без плазмы. Плазма образованная газом: 1, 2 – азота; 3-6 – плазма воздуха

Согласно данным [149] бомбардировка поверхности волокон заряженными ионами приводит к образованию на поверхности свободных радикалов, которые реагируя с активными частицами плазмы, способны образовывать OH^- группы, что объясняет увеличение сорбции и привеса замедлителя горения в структуре текстильных материалов. Высокая устойчивость огнезащитного эффекта свидетельствует о химическом взаимодействии замедлителя горения с целлюлозой волокна. По данным оптической микроскопии замедлитель горения равномерно распределяется в структуре различных волокон и их смесей (рисунок 3.10).

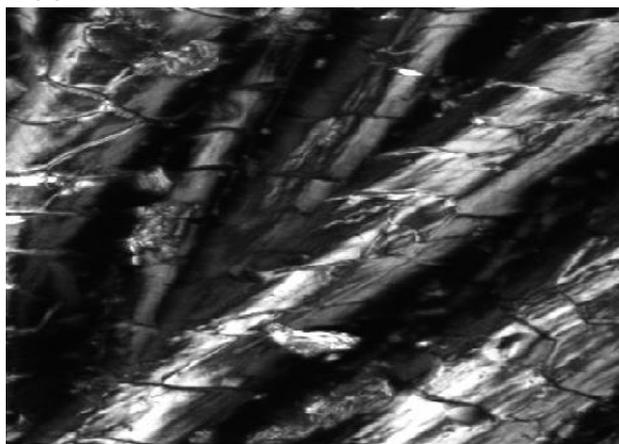
Таким образом, установлена высокая эффективность огнезащитной модификации хлопчатобумажной ткани 10 %-ным раствором афламмита КWB, предварительно обработанной ВЧЕ плазмой воздуха пониженного давления, в течение 3 мин. Кислородный индекс огнезащищенной ткани составляет 42 %об. (таблица 3.11).



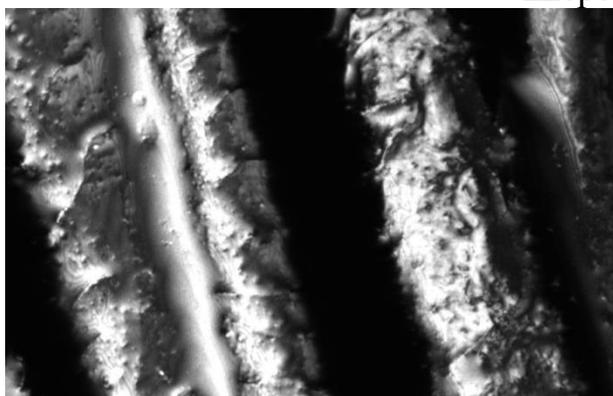
Лавсан 100%



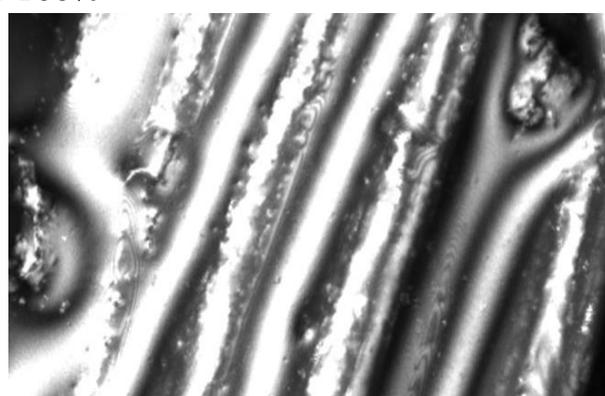
Хлопок 100%



Шерсть 100%



Смесь шерсть 60 : ПЭ 40



Смесь хлопок 50 : ПЭ 50

Рисунок 3.10 – Данные оптической микроскопии поверхности волокон обработанных ВЧЕ плазмой азота пониженного давления в течение 3 мин и модифицированных 10 %-ным раствором КWB (увеличение 2128)

Таблица 3.11 – Показатели горючести тканей огнезащищенных 10%-ым раствором афламмитом КWB после обработки ВЧЕ плазмой воздуха

Состав тканей: %,	КИ, %об	Время, с., остаточного		Длина обугленного участка, мм	
		тления	горения	до стирки	после
Ткань арт. 210, 100 Хл, исходная	18,0	70	51	173	178
Ткань арт. 210, (Хл, 28КWB)	42,0	0	0	36	41
Ткань арт. 62257, (50ПЭ,50Хл), исходная	19,0	62	49	135	139
Ткань арт. 62257, (50ПЭ,50Хл), 24КWB	31,8	0	0	31	33
Ткань арт. 52366, 100ПЭ, исходная	20,0	0	15	105	111
Ткань арт. 52366, (ПЭ, 21КWB)	31,0	0	0	45	47
Ткань С2518, (50ПЭ,50Ш), исходная	23,5	54	38	91	94
Ткань С2518, (50ПЭ,50Ш),20 КWB	29,0	0	0	24	25
Ткань сукно арт. 4503, 100 Ш, исходная	25,0	28	15	77	81
Ткань сукно арт. 4503, (Ш, 19КWB)	28,5	0	0	21	24

Ткани из смеси 50 % хлопковых (Хл) и 50 % полиэфирных (ПЭ) волокон, модифицированные при установленных эффективных параметрах (10 %-ным раствором афламмита КWB, предварительно обработанной ВЧЕ плазмой воздуха пониженного давления, в течение 3 мин) характеризуются высоким значением кислородного индекса 31,8 %об. и отсутствием остаточного горения и тления (таблица 3.11).

Сравнение показателей горючести огнезащищенных тканей одинакового волокнистого состава, но модифицированных без плазменной обработки (таблица 3.9) и после обработки ВЧЕ плазмой воздуха пониженного давления, в течение 3 мин (таблица 3.11) позволило выявить высокую эффективность способа огнезащиты с плазменной обработкой для хлопков содержащих тканей.

Кислородный индекс возрастает на 12,5 %об. – для 100 % хлопка, и на 3,8 %об. – для смесовой ткани (50Хл:50Лс), по сравнению с модификацией без плазмы.

Для модификации афламмитом КWB шерсть содержащих тканей применение плазменной обработки не эффективно, так как кислородный индекс по обоим способам модификации одинаков и составляет 28,5-29 %об. Кроме того, огнезащитная модификация с плазменной обработкой значительно на 19% снижает прочность при разрыве шерстяных тканей, в то время как без плазменной обработки разрывная нагрузка снижается лишь на 5-8% (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Влияние огнезащитной модификации на физико-механические свойства тканей, огнезащищенных 10%-ым раствором афламмитом КWB после обработки ВЧЕ плазмой воздуха

Состав образца, % масс.	M_s , г/м ²	Жесткость при изгибе, мкН·см ²	Разрывная нагрузка, даН	Истирание по плоскости, циклы
		основа/уток	осн./уток	
Ткань арт. 210, 100 Хл, исходная	110	1195/1089	37/36	2560
Ткань арт. 210 (Хл, 28КWB)	135	1280/1105	30/30,5	2035
Ткань арт. 62257 (50 ПЭ,50Хл), исходная	120	2950/1120	53,7/58,1	4670
Ткань арт. 62257 (50 ПЭ,50Хл), 24КWB	146	3564/1819	47,2/51,4	4010
Ткань арт. 52366, 100ПЭ, исходная	160	4840/2930	84,5/64,3	7835
Ткань арт. 52366, (ПЭ, 21КWB)	193	5590/3220	73,2/51,4	6990
Ткань С2518 (50ПЭ,50Ш), исходная	318	10427/9173	99,0/98,6	20745
Ткань С2518 (50ПЭ,50Ш), 20 КWB	380	11056/9918	80,5/84,4	19140
Ткань сукно арт. 4503, 100Ш, исходная	340	12358/10190	84,3/81,1	15640
Ткань сукно арт. 4503, (Ш, 19КWB)	404	12988/11005	73,2/71,5	13950

Примечания: M_s – поверхностная плотность. Коэффициент вариации показателей свойств не превышает 4,5%

Разработанный способ огнезащиты афламмитом КWB, с предварительной обработанной ВЧЕ плазмой воздуха пониженного давления, в течение 3 мин эффективна и для синтетических тканей из полиэфирных волокон. Кислородный индекс возрастает на 11%об. и составляет 31%об., время остаточного горения и тления равно нулю, а длина обугленного участка пробы значительно меньше допустимых 1/3 длины пробы. Эти данные позволяют отнести модифицированную лавсановую ткань арт. 52366, в категорию огнестойких материалов.

Модификация незначительно на 7-11 % увеличивает жесткость при изгибе текстильных полотен и на 7-10 % снижает устойчивость к истиранию по плоскости. Разрывная нагрузка снижается незначительно, на 5-8 %.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан способ огнезащиты текстильных материалов фосфоразотсодержащим замедлителем горения афламмита КWB, с предварительной обработкой тканей ВЧЕ плазмой воздуха пониженного давления, в течение 3 мин.

Исследовано влияние параметров обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления, таких как природа плазмообразующего газа и продолжительность воздействия на структуру и свойства текстильных материалов различного волокнистого состава. Отмечено увеличение сорбционной способности, диффузия замедлителя горения в объем волокна и равномерное его распределение, химическое взаимодействие волокнообразующего полимера и замедлителя горения. Огнезащитный эффект устойчив к многократным стиркам и позволяет получать огнезащитные ткани: хлопчатобумажные – с кислородным индексом 42 %об.; лавсановые – 31 %об.; шерстяные – 28,5 %об., а также смесовые ткани хлопколавановые с кислородным индексом – 31,8 %об и полушерстяные – 29%об.

Выводы по главе 3

Таким образом, в результате проведенных исследований:

1. Установлено, что метод огнезащиты с использованием электромагнитного поля является не эффективным, поскольку кислородный

индекс меньше на 5-10% по сравнению с модификацией по традиционной технологии методом плюсования и не достигает минимально допустимые 27 %об.

2. Установлено, что обработка хлопчатобумажной ткани огzegосящим интерполимерным комплексом, содержащим афламмита КWB, позволяет повысить кислородный индекс до 30,6 %об. Однако после стирки кислородный индекс всех образцов снижается и не достигает 27 %об., что свидетельствует о слабой адгезии полимерного комплекса и волокон ткани.

3. Разработан методогнезащиты фосфоразотсодержащим замедлителем горения афламмитом КWB и определены оптимальные параметры процесса модификации тканей: концентрация афламмита КWB в модифицирующем растворе 20%; катализатора фосфорной кислоты – 1%, температура раствора – $95\pm 5^\circ\text{C}$; продолжительность модификации раствором ЗГ 340 ± 5 с., с последующей обработкой 10% раствором сшивающего агента квекадура DM 70. При этих условиях показатель горючести кислородный индекс достигает 28-32,5 %об.

4. Получена математическая модель, $y=28,14 + 2,29 x_1 + 1,68 x_2 + 0,89x_3 + 0,5 x_1x_2 - 0,33x_2x_3 + 0,23x_1x_2x_3$, которая позволяет управлять процессом огнезащитной модификации текстильных полотен фосфорсодержащим замедлителем горения афламмитом КWB и получать хлопчатобумажные ткани с разной степенью огнезащиты с учетом предъявляемых требований и назначения изделий.

5. Установлен механизм взаимодействия афламмита КWB замещением гидроксильной группы целлюлозы текстильного материала.

6. Разработан инновационный эффективный метод огнезащитной модификации 10% раствором афламмитом КWB с предварительной обработкой ВЧЕ плазмой воздуха пониженного давления, в течение 3 мин хлопчатобумажных, полиэфирных и тканей из смеси этих волокон. Кислородный индекс тканей 31-42 %об., время остаточного горения и тления равно нулю, а длина обугленного участка пробы значительно меньше допустимых 1/3 длины пробы. Эти данные позволяют отнести модифицированные ткани, в категорию огнестойких материалов.

7. Определено, что модификация незначительно на 7-11% увеличивает жесткость при изгибе текстильных полотен и на 7-10% снижает устойчивость к истиранию по плоскости и разрывную нагрузку.

8. Исследовано влияние параметров обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления, таких как природа плазмообразующего газа и продолжительность воздействия, на структуру и свойства текстильных материалов различного волокнистого состава. Отмечено увеличение сорбционной способности, диффузия замедлителя горения в объем волокна и равномерное его распределение, химическое взаимодействие волокнообразующего полимера и замедлителя горения. Огнезащитный эффект устойчив к многократным стиркам и позволяет получать огнезащищенные ткани: хлопчатобумажные – с кислородным индексом 42%об.; лавсановые – 31%об.; шерстяные – 28,5%об., а также смесовые ткани хлопколавановые с кислородным индексом – 31,8 %об. и полушерстяные – 29%об.

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИСТЕМЫ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СМЕСОВЫХ ТКАНЕЙ

4.1 Исследование влияния огнезащитной модификации афламмитом КWB на структуру, свойства и процесс пиролиза хлопчатобумажных тканей

Исследование влияние модификации на структуру и процесс пиролиза огнезащищенной афламмитом КWB хлопчатобумажной ткани осуществляли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе TGA Q500 фирмы Intertec Corp. в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10°С /мин по ГОСТ 53293-2009. Результаты исследований показали (рисунок 4.1), что афламмит КWB разлагается в несколько стадий в широком диапазоне температур, начиная от 105°С и заканчивая 810°С, и при 1000°С коксовый остаток составляет 16% (рисунок 4.2). В области 105°С происходит испарение растворителя. Основная стадия разложения протекает в три этапа. Первая стадия протекает в области температур 168-271°С и потери массы составили 13%. Вторая стадия при 271-430°С сопровождается потерями 25% массы вещества. Третья стадия с потерями вещества 20% протекает в области 550-810°С.

Хлопчатобумажная ткань исходная разлагается в две стадии. Основная стадия деструкции в области 345-375°С протекает с огромной скоростью и потери массы составляют 80%. На второй стадии 450-475°С происходит догорание кокса и потери массы при 475°С составили 100%.

Учитывая [29, 30], что одно из важнейших требований выбора замедлителя горения для огнезащиты текстильного материала, так же, как и любого другого полимера, начало его разложение при температуре меньшей чем защищаемый объект, то афламмит КWB должен обеспечить огнезащиту хлопков содержащих тканей.

При пиролизе огнезащищенной хлопчатобумажной ткани снижается температура начала основной стадии деструкции на 145°С и протекает в области 200-350°С. Процесс разложения протекает с меньшей скоростью (таблица 4.1) и

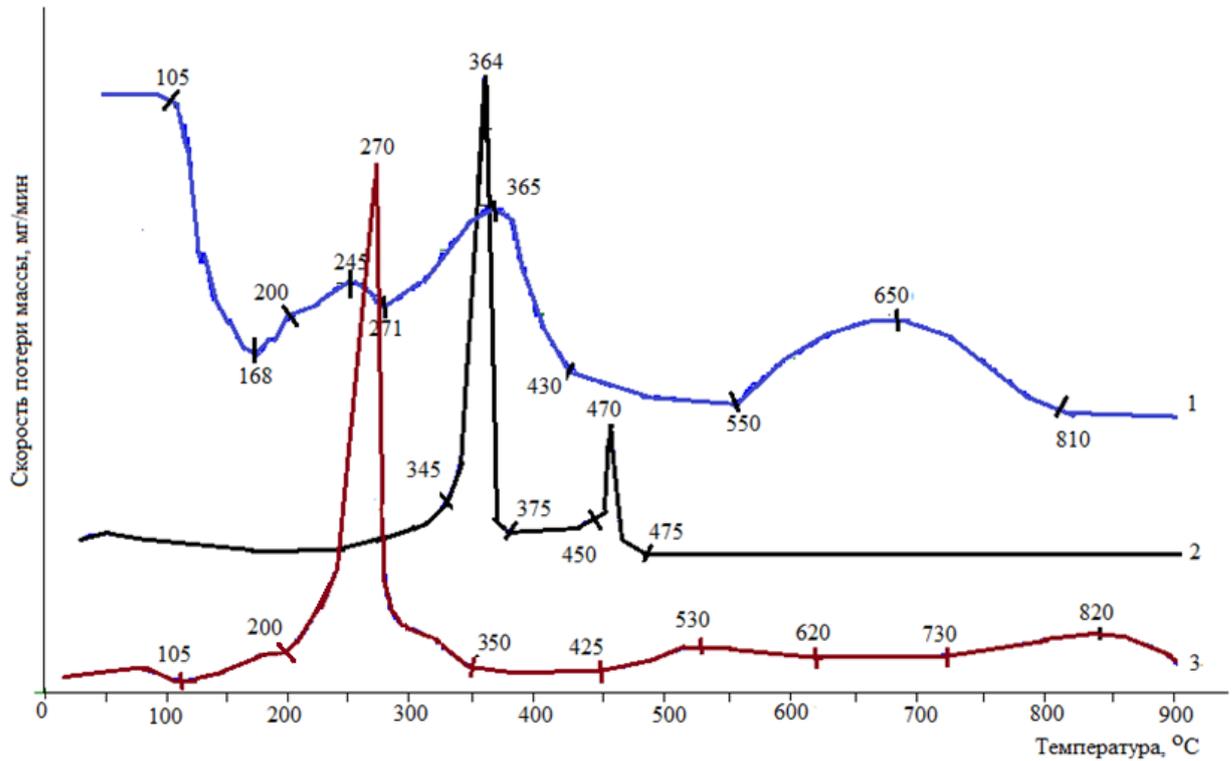


Рисунок 4.1 – Данные ТГА, кривые ДТГ процесса пиролиза: 1 – афламмит КWB; 2 – исходная Х/б ткань арт. 210; 3 – Х/б + 20% КWB

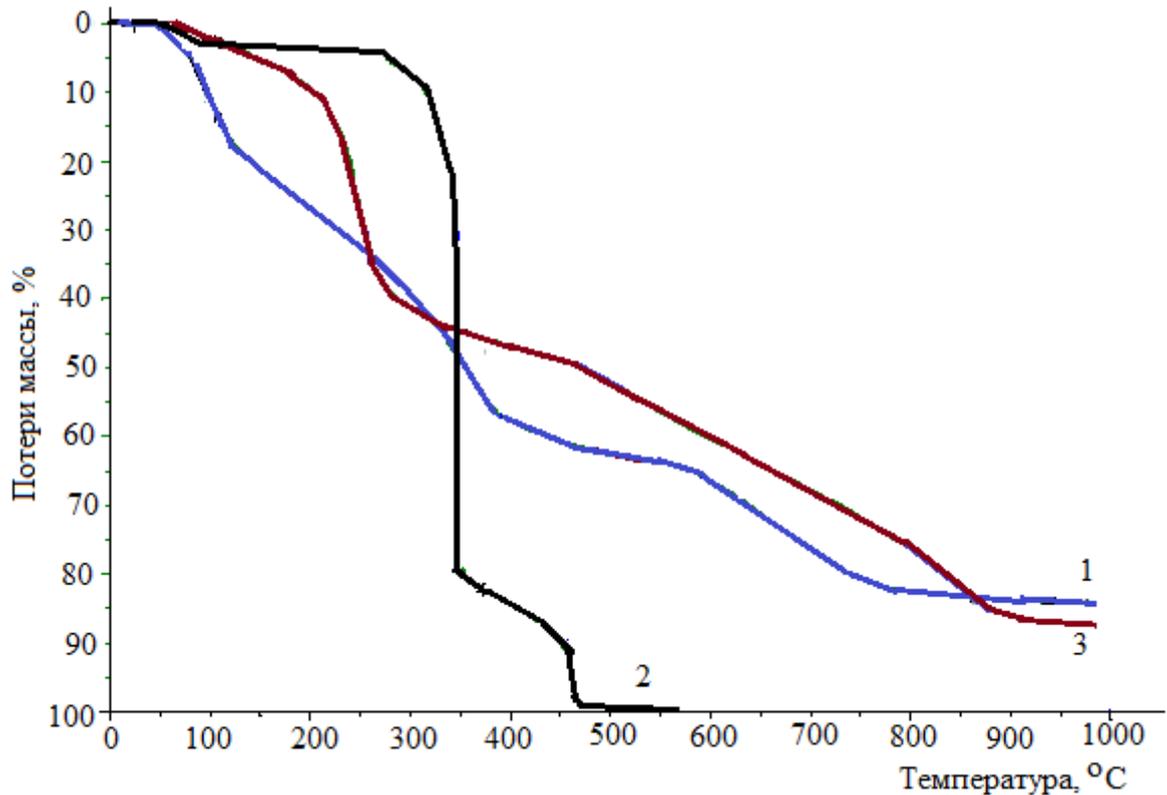


Рисунок 4.2 – Данные ТГА, кривые ДТГ процесса пиролиза: 1 – афламмит КWB; 2 – исходная Х/б ткань арт. 210; 3 – Х/б + 20% КWB

значительно меньшими потерями массы, которые на данной стадии пиролиза не превышают 35%, что свидетельствует о влиянии афламмита КWB на процесс разложения целлюлозы, которое способствует усилению процессов структурирования и карбонизации. А как было отмечено в главе 1, образование полимолекулярной пленки фосфорной кислоты и карбонизованного слоя являются преградой на пути диффузии горючих составляющих разложения полимера волокна в зону пламени и окислителей в зону разложения полимера, тем самым подавляя процесс горения.

Таблица 4.1 – Данные ТГА процесса пиролиза огнезащитенной афламмитом КWB хлопчатобумажной ткани арт. 210

Концентрация замедлителя горения		Температура деструкции, °С, $\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$	Потери массы от деструкции, %, $\frac{\Delta m_{max} - \Delta m_{min}}{V_{max}}$, МГ/МИН	Потери массы, %, при температуре, °С									
в растворе, %	в хлопчатобумажной ткани, %			200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
100	0	$\frac{168-430}{271, 365}$	$\frac{38}{2,91}$	25	40	58	63	65	77	84	84	84	
0	0	$\frac{345-375}{364}$	$\frac{70}{9,8}$	3.9	7.0	85.0	100	100	100	100	100	100	
10.0	19.5	$\frac{250-330}{294}$	$\frac{37}{6,2}$	5	42	52	65	80	87	92	94	94	
20.0	27.0	$\frac{240-330}{270}$	$\frac{35}{6,4}$	8	40	46	49	58	65	75	85	87	
30.0	29.8	$\frac{230-350}{294}$	$\frac{35}{6,09}$	7.5	30	48	54	64	73	82.5	87.3	87.3	
20.0+ 10% DM 70	28.5	$\frac{290-350}{326}$	$\frac{36}{7,3}$	5	12	48	57.5	69	83.5	90	95	95	

Примечания: DM 70 – сшивающий агент на основе меламинаформальдегидной смолы; T_n и T_k – температура начала и окончания основной стадии деструкции, соответственно; T_{max} – максимальная температура при которой наблюдается максимальная скорость $V_{max} = (\Delta m_{max} - \Delta m_{min}) \cdot m_n : t$, где Δm_{max} – максимальные потери массы, %; Δm_{min} – минимальные потери массы, %; m_n – 1% от массы навески, мг; t – время нагрева образца на 100°С при скорости нагрева 10°С/мин, мин.

Модификация способствует увеличению выхода коксового остатка: при 500°C потеря массы исходной ХБ ткани составила 100 %, в то время как модифицированной 49-65 %.

При этом отмечено, что меньшими потерями массы характеризуется образец Х/б ткани модифицированный 20%-ным раствором афламмита КWB. Обработка пропитанной замедлителем горения ткани раствором сшивающего агента – квекадура DM 70, незначительно снижает образование кокса, так как он сам является горючим веществом.

По данным оптической микроскопии замедлитель горения равномерно распределяется в структуре волокна (рисунок 4.3), что обеспечит однородность структуры и качества текстильного полотна.

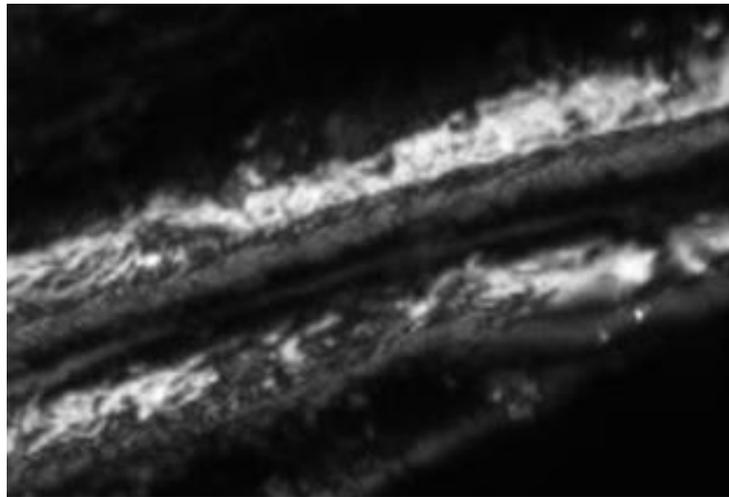


Рисунок 4.3 – Данные оптической микроскопии модифицированной хлопчатобумажной ткани афламмитом КWB (увеличение 2128)

Таким образом, установлено влияние модификации на структуру и процесс пиролиза огнезащитенных целлюлозных материалов. Процесс разложения тканей протекает с меньшей скоростью и меньшими потерями массы (на 33-35%), по сравнению с исходным образцом. Все это свидетельствует об ингибирующем влиянии модификации на процесс пиролиза, которое способствует усилению процессов структурирования и карбонизации и повышению огнестойкости материалов.

4.2 Разработка и исследование влияния системы замедлителей горения на структуру и свойства текстильных материалов

На практике и производители, и потребители тканей для спецодежды предпочтение отдают смесовым хлопколавсановым тканям. При этом хлопок придает комфортность, а лавсан износостойкость тканям и одежде.

Наиболее перспективными и эффективными для снижения горючести как целлюлозных, так и полиэфирных текстильных материалов являются фосфоразотсодержащие соединения [40]. Поэтому объектом дальнейших исследований являлись: замедлители горения – афламмит КWB – органическое соединение фосфора; фламментин НМ – соль аммония; RUCO-FLAM NUV – смесь неорганических и органических солей фосфора и RUCO-FLAM PCE – смесь органических фосфорсодержащих соединений. В качестве текстильного объекта исследования выбраны смесовые хлопколавсановые ткани, как самые распространенные в производстве спецодежды. Характеристика объектов исследования представлена в главе 2.

Модификацию осуществляли методом плюсовки, по технологии заключительной отделки тканей, рассмотренной ранее в главе 3. Приготовление модифицирующего раствора осуществляли разбавлением замедлителя горения дистиллированной водой до требуемой концентрации вещества в пропиточном растворе и в качестве катализатора добавляли 1% фосфорной 70-75% кислоты. С целью сохранения огнезащитного эффекта, модифицированные ткани обрабатывали 10%-ным раствором сшивающего агента квекодур DM 70 с последующей сушкой и затем термообработкой. После этого избыток антипирена и удаление остатков фосфорной кислоты осуществляли промывкой ткани в холодной воде с последующей окончательной сушкой. Модификацию проводили по установленным оптимальным параметрам: концентрация основного вещества замедлителя горения в модифицирующем растворе 20%, температура раствора – 95-100°C, продолжительность пребывания текстильного материала в растворе 340-350 с., термообработка при 150°C в течение 2 мин.

Показатели свойств изучали по стандартным и известным методам и методикам, описанным в главе 2. Процессы пиролиза исследовали термическим анализом ГОСТ 53293-2009.

Учитывая сложность выбора замедлителей горения для огнезащиты текстильных материалов из смеси волокон, исследовали процесс термического разложения (термолиз или пиролиз) замедлителей горения афламмита KWB, фламментина НМ; RUCO-FLAM NUV и RUCO-FLAM PCE методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе TGA Q500 фирмы «Intertec Corp.» в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 град/мин.

На кривых DTG все замедлители горения разлагались в интервале температур разложения хлопкового и полиэфирного волокон. Мы уже выяснили, что замедлитель горения афламмит KWB (рисунок 4.1) разлагается в области температур текстильного объекта.

Замедлитель горения RUCO-FLAM PCE разлагается в две стадии в области температур 159-410 и 530-800°C, которые сопровождаются потерями массы 45 и 15 %, соответственно (рисунок 4.5, кр. 3). Карбонизованный остаток при температуре 900°C составляет 21%, что позволяет предполагать механизм действия ЗГ как в газовой, так и конденсированной фазах.

Фламментин НМ разлагается в три стадии 150-270, 270-360 и 360-475°C с максимальной скоростью процесса пиролиза при температурах 253, 359 и 434°C (рисунок 4.4, кр. 4). При температуре 500°C потери массы составили 100 % (рисунок 4.5, кр. 4).

Термолиз RUCO-FLAM NUV протекает в три стадии при температурах 90-190, 225-275 и 375-500°C (рисунок 4.4, кр. 5) и при этом полностью разлагается при 700°C (рисунок 4.4, кр. 2), что свидетельствует о механизме действия замедлителей горения фламментина НМ и RUCO-FLAM NUV преимущественно в газовой фазе.

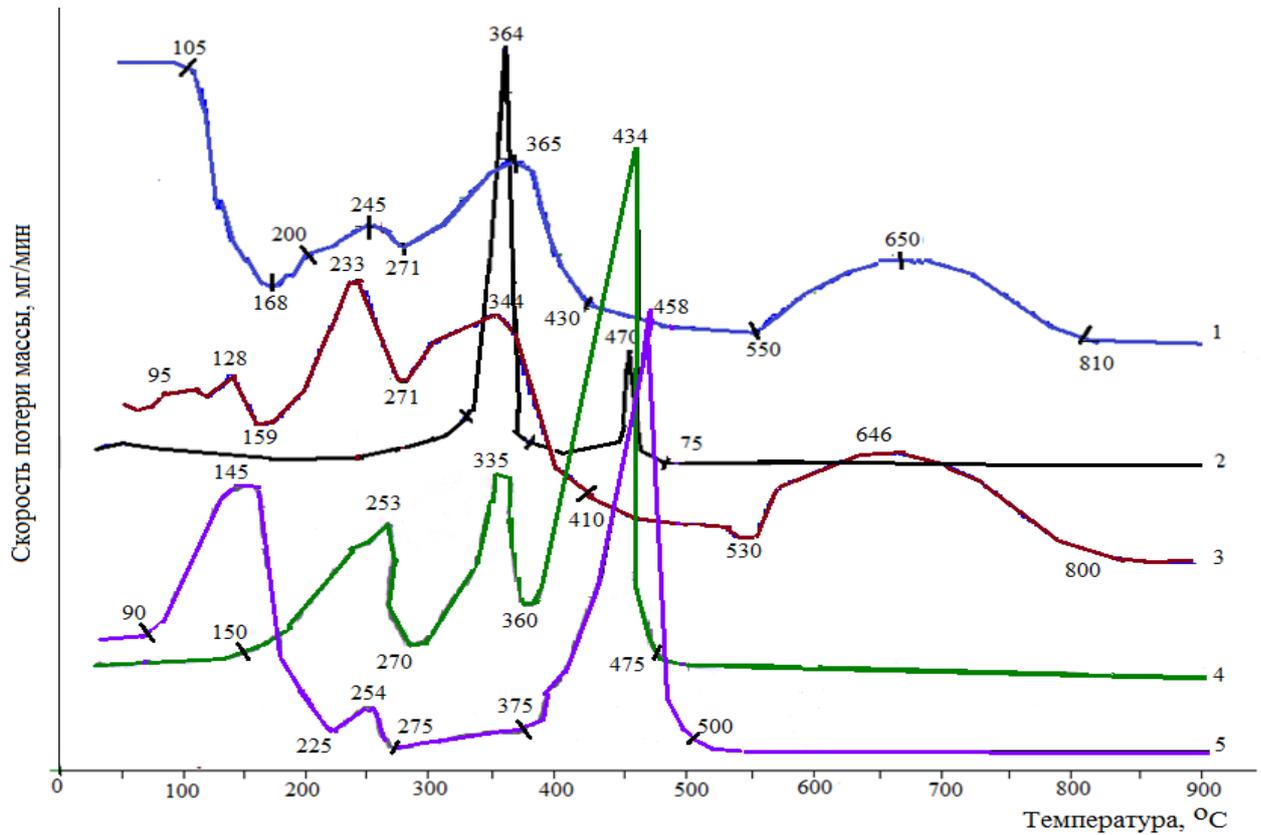


Рисунок 4.4 – Данные ТГА кривые DTG процесса пиролиза: 1 – афламмита КWB; 2 – исходная ХБ ткань ар. 210; 3 – rucso-flam PCE; 4 – фламментин НМ; 5 – rucso-flam NUV

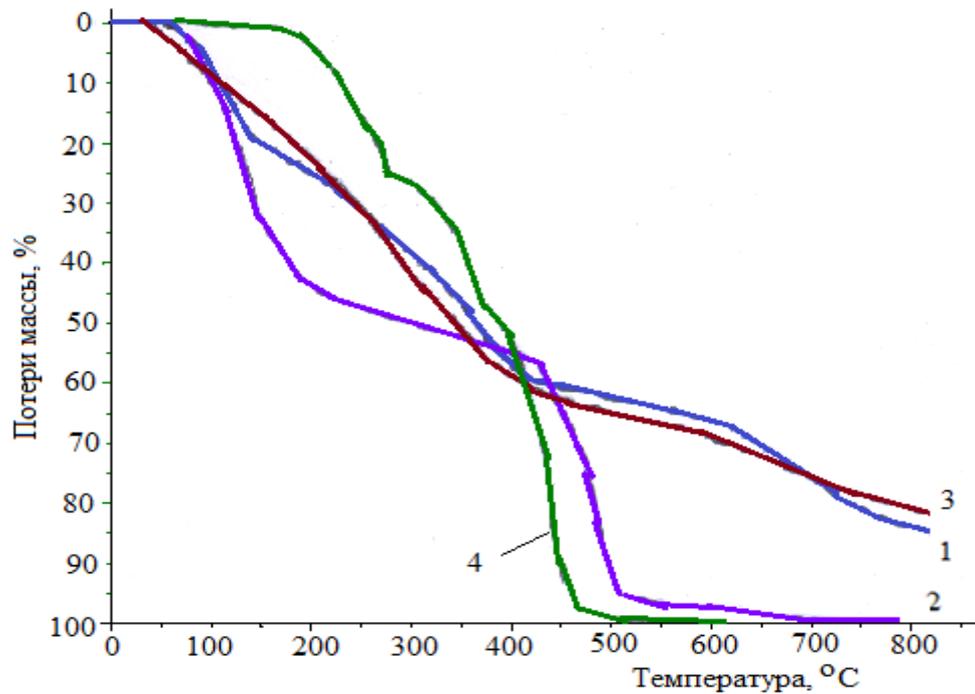


Рисунок 4.5 – Данные ТГА кривые TG процесса пиролиза: 1 – афламмита КWB; 2 – rucso-flam NUV; 3 – rucso-flam PCE; 4 – фламментин НМ

Показатели горючести хлопчатобумажной ткани арт. 210, модифицированной исследуемыми замедлителями горения, представлены в таблице 4.2 (образцы 1-4). Отмечено, что наиболее эффективными замедлителями горения являются афламмит КWB и guso-flam PCE, которые придают тканям устойчивый к стиркам огнезащитный эффект с кислородным индексом 28-30%об., и время остаточного тления и горения равно нулю.

Таблица 4.2 – Данные показателей горючести огнезащищенных тканей

№ образца	Состав огнезащищенных тканей: %,	Поверхностная плотность, г/м ²	Время, с., остаточного		Кислородный индекс, %об.		Длина обугленного участка, см	
			тления	горения	до стирки	после	до стирки	после
1	Ткань арт. 210, (ХБ, 27KWB)	140	0	0	34,5	32,5	3,9	4,8
2	Ткань арт. 210, (ХБ, 22 PCE)	134	0	0	28,5	28,0	3,8	4,9
3	Ткань арт. 210, (ХБ, 20 NAF)	132	29	31	27,0	26,8	4,0	4,9
4	Ткань арт. 210, (ХБ, 20 NUV)	132	28	31	27,0	26,6	4,3	5,1

Представляет интерес исследование влияния смеси различных замедлителей горения на структуру и свойства тканей как однокомпонентных, так и из смеси разных по природе волокон.

Огнезащитный состав из смеси замедлителей горения готовили на основе афламмит КWB и guso-flam PCE, как наиболее эффективных для огнезащиты текстильных материалов. Компоненты огнезащитной системы брали в соотношении: 1:1; 1:0,5 и 0,5:1.

Отмечено, что смесь замедлителей горения афламмита КWB и guso-flam PCE значительно повышает кислородный индекс до 36-38,3 %об. и устойчивость тканей к воспламенению (таблица 4.3). Наиболее эффективно на снижение горючести хлопчатобумажной ткани арт. 210 оказывает влияние система, сочетающая компоненты КWB:PCE взятые в соотношение 1:1 (образец №5). В этом случае кислородный индекс достигает максимального значения – 38,3%об. и время остаточного тления и горения равно нулю.

Таблица 4.3 – Данные показателей горючести тканей, модифицированных огнезащитными системами замедлителей горения

№ образца	Состав огнезащитных тканей: %,	Поверхностная плотность, г/м ²	Время, с., остаточного		Кислородный индекс, %об.		Длина обугленного участка, см	
			тления	горения	до стирки	после	до стирки	после
1	Ткань арт. 210, (ХБ, 27КWB)	140	0	0	34,5	32,5	3,9	4,8
2	Ткань арт. 210, (ХБ, 22 PCE)	134	0	0	28,5	28,0	3,8	4,9
3	Ткань арт. 210, ХБ, 25(КWB:PCE=1:0,5)	137	0	0	38,5	36,0	3,0	3,5
4	Ткань арт. 210, ХБ, 27(КWB:PCE=0,5:1)	140	0	0	39	37	3,9	4,7
5	Ткань арт. 210, ХБ, 28(КWB:PCE=1:1)	143	0	0	40,2	38,3	2,3	2,0

Таким образом, в результате исследований разработана система замедлителей горения КWB:PCE взятые в соотношении 1:1, модификация которой позволяет значительно повысить огнестойкость текстильных материалов.

4.3. Исследование синергизма хлопколавсановых тканей огнезащитных системой замедлителей горения

Исследование влияния огнезащитной системы КWB:PCE (соотношение компонентов – 1:1) на показатели горючести смесовых тканей из волокон различной природы показало (таблица 4.4, образцы 4 и 5), что смесовые ткани арт. 62257 (50Хл+50ПЭ) и арт. 62291 (80Хл+20ПЭ), характеризуются высокими показателями огнестойкости и отвечают требованиям ГОСТ 11209-2014, поэтому могут быть отнесены в категорию огнестойких материалов. Отмечено (таблица 4.4, образец 6), что синтетическая ткань из 100 % полиэфирных волокон в меньшей степени сорбирует, чем ткани из хлопка и смеси хлопка и лавсана.

На сорбционную способность также оказывает влияние плотность структуры текстильного материала. С увеличением поверхностной плотности исходных тканей одинакового волокнистого состава (таблица 4.4, образцы 3 и 7)

количество замедлителя горения адсорбированного структурой материала и кислородный индекс снижаются на 2%.

Сравнение показателей кислородного индекса тканей из 100% хлопка и 100% лавсана, огнезащищенных исходными замедлителями горения, афламмитом КWB или guso-flam PCE (таблица 4.4, образцы 1 и 2), и тканей огнезащищенных системой КWB:PCE взятые в соотношение 1:1 (образцы 3 и 7), позволило выявить синергизм взаимного влияния состава огнезащитной системы на процесс пиролиза и горения хлопчатобумажных тканей. Синергизм подтверждается превышением на 7% экспериментально установленного значения кислородного индекса, над рассчитанным, определенного по правилу аддитивности (таблица 4.4, образцы 3 и 7).

Таблица 4.4 – Показатели горючести смесовых тканей модифицированных огнезащитной системой – КWB:PCE (соотношение – 1:1)

№ образца	Состав огнезащитных тканей: %,	Поверхностная плотность, г/м ²	Время, с., остаточного		Кислородный индекс, %об.		Длина обугленного участка, см	
			тления	горения	до стирки	после	до стирки	после
1	Ткань арт. 210, (ХБ, 27КWB)	140	0	0	34,5	32,5	3,9	4,8
2	Ткань арт. 210, (ХБ, 22 PCE)	134	0	0	28,5	28,0	3,8	4,9
3	Ткань С26-ЮД, ХБ, 26(КWB:PCE)	416	0	0	38,1	$\frac{36,4}{29,0}$	2,0	2,1
4	Ткань арт. 62291 (80Хл, 20ПЭ), 26(КWB : PCE)	390	0	0	41,0	$\frac{39,5}{37,2}$	1,9	2,3
5	Ткань арт. 62257 (50Хл, 50ПЭ), +24(КWB:PCE)	152	0	0	40,5	$\frac{38,8}{35,5}$	2,0	2,2
6	Ткань арт. 52366 ПЭ, 23 (КWB : PCE)	196	0	0	33,4	32,7	3,3	3,6
7	Ткань арт. 210, ХБ, 28(КWB:PCE)	141	0	0	40,2	$\frac{38,3}{29}$	2,3	2,0
8	Ткань арт. 52366 (ПЭ, 15 PCE)	184	0	0	30,5	29,2	3,5	3,9
9	Ткань арт. 52366 (ПЭ, 17 КWB)	194	0	0	28,2	27,7	4,1	4,6

Примечание: в числителе экспериментальные данные, в знаменателе – расчетные, по правилу аддитивности.

Сравнение показателей кислородного индекса тканей из смеси хлопковых и полиэфирных волокон, огнезащищенных системой замедлителей горения (KWB+PCE) взятых в соотношении 1:1 (таблица 4.4, образцы 4 и 5) с кислородным индексом однокомпонентных тканей (обр. 6 и 7) позволило установить синергизм взаимного влияния огнезащищенных волокон на процесс пиролиза и горения модифицированных тканей. Синергизм взаимного влияния волокон на процесс пиролиза и горения подтверждается превышением на 2-3% (образцы 4 и 5) экспериментальных значений показателей горючести над рассчитанными по правилу аддитивности вклада отдельных волокон (обр. 6 и 7).

Синергизм взаимного влияния смеси волокон огнезащищенных системой замедлителей горения – афламмитом KWB или guso-flam PCE на процесс пиролиза и горения текстильных материалов подтверждается данными термогравиметрического анализа (ТГА) (таблица 4.5).

Отмечено, что экспериментальные данные потери массы при пиролизе значительно меньше расчетных, как тканей из смеси волокон, так и однокомпонентных по волокнистому составу тканей огнезащищенных системой замедлителей горения. Это свидетельствует о синергизме смеси замедлителей горения афламмита KWB и guso-flam PCE и огнезащищенных волокнистых составов из смеси хлопковых и полиэфирных волокон на процесс пиролиза. Кроме того, отмечено, что модификация во всех случаях способствует увеличению выхода коксового остатка. Все это свидетельствует об ингибирующем влиянии модификации на процесс пиролиза, которое способствует усилению процессов дегидратации, структурирования и карбонизации. Иницирование процесса дегидратации подтверждается результатами ступенчатой пиролитической газовой хроматографии (СПГХ). При температуре 200°C состав продуктов термораспада образца из смеси волокон (80Хл+20ПЭ) огнезащищенного системой (KWB+PCE=1:1) (рисунок 4.6, б) изменился по сравнению с исходным образцом (рисунок 4.6, а). На пирограмме модифицированного образца (рисунок 4.6, б) возрастает выделение диоксида углерода (молекулярная масса 44 г/моль) и воды, которые образуются при деструкции волокон.

Таблица 4.5 – Влияние состава модифицированных тканей на процесс пиролиза (данные DTG и TG)

№ образца	Состав образцов, % масс	Температура деструкции, °С, $\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$	Потери массы от деструкции, %, $(\Delta m_{max} - \Delta m_{min}) \cdot m_n$, мг/мин	Потери массы, %, при температуре, °С							
				100	200	300	400	500	600	700	800
1	100% афламмит KWB	$\frac{168-430}{271, 365}$	$\frac{8-60}{2,91}$	7,80	25,00	40,00	58,00	63,00	65,00	77,00	84,00
2	100% ruso-flam PCE	$\frac{159-410}{233, 344}$	$\frac{15-64,5}{7,4}$	7,00	23,00	44,00	60,00	65,00	68,00	75,00	79,00
3	ПЭ ткань исходная	$\frac{421-499}{450}$	$\frac{10-89,3}{9,8}$	0,20	0,90	1,90	4,00	86,50	88,30	89,00	89,50
4	ХБ ткань арт. 210 исходная	$\frac{345-375}{364}$	$\frac{8-80}{9,8}$	3,00	3,90	7,00	85,00	99,60	100,00	100,00	100,00
5	Ткань арт.62291 (80ХБ:20ПЭ) исходная	$\frac{351-382}{170, 305}$	$\frac{7,8-68}{9,8}$	2,44	3,30	5,98	68,80	96,98	97,66	97,80	97,90
6	Ткань арт. 210, (ХБ, 27 KWB)	$\frac{250-330}{294}$	$\frac{10-47}{9,1}$	3,90	7,80	40,50	47,00	52,00	55,00	57,50	60,00
7	Ткань арт. 210, (ХБ, 22 PCE)	$\frac{220-366}{223, 272}$	$\frac{7,6-44}{4,6}$	3,50	8,00	40,00	47,00	52,00	53,80	56,00	58,00
8	Ткань арт. 210, ХБ, 28 (KWB : PCE)	$\frac{225-380}{277}$	$\frac{10-42}{8,0}$	2,50	8,00	35,50	43,50	47,00	51,50	53,00	55,00
				2,99	5,18	9,20	71,25	83,02	83,56	84,41	84,90
9	Ткань арт. 52366 (ПЭ, 21 KWB)	$\frac{355-465}{455}$	$\frac{10-72,5}{9,8}$	1,00	2,90	5,50	25,00	73,50	75,00	76,50	78,00
10	Ткань арт. 62291, (80 ХБ, 20 ПЭ), 26(KWB:PCE)	$\frac{220-315}{300}$	$\frac{9-36}{7,11}$	1,90	6,20	37,50	45,50	49,00	52,30	55,00	56,20
				2,60	5,19	9,23	55,24	75,57	76,34	77,58	78,31
11	Ткань арт. 52366 (ПЭ, 15 PCE)	$\frac{350-460}{440}$	$\frac{10-72}{9,7}$	1,30	2,90	4,70	27,30	67,00	74,50	75,00	77,30
12	Ткань арт. 52366, ПЭ+22 (KWB : PCE)	$\frac{360-465}{455}$	$\frac{12-68}{9,5}$	1,30	2,90	4,70	27,30	67,00	74,50	75,00	77,30
				0,89	3,08	5,63	8,90	71,28	72,88	74,35	75,28
13	Ткань арт. 62291 (80 ХБ : 20 ПЭ), 26 KWB	$\frac{245-310}{296}$	$\frac{10-45}{5,6}$	2,90	7,00	41,00	51,00	55,00	57,00	60,00	62,30
				3,24	6,56	11,08	67,18	91,88	92,76	94,68	95,82
14	Ткань арт. 62291 (80 ХБ : 20 ПЭ), 17 PCE	$\frac{215-310}{189}$	$\frac{8-43}{6,1}$	2,00	6,00	41,00	47,00	52,50	55,00	57,50	59,30
				3,22	6,65	12,44	67,30	91,54	92,62	93,92	94,69

Примечания: T_n и T_k – температура начала и окончания основной стадии деструкции; T_{max} – максимальная температура при которой максимальная скорость реакции $V_{max} = (\Delta m_{max} - \Delta m_{min}) \cdot m_n : t$; где Δm_{max} и Δm_{min} – потери массы, %; m_n – 1% от массы навески при испытании, мг; t – время нагрева образца на 100°С при скорости нагрева 10°С/мин, мин. В числителе экспериментальные данные, в знаменателе - расчетные, по правилу аддитивности. Погрешность не превышает 1%.

Эти процессы, сопровождаются поглощением тепла, поэтому тепловой эффект образцов из смеси волокон огнезащищенных как системой замедлителей горения (KWB+PCE=1:1), так и этими веществами в отдельности характеризуются меньшей теплотой реакции, по сравнению с исходными тканями и образцами огнезащищенными замедлителями горения по отдельности (таблица 4.6).

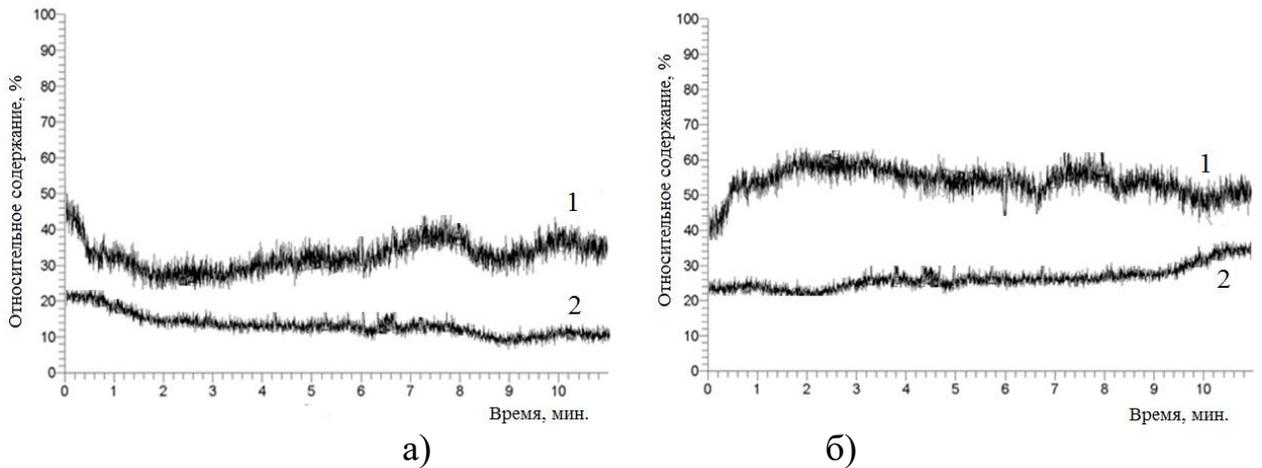


Рисунок 4.6 – Данные газовой хроматографии продуктов пиролиза исходного (80Хл+20ПЭ) (а) и модифицированного (б) образца 74(80Хл+20ПЭ) +26(KWB + PCE): 1 – образование воды; 2 – двуокиси углерода (температура пиролиза 200°С)

Таблица 4.6 – Данные ДСК, теплоты разложения волокон по стадиям пиролиза

Состав, %, образцов	1 стадия		2 стадия		3 стадия	
	$\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$ °С,	ΔH , кДж/кг	$\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$ °С,	ΔH , кДж/кг	$\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$ °С	ΔH , кДж/кг
(80Хл:20ПЭ) +20KWB	$\frac{136-190}{164}$	10,27	$\frac{197-230}{211}$	6,65	$\frac{230-260}{276}$	67,5
(80Хл:20ПЭ), (20KWB: 20PCE)	$\frac{152-195}{169}$	7,6	$\frac{198-236}{214}$	15,18	$\frac{236-254-294}{273}$	77 и 139
(80Хл:20ПЭ), 20PCE	$\frac{143-195}{166}$	5,3	$\frac{195-235}{213}$	18,98	$\frac{235-262-290}{262 \text{ и } 275}$	65,5 и 104,5
80Хл, 20KWB	$\frac{139-190}{145}$	20,8	$\frac{190-250}{223}$	61,95	$\frac{250-280}{272}$	178,3
80Хл, 20PCE	$\frac{105-190}{136}$	31,4	$\frac{190-246}{226,8}$	46,25	$\frac{246-280}{271}$	61,47
100Хл	$\frac{303-389}{331}$	1560	–	–	–	–
100ПЭ	$\frac{247-276}{255}$	58,9	–	–	–	–

Примечания: T_n и T_k – температура начала и окончания основной стадии деструкции; T_{max} – температура максимальной скорости разложения; ΔH – теплота разложения

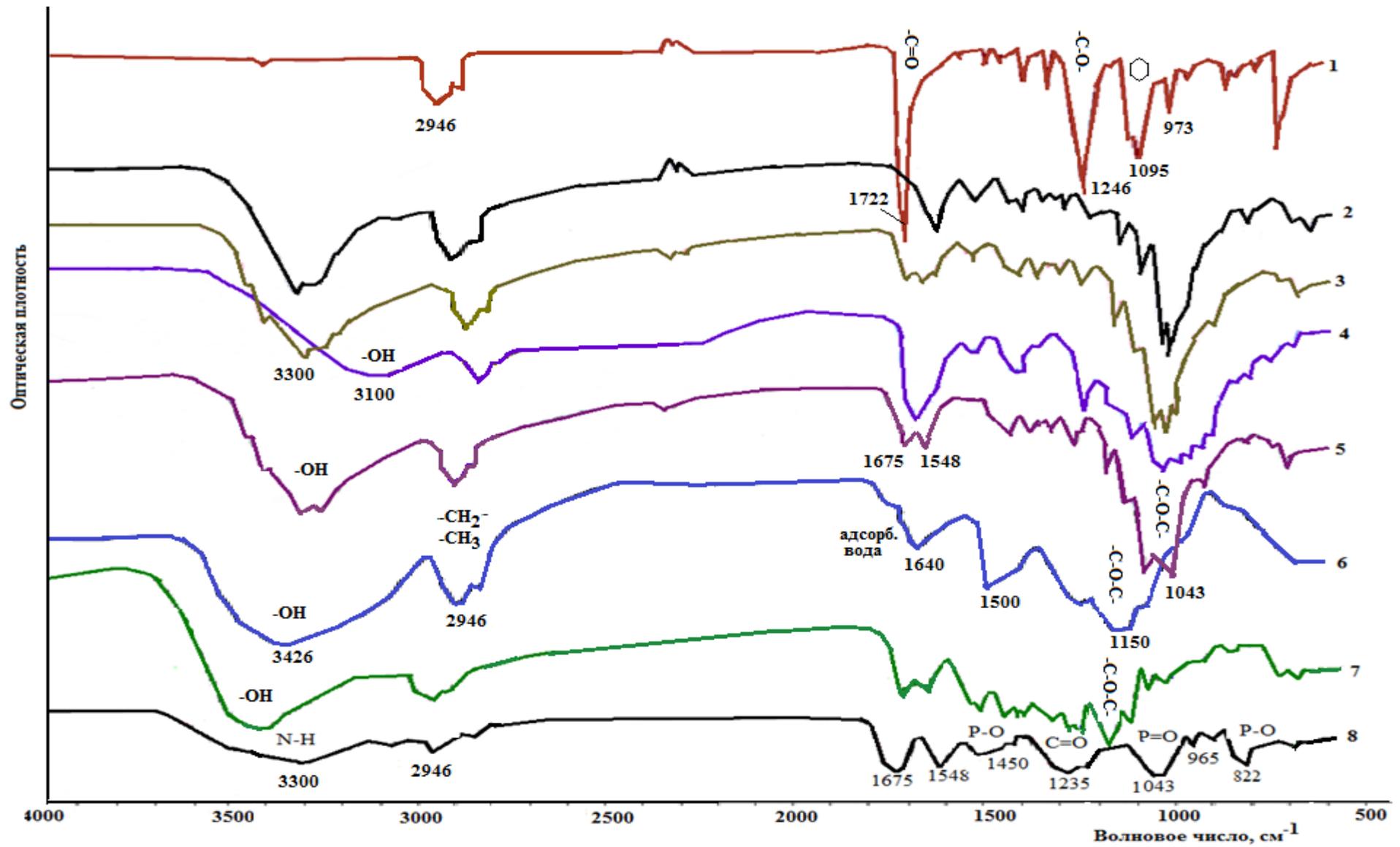


Рисунок 4.7 – Данные ИКС: 1 – 100 ПЭ ткань; 2 – 78ХБ+22 РСЕ; 3 – 83(80 х/б + 20 ПЭ) +17 РСЕ; 4 – 74(80Хл+20ПЭ) +26(КWB + РСЕ); 5 – 74(80 х/б + 20 ПЭ) +26 КWB; 6 – 100 ХБ ткань; 7 – 73ХБ+27КWB; 8 – 100 афламмит КWB.

Таким образом, эти данные также подтверждают взаимное влияние волокон и системы замедлителей горения на процесс термолиза текстильных материалов.

Устойчивость огнезащитного эффекта к многократным стиркам свидетельствует о химическом взаимодействии системы замедлителей горения с волокнообразующим полимером волокон смесовой ткани. Это подтверждается и данными инфракрасной спектроскопии.

На ИК спектрофотометра «Specord – 75 IR» и Фурье-спектрометре «Infraium FT-801» исследовали ткани после многократной стирки. По данным ИК – спектроскопии (рисунок 4.7, кривая 1) характеристическими полосами колебания связей молекул полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полимера полиэфирной ткани, являются полосы 1722 и 3423 см^{-1} характерные колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ и полоса 1095 см^{-1} , указывающая на колебания бензольного кольца. Полоса 973 см^{-1} характеризует упорядоченность структуры волокна. Полоса 1246 см^{-1} соответствует колебаниям групп $\text{C}-\text{O}-$. Для хлопчатобумажной ткани характеристическими полосами поглощения целлюлозы является: полоса в области 3426 см^{-1} характерная колебаниям связей OH групп, деформационных колебаний ~ 1640 см^{-1} – OH групп связанной воды, непосредственно участвующих в химической реакции (рисунки 4.7, кривая 6). В области 2946 см^{-1} – колебаниям связей CH_2 групп. Полосы 1546 и 1311 см^{-1} соответствуют колебаниям связи $-\text{C}-\text{O}-$ и полоса 1190 см^{-1} соответствует колебаниям связей мостика $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

В тканях из смеси хлопковых и полиэфирных волокон, модифицированных афламмитом КWB (рисунки 4.7, кривая 5) отмечается смещение полосы поглощения 3426 см^{-1} характерной колебаниям связей OH групп в область меньших волновых чисел 3300 см^{-1} . Изменился характер полосы 1640 см^{-1} – она раздвоилась на две полосы с максимумом 1675 см^{-1} , характерным для колебаний – NH_2 связей замедлителя горения афламмита КWB (рисунки 4.7, кривая 8) и 1722 см^{-1} характерным для колебаний связи $-\text{C}=\text{O}$ полиэфирного волокна. Появилась полоса 1043 см^{-1} характерная колебаниям связи $-\text{P}=\text{O}$ и полоса 1450 см^{-1} характерная колебаниям связи $-\text{P}-\text{O}$ афламмита КWB, а также полоса в области 1095 см^{-1} характерная колебания бензольного кольца ПЭТФ. Аналогичные

изменения наблюдаются и в образце из смеси хлопка с лавсаном модифицированных *guso-flam* PCE (рисунки 4.7, кривая 3). Спектр смесовой ткани модифицированной системой замедлителей горения (KWB:PCE=1:1) (рисунки 4.7, кривая 4) имеет явно выраженные изменения в области 3300 см^{-1} , полоса смещается на 200 см^{-1} в область меньших волновых чисел и соответствует 3100 см^{-1} . Интенсивность полосы значительно уменьшается, что может быть обусловлено взаимодействием афламита KWB замещением гидроксильной группы целлюлозы. Появились полосы характерные и замедлителям горения и ПЭТФ.

Все это свидетельствует о химическом взаимодействии замедлителей горения с волокнообразующим полимером, как модифицированных замедлителями горения по отдельности, так и совместно.

Афламмит KWB более эффективен для огнезащиты хлопковых волокон и характеризуется большим привесом ЗГ и значением КИ $32,5\%$ об., по сравнению с полиэфирным волокном 31% об. Поэтому с увеличением содержания хлопковых волокон огнестойкость смесовых тканей модифицированных системой замедлителей горения (KWB:PCE=1:1) возрастает, и при соотношении волокон Хл:ПЭ $60:40\dots 80:20\%$ КИ составляет $38,5-41,0\%$ об, время остаточного тления и горения равно нулю, за счет взаимного влияния продуктов деструкции огнезащищенных волокон на процессы пиролиза и горения смесовых полотен.

Показатели физико-механических свойств тканей, огнезащищенных системой замедлителей горения афламита KWB и *guso-flam* PCE (в соотношении 1:1), представленные в таблице 4.7, позволили определить, что модификация незначительно на $5-10\%$ снижает разрывную и раздирающую нагрузку и устойчивость к истиранию по плоскости. Усадка тканей не превышала $3/2,5\%$. Ткани характеризуются высокой устойчивостью к истиранию по плоскости – более 12000 циклов (норматив не менее 5000 циклов ГОСТ11209-2014), что обеспечит высокую износостойкость спецодежде. Воздухопроницаемость тканей отвечает требования, предъявляемым к материалам спецодежды.

Таблица 4.7 – Физико-механических свойств ассортимента огнезащитных тканей различного волокнистого состава

Состав смесовых хлопколавсановых тканей, %	Ms, г/м ²	КИ, %об	Разрывная нагрузка, Н, основа/уток	Раздирающая нагрузка, Н, основа/уток	Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² с	Усадка, %, основа/уток
Ткань арт. 210, (ХБ, 27КWB)	140	32,5	30/30,5	52/53	308	3/3,5
Ткань арт. 210, (ХБ, 22 PCE)	134	28,0	32,0/31,3	52/53	300	3/3,5
Ткань С26-ЮД, ХБ, 26(КWB+PCE)	416	36,4	935/863	76/69	39	2,8/3,0
Ткань арт. 62291 (80Хл:20ПЭ), 26(КWB : PCE)	390	39,5	897/825	98/87	40,5	2,0/1,5
Ткань арт. 62257 (50Хл:50ПЭ), 24(КWB:PCE)	152	38,8	497/529	64/68	275	3,0/2,5
Ткань арт. 52366 ПЭ, 23 (КWB:PCE)	196	32,7	735/527	81/73	269	2,0/1,5
Ткань арт. 210, ХБ, 28(КWB:PCE)	141	38,3	312/319	52/53	295	3/3,4
Ткань арт. 52366 (ПЭ, 15 PCE)	184	29,2	719/500	80/72	212	2,0/1,5
Ткань арт. 52366 (ПЭ, 17 КWB)	194	27,7	725/515	81/72	198	2,0/1,5
Ткань арт. АК3302 60Хл:40ПЭ (исх.)	410	19,0	1050/980	135/102	35	2,5/2,0
Ткань арт. АК3302 (60Хл:40ПЭ), 18,2(КWB:PCE=1:1)	485	38,5	990/940	128/99	30	2,0/1,5
Ткань арт. АК2105 70Хл:30ПЭ(исх.)	400	18,8	960/920	123/97	39	3,0/2,5
Ткань арт. АК2105 (70Хл:30ПЭ), 20,3(КWB:PCE=1:1)	480	40,0	910/900	115/89	34	2,6/2,0
Ткань арт. 3587 80Хл:20ПЭ(исх.)	390	18,5	890/870	120/98	38,5	3,0/3,2
Ткань арт. 3587 (80Хл:20ПЭ), 23,6(КWB:PCE=1:1)	482	41,0	860/830	112/85	39	2,0/1,4
Норматив, не менее, ГОСТ12.4.250-2013	1 класс 300-400, 2, 3 класс < 600	≥27	800	50	не более 40	3/3,5

Примечание: коэффициент вариации показателей свойств не превышает 4,9%; Ms – поверхностная плотность; КИ – кислородный индекс.

С увеличением содержания лавсановых волокон в структуре тканей устойчивость к истиранию по плоскости и прочность при растяжении этих полотен возрастают на 7-10 %.

При этом все огнезащищенные ткани по всем показателям отвечают нормативным требованиям ГОСТ 12.4.250-2013, ГОСТ 11209-2014 «Ткани для спецодежды. Общие технические требования. Методы испытания» и ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты».

Таким образом, в результате проведенных исследований:

– разработан состав огнезащитной системы замедлителей горения КWB:РСЕ=1:1, который обеспечивает снижение горючести текстильных полотен из целлюлозных, полиэфирных и смеси целлюлозных и лавсановых волокон;

– установлен синергизм смеси хлопковых и лавсановых волокон огнезащитных системой замедлителей горения афламита КWB и giso-flam РСЕ, взятых в соотношении 1:1. Доказан механизм действия огнегасящей системы на процессы пиролиза и горения огнезащитных текстильных материалов из смеси волокон разной природы, направленный на усиление процессов дегидратации, структурирования и карбонизации, способствующих подавлению процесса пиролиза и горения;

– разработан ассортимент огнезащитных хлопколавсановых текстильных материалов с кислородным индексом 38,5-42,5%об., продолжительностью остаточного тления и горения 0 сек, и высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Выводы по главе 4

1. Установлено влияние огнезащитной обработки на процесс пиролиза текстильных материалов. Процесс разложения тканей протекает с меньшей скоростью и меньшими теплотой разложения и потерями массы (на 33-35%) по сравнению с исходным образцом. Обработка ЗГ способствует увеличению выхода коксового остатка: с 0 до 49-65%. Все это свидетельствует об ингибирующем

влиянии модификации на процесс пиролиза, которое способствует усилению процессов структурирования и карбонизации.

2. Разработан состав огнезащитной системы замедлителей горения КWB:РСЕ=1:1, который обеспечивает снижение горючести текстильных полотен из целлюлозных и полиэфирных волокон и их смеси.

3. Установлен синергизм смеси хлопковых и лавсановых волокон огнезащищенных системой замедлителей горения афламита КWB и rucso-flam РСЕ, взятых в соотношении 1:1.

4. Доказан механизм действия огнегоящей системы на процессы пиролиза и горения огнезащищенных текстильных материалов из смеси волокон разной природы, направленный на усиление процессов дегидратации, структурирования и карбонизации, способствующих подавлению процесса пиролиза и горения.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА АССОРТИМЕНТА ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПАКЕТОВ ОДЕЖДЫ

По разработанному методу огнезащиты системой замедлителей горения были разработаны огнезащищенные текстильные материалы различного назначения.

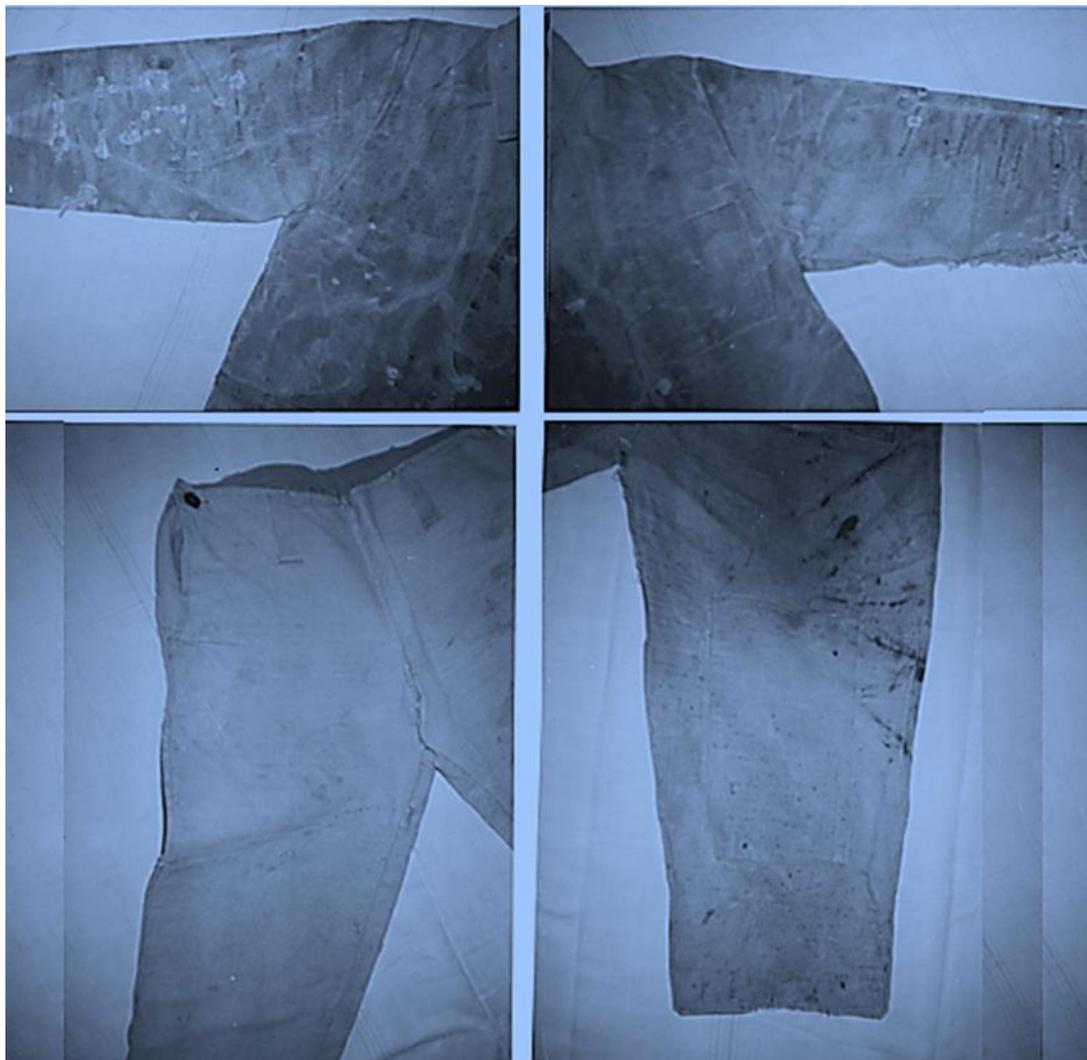
5.1 Разработка и исследование структуры и свойств огнезащищенных утепляющих материалов для спецодежды

Материалы, используемые для изготовления спецодежды, как правило, отвечают требованиям стандартов ГОСТ12.4.250-2013, ГОСТ 11209-2014, ТР ТС 019/2011 и другим (см. пункт 1.4), однако интенсивная эксплуатация в экстремальных условиях зачастую приводит к преждевременному износу спецодежды и снижению надежной защиты человека от вредных производственных факторов.

Исследование топографии износа спецодежды сварщика эксплуатируемой в течение 6 и 12 месяцев позволило установить, что износ начинается на передней части одежды в области полочек, бортов, рукавов, и передних частей брюк в виде сквозных прожогов, обугленных участков и разрыва ткани, масляных пятен (рисунок 5.1). Основной причиной повреждения спецодежды сварщика в процессе эксплуатации является снижение кислородного индекса до 26,5-27 %об. через 6 месяцев и до 26-26,5 % через 12 месяцев.

Кроме того, повышенная жесткость и образование заломов и складок на одежде, в которых задерживаются расплав металла и окалина, а также низкая термо- и огнестойкость материалов способствуют снижению защитных функций спецодежды. Особенно опасными повреждениями являются сквозные прожоги ткани окалиной, так как, разрушив огнезащищенную ткань (ОЗТ) верха, раскаленный металл попадает на неогнезащищенные материалы утеплителя и

подкладочной ткани. Это, в свою очередь, может привести не только к травматизму, в виде легких ожогов, но и к возгоранию спецодежды с более тяжелыми последствиями для здоровья человека.



а)

б)

Рисунок 5.1 – Топография износа костюма сварщика (куртки и брюк) из тонкосуконной ткани с отделкой ТО после эксплуатации в течение:

а) – 6 месяцев; б) – 1 года.

Анализ существующей спецодежды сварщика также показал, что масса утепленной спецодежды приближается к 8,5-10 кг, что вызывает быструю утомляемость человека при ее эксплуатации. Поэтому для устранения

выявленных недостатков провели исследования, направленные на разработку огнезащищенных утепляющих материалов для спецодежды.

Объектом модификации являлся объемный нетканый утеплитель Холлофайбер СОФТ ПРИМ Z P поверхностной плотности 100 г/м² из полиэфирного волокна линейной плотности 0,84 текс.

Модификацию объемного нетканого утеплителя Холлофайбер СОФТ ПРИМ Z P осуществляли 20% раствором афламита КWB и guso-flam PCE, а также системой замедлителей горения афламита КWB и guso-flam PCE, взятых в соотношении 1:1, в присутствии катализатора 70-75% фосфорная кислота, сшивающего агента квекоду DM 70 и смягчителя – 3% раствора октамона.

Результаты исследований показали (таблица 5.1), что по сравнению с модификацией лавсановой ткани арт. 52366 (таблица 4.4), структура объемного нетканого утеплителя на 2-3 % больше сорбирует замедлителя горения.

Это обусловлено высокопористой структурой объемного полотна, состоящего из нескрученных одиночных мононитей линейной плотности 0,84 текс. По показателям горючести огнезащищенный нетканый утеплитель (ОЗНУ) можно отнести к огнестойким материалам.

Таблица 5.1 – Показатели свойств модифицированного нетканого утеплителя Холлофайбер СОФТ ПРИМ Z P

№ образца	Состав утепляющих материалов: %,	Поверхностная плотность, г/м ²	Время, с., остаточного		Кислородный индекс, %об.		Длина обугленного участка, см	
			тления	горения	до стирок	после	до стирок	после
1	Холлофайбер СОФТ исходный	100	0	6,4	20	20	18,8	19,0
2	ОЗНУ, 20КWB	120	0	0	30,5	28,5	6,4	7,0
3	ОЗНУ, 17PCE	117	0	0	33,0	30,0	5,2	5,7
4	ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1)	125	0	0	36,2	33,5	4,6	4,9

Огнезащищенные утеплители характеризуются высоким кислородным индексом 28,5-33,5 %об., время остаточного горения 0 секунд, плавление

отсутствует, что соответствует требованиям ГОСТ 12.4.250-2013, длина оплавленного-обугленного участка после поджигания снизу в течение 30 секунд не превышает нормативные требования, не более 10 см по ГОСТ 11209-2014.

Исследование физико-механических свойств огнезащищенного нетканого утеплителя (ОЗНУ) показало (таблица 5.2), что модификация не оказывает значительного влияния на физико-механические свойства нетканого утеплителя.

Таблица 5.2 – Показатели физико-механических свойств модифицированного нетканого утеплителя Холлофайбер СОФТ

№ Образца	Состав образца, % масс.	M_s , г/м ²	R_p , даН, длина / ширина	Теплопроводность, Вт/(м·К) / $R_{сум.}$, м ² ·К/Вт	Гигроскопичность, %
1	Холлофайбер СОФТ исх.	100	9,5/4,5	0,041/0,204	5,8
2	ОЗНУ, 20КWB	120	9,1/4,4	0,040/0,210	5,3
3	ОЗНУ, 17PCE	117	8,9/4,1	0,038/0,219	5,2
4	ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1)	125	8,7/4,0	0,037/0,227	5,0
5	2 слоя, ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1)	250	-	0,034/0,494	-

Примечания: M_s – поверхностная плотность, R_p – разрывная нагрузка. $R_{сум.}$ – суммарное тепловое сопротивление Коэффициент вариации показателей свойств составил 4,5-7,3%

Прочность при разрыве, суммарное тепловое сопротивление и гигроскопичность модифицированных утеплителей незначительно отличается от показателей исходного немодифицированного образца. Огнезащищенный нетканый утеплитель характеризуется высокой упругостью, деформации через 20 мин полностью обратимы. Толщина ОЗНУ при давлении 0,2 кПа составляет: в один слой – 8,4 мм, в 2 слоя – 16,8 мм. Увеличение числа слоев до двух, значительно повышает теплозащитные свойства.

Несминаемость – 90/95% (ширина/длина). ОЗНУ обладает хорошими теплозащитными свойствами, суммарное тепловое сопротивление полотна в два слоя составляет 0,494 м²·°С/Вт.

Таким образом, разработанные огнезащищенные объемные нетканые утеплители характеризуются высоким кислородным индексом 28,5-33,5 %об.,

время остаточного горения и плавления 0 секунд, по физико-механическим свойствам и показателям огнестойкости отвечают требованиям стандартов ГОСТ 12.4.250-2013 и ГОСТ 11209-2014 и оцениваются как «огнестойкие» материалы и могут быть рекомендованы для производства утепленной спецодежды сварщиков.

Небольшая поверхностная плотность и жесткость утеплителя обеспечат высокую работоспособность и хорошее самочувствие сварщика. Использование огнезащитного утеплителя позволит повысить надежность спецодежды и безопасность пользователя.

5.2 Разработка и исследование структуры и свойств огнезащитных швейных ниток для спецодежды

Ассортимент швейных ниток для изделий специального назначения весьма разнообразен и постоянно развивается. Известен, и широко применяется для различных специальных изделий, следующий ассортимент швейных ниток:

- корд-СВМ – арамидные нитки, на 100% состоящие из нитей СВМ;
- корд-русарм – арамидные нитки, из 100% нитей русар или армос;
- корд-ПП – нитки, из 100% полипропиленовых нитей;
- корд-Л – нитки, из 100% полиэфирных (лавсановых) нитей;
- корд-ПА – из 100% полиамидных (капроновых) нитей;
- арми-арами – двухкомпонентные армированные из арамида;
- арми-СВМ-Л – армированные СВМ-полиэфирные нитки, сердечник которых состоит из нитей СВМ, а оплетка – из полиэфирного штапеля;
- арми-русарм-Л – армированные нитки, сердечник которых состоит из нитей русар или армос, а оплетка – из полиэфирного штапеля;
- тварш – условное обозначение ассортимента ниток, на 100% состоящих из штапельного арамидного волокна.

Однако арамидные нитки слишком дорогие для изготовления спецодежды сварщика, поэтому для производства огнезащитной спецодежды сварщиков и металлургов ГОСТ 29112-91 [95] рекомендует использовать нитки

неогнезащищенные хлопчатобумажные специального назначения или армированные, стойкие к механическим нагрузкам. Для настрочных и накладных швов рекомендуют стойкие к повышенным температурам армированные фениловые и терлоновые швейные нитки.

Как показал анализ данных топографии износа спецодежды сварщика, эксплуатируемой в течение 6 и 12 месяцев (рисунок 5.1), экономия за счет применения неогнезащищенных ниток не обеспечивает качество на гарантированный срок эксплуатации изделий, так как уже через 6 месяцев эксплуатации ниточные соединения разрушаются под действием расплава металла и раскаленной окалины. Поэтому цель данного исследования – придание огнезащитных свойств ниткам и повышение надежности ниточного соединения деталей спецодежды.

В работе модифицировали армированные швейные нитки линейной плотности 21,7 текс × 2 (условное обозначение 44ЛХ) и 21,7 текс × 3 (65ЛХ) с полиэфирным сердечником и хлопчатобумажной оплеткой, и хлопчатобумажные (Х/б) «Специальные» №30 (11текс × 3 × 2) 68,6 текс, обозначение №30 в 6 сложений из 100% хлопковых волокон.

Швейные нитки должны отвечать технологическим и эксплуатационным требованиям ГОСТ 29112-91 и ГОСТ Р 53019-2008 [95, 98] и характеризоваться высокими показателями прочности при растяжении; иметь определенные значения удлинения и растяжимости, совпадающие с растяжимостью соединяемых материалов; быть равномерными по прочности и удлинению; уравновешенными по крутке, при воздействии влаги иметь такую же величину усадки, как и соединяемые материалы, обладать достаточной теплостойкостью.

Армированные швейные нитки должны характеризоваться абсолютной разрывной нагрузкой – не менее 1874 сН, относительной – не менее 40 сН/текс, коэффициент вариации по разрывной нагрузке должен быть не более 7,5%, удлинение при разрыве не более 22%, стойкость к истиранию не менее 220 циклов.

Швейные нитки модифицировали фосфоразотсодержащими замедлителями горения (ЗГ) производства Германии: афламмитом КWB (KWB), фламментином APF (APF) и флоримп кверде (FKV) методом пропитки плюсованием. Модификацию осуществляли в присутствии катализатора – 70-75% фосфорной кислоты, сшивающий агент Квекодур DM 70 на основе меламиноформальдегидной смолы. В качестве мягчителя, для придания мягкого грифа и снижения жесткости ниток, использовали 3% раствор октамона. Исследование влияния модификации на физико-механические и эксплуатационные свойства ниток позволило установить, что модификация на 3-8% снижает разрывную нагрузку ниток (рисунок 5.2).

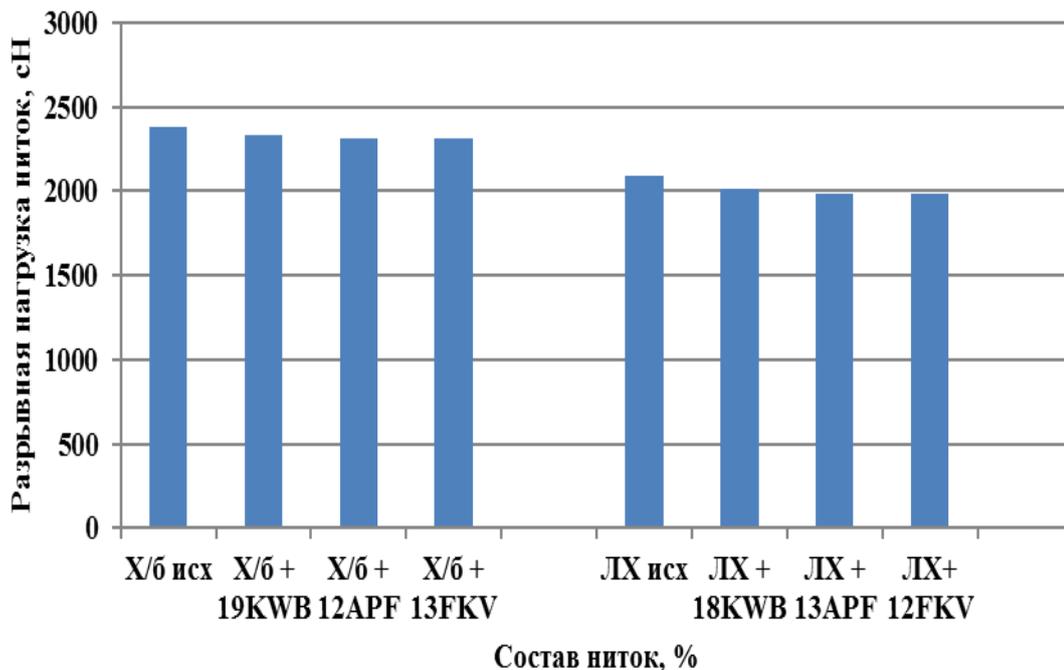


Рисунок 5.2 – Влияние модификации на прочность швейных ниток

Незначительно на 5-10% повышается жесткость ниток при кручении, однако она не превышает нормативные значения (таблица 5.3). Равновесность и внешний вид швейных ниток не отличается от исходных образцов ниток.

Таким образом, модифицированные нитки, по показателям свойств отвечают требованиям, предъявляемым к ниткам для огнезащитной спецодежды.

Таблица 5.3 – Показатели физико-механических свойств огнезащитных ниток

Состав ниток, % масс	Относительная разрывная нагрузка, сН/текс	Равновес- ность ниток, виток/м	Жесткость при кручении, усл. ед.	Линейная плотность, текс
Х/б №30 исходная	34,7	5	145	68,6
Х/б, 19 KWB	33,5	6	152	69,9
Х/б ,12 APF	33,4	5	160	69,2
Х/б, 13 FKV	33,3	5	149	69,4
44ЛХ исходная	46,4	6	161	45,0
ЛХ, 18 KWB	43,2	6	168	46,5
ЛХ, 13 APF	43,17	5	169	46,0
ЛХ, 12 FKV	43,3	5	163	45,8
Норматив к ниткам ЛХ	Не менее 40	Не более 6	Не более 170	-
Норматив к ниткам ХБ №30 в 6 сложений	Не менее 29	Не более 6	140-170	-

Примечание: коэффициент вариации показателей свойств не превышает 6%

Качество ниточного соединения, также обеспечивается рациональными технологическими параметрами выполнения строчек. Так, например, частота стежка влияет на прочность швейных ниток: чем больше частота строчки, тем больше потеря прочности нитки, так как при этом возрастает количество возвратных движений элементарного участка нити через иглу и ткань. Увеличение натяжения нитки от 0,2 до 0,5 даН снижает прочность шва на 7–10%.

Определение показателей качества ниточного соединения образцов огнезащитной ткани Гефест 450 FR из 100% хлопка, поверхностной плотности 450 г/м², сатинового (сатин 4/1) переплетения, образованного модифицированными нитками показало, что прочность швов зависит не только от прочности и огнестойкости ниток, но и от направления приложения нагрузки, длины стежка и конструкции швов (таблица 5.4).

Наибольшей прочностью характеризуются швы с длиной стежка 2,5-3,5 мм. При одинаковой длине стежка, шов выдерживает большие нагрузки, если усилие прикладывается вдоль линии шва, при этом швы с модифицированными нитками обладают высокой прочностью: 61,6 даН – стачной, 66,7 даН – настрочной и 71,6 даН – шов в замок.

Таблица 5.4 – Характеристика свойств, определяющих надежность ниточного соединения деталей огнезащитной спецодежды

Характеристики ниточного соединения деталей спецодежды	Показатели свойств					
	X/б, 19KWB	X/б, 12APF	X/б, 13FKV	ЛХ, 18KWB	ЛХ, 13APF	ЛХ, 12FKV
Нагрузка при разрыве ниток, сН	2336	2309	2312	2009	1986	1985
Относительное разрывное удлинение ниток, %	10,3	9,9	10,4	20,6	20,3	21,7
Стойкость к прожиганию, изменение прочности шва после воздействия пламени 30 с, %	6,5	6,3	5,2	7,1	6,6	5,7
Кислородный индекс, %об	31,5	29,5	30,0	31,0	29,0	29,5
Разрывная нагрузка, даН, шва:						
стачного	61,6	62,1	65,6	67,4	66,3	73,5
настрочного	67,9	66,7	71,4	79,3	78,9	82,4
в замок	72,4	71,6	77,6	88,5	89,7	92,3
Длина стежка, мм	2,5-3,5	2,5-3,5	2,5-3,5	2,5-3,5	2,5-3,5	2,5-3,5
Натяжение ниток, сН	250	250	250	250	250	250

Примечания: коэффициент вариации по разрывной нагрузке 4,1-4,7%; разрывному удлинению 4,9-5,3%. Норматив разрывная нагрузка шва – не менее 250 Н.

Чем больше длина стежка, тем удлинение шва выше. При приложении нагрузки вдоль шва – его удлинение составляет 20-23% для X/б ниток и 38-42% для ЛХ, что в два раза выше, чем при приложении нагрузки перпендикулярно

шву. При выбранной постоянной длине стежка 3 мм, жесткость стачного шва ткани Гефест 450 FR образованного исходной х/б ниткой равна $23869 \text{ мкН}\cdot\text{см}^2$, модифицированной KWB – $24006 \text{ мкН}\cdot\text{см}^2$, APF – $23954 \text{ мкН}\cdot\text{см}^2$ и FKV – $23890 \text{ мкН}\cdot\text{см}^2$. Отмечено, что жесткость стачного шва в 3 раза меньше, чем настрочного и в замок. Модификация замедлителями горения не оказывает существенного влияния на жесткость швов.

Разрывная нагрузка шва в замок на 25-60% и настрочного на 15-46% выше, чем стачного. Относительное удлинение с увеличением числа строчек уменьшается на 3,5-5,5%. Сравнивая значения прочности ткани – 75-84 даН и швов отмечаем, что значения разрывной нагрузки швов и тканей отличаются незначительно, следовательно, можно утверждать, что швы будут надежны в процессе эксплуатации изделий и соответствуют требованиям стандарта [95].

Исследование устойчивости швов к действию пламени (ГОСТ 15898-70 и ГОСТ 12.4.250-2013) показало, что при приложении нагрузки вдоль стачного шва, образованного исходными неогнезащищенными нитками, его прочность после воздействия открытого пламени в течение 30 с. снижается на 77% для ниток Х/б №30 в 6 сложений, и на 89% – для ниток 44ЛХ. Огнезащищенные нитки сохраняют прочность шва под действием огня в течение 30 с., снижение прочности не превышает 8,5%, стандартом допускается снижение прочности до 20%, остаточное тление и горение равно 0 с. Высокие значения кислородного индекса 29,0-31,5 %об., устойчивость к прожиганию от источника зажигания до 35 кВт/м^2 и устойчивость к открытому пламени, позволяют отнести огнезащищенные нитки в категорию огнестойких.

Таким образом, огнезащищенные швейные нитки повышают надежность ниточного соединения деталей одежды. Швы обладают не только прочностью, но и устойчивостью к действию отрицательных производственных факторов. Устойчивость огнезащитного эффекта к многократным стиркам свидетельствует о надежной фиксации замедлителя горения в структуре ниток.

Расчет себестоимости огнезащищенных ниток показал, что по сравнению с неогнезащищенными нитками цена единицы продукции с учетом затрат на

модификацию и замедлитель горения возрастает в среднем на 60-90%, однако, в 2,0-2,5 раза дешевле ниток марки 40/3FR из мета-арамидного волокна номекс (таблица 5.5). Модифицированные нитки при стачивании затруднений не вызывают. Следовательно, огнезащитная модификация швейных ниток не только повышает надежность спецодежды в процессе эксплуатации, но и экономически выгодна.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что модификация не оказывает значительного отрицательного влияния на прочностные свойства, жесткость при кручении, равновесность и внешний вид хлопчатобумажных и армированных хлопколавсановых ниток.

Таблица 5.5 – Сравнительная характеристика свойств швейных ниток

Обозначение и состав ниток	Длина нити в паковке, м	Цена 1 паковки, руб.
44ЛХ	2500	270
Х/Б №30 в 6 сложений ГОСТ 6309-93	1000	140
40/3FR, мета-арамидное волокно	4000	2019,60
Х/б, 19 КWB	1000	221,5
Х/б, 12 APF	1000	219,7
Х/б, 13 FKV	1000	208,3
ЛХ, 18 КWB	2500	396,0
ЛХ, 13 APF	2500	380,5
ЛХ, 12 FKV	2500	375,5

Огнезащищенные нитки под действием огня в течение 30 с. снижают прочность шва не более 8,5%, остаточное тление и горение равно 0 с., что обеспечит высокую надежность ниточных соединений деталей спецодежды к воздействию наиболее опасных производственных факторов сварщиков и металлургов. Определено, что огнезащищенные нитки по всем показателям отвечают нормативным требованиям и обеспечивают высокую надежность

ниточных соединений деталей спецодежды к воздействию наиболее опасных производственных факторов.

5.3 Разработка и исследование структуры и свойств пакетов материалов огнезащитной спецодежды

Спецодежду по уровню защитных свойств, в зависимости от условий эксплуатации – устойчивости к воздействию производственных факторов, подразделяют на три класса защиты (ГОСТ 12.4.250-2013):

1-й – спецодежда, предназначенная для эксплуатации на расстоянии до источника брызг металла, окалины не менее 2 м, в том числе: при обслуживании автоматических сварочных линий, аппаратов (устройств), при работах, связанных с механическим резанием металла;

2-й – спецодежда, предназначенная для выполнения операций ручной сварки, при которых расстояние от работающего до источника брызг металла, металлической окалины порядка 50 см, в том числе в монтажных и полевых условиях при работах в цехах;

3-й – спецодежда, предназначенная для выполнения операций ручной сварки – на расстоянии от работающего до источника брызг металла, окалины порядка 50 см, в помещениях, ограниченных по объему, в том числе металлических, например, цистерны, трубопроводы, и подобных условиях работы.

Теплозащитные свойства спецодежды характеризуют показатели суммарного теплового сопротивления и воздухопроницаемость пакета материалов и должны отвечать требованиям с учетом класса защиты, представленным в таблице 5.6.

Требования к материалам верха, утеплителя, подкладочной ткани и швам были рассмотрены ранее. Воздухопроницаемость верхнего слоя пакета материалов одежды должна быть 10-40 дм³/м²с. Для материалов, предназначенных для защиты от теплового излучения, после облучения

плотностью $(5,6 \pm 0,35)$ кВт/м² в течение 80 мин снижение разрывной нагрузки должно быть не более 10%. Температура обратной стороны материала при заданном облучении в течение 10 мин не должна превышать 40°C.

Таблица 5.6 – Требования к показателям теплозащитных характеристик пакета материалов

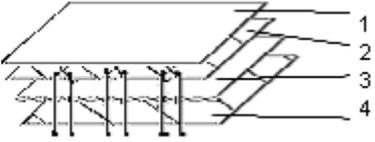
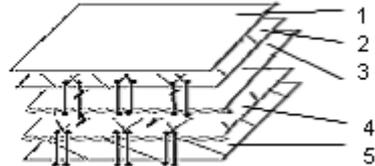
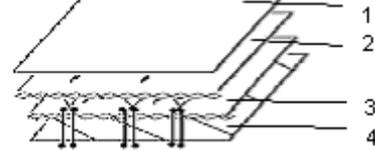
Класс защиты спецодежды	Суммарное тепловое сопротивление пакета материалов одежды в условиях естественной конвекции, м ² ·°C/Вт, не менее	
	плечевое изделие	поясное изделие
4	0,77	0,69
3	0,83	0,80
2	0,64	0,57
1	0,51	0,50

Для формирования пакетов спецодежды сварщика предложили использовать разработанные огнезащищенные материалы: ОЗНУ 25(KWB:PCF/1:1) поверхностной плотности 125 г/м². Для тканей верха – огнезащищенные афламмитом KWB полушерстяное сукно арт.4432, содержащее 50% полиэфирных волокон (ПЭ) и 50% шерсти (Ш) поверхностной плотности 477 г/м², и ткань молескин С26-ЮД сатинового переплетения из 100% хлопка (Хл), поверхностной плотности 347 г/м².

В качестве подкладочной ткани использовали огнезащищенную афламмитом KWB хлопколавсановую (50:50%) ткань арт. 62257. В качестве промежуточной прокладки использовали огнезащищенную афламмитом KWB лавсановую ткань ОЗТ арт. 52366 (ПЭ+17 KWB).

Для обеспечения требуемых показателей качества утепленной спецодежды исследовали влияния состава пакета одежды и его толщины на теплозащитные свойства (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Структура и свойства пакетов огнезащитной спецодежды

№ пакета	Состав пакета	Толщина, пакета мм, под давлением 196 Па	Теплопровод- ность, Вт/м·К	Суммарное тепловое сопротивление, м ² ·К/Вт	Воздухопроница емость, дм ³ /м ² ·с
1.	 <p>1 – ОЗТ Сукно арт.4432, 24 (КWB:PCE/1:1) 2 – ОЗТ арт. 52366 (ПЭ, 17КWB:PCE/1:1) 3 – ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1) 4 – ткань подкладочная арт. 62257 (50ПЭ:50Хл), 24 (КWB:PCE/1:1)</p>	13,5	0,027	0,501	11,1
2.	 <p>1 – ОЗТ Сукно арт.4432, 24 (КWB:PCE/1:1) 2 – ОЗТ арт. 52366 (ПЭ, 17 КWB:PCE/1:1) 3 – ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1) 4 – ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1) 5 – ткань подкладочная арт. 62257 (50ПЭ+50Хл), 24 (КWB:PCE/1:1)</p>	21,6	0,030	0,718	4,2
3.	 <p>1 – ОЗТ Сукно арт.4432, 24 (КWB:PCE/1:1) 2 – ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1) 3 – ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1) 4 – ткань подкладочная арт. 62257 (50ПЭ+50Хл), 24 (КWB:PCE/1:1)</p>	21,9	0,031	0,706	7,0

Установлено, что теплозащитные свойства пакета материалов не зависят от модификации фосфорсодержащими замедлителями горения, а определяются исключительно структурой и свойствами полотен, составляющих пакет одежды. Увеличение количества слоев ОЗНУ до двух значительно повышает теплозащитные свойства пакета спецодежды, образцы № 2 и № 3. Воздухопроницаемость пакетов низкая и соответствует нормативным требованиям утепленной спецодежды.

Невысокая жесткость и масса материалов (таблица 5.8), обеспечат большую устойчивость к образованию заломов и складок в местах сгибов, относительно гладкая поверхность (коэффициент тангенциального сопротивления ОЗТ 1,75-1,8) – быстрое удаление расплава металла с поверхности одежды, а высокая степень огнезащиты ткани верха и утеплителя – надежную защиту при эксплуатации спецодежды.

Таблица 5.8 – Показатели свойств материалов пакетов спецодежды

Состав образца, % масс.	КИ, % об	M _s , г/м ²	Жесткость при изгибе, мкН·см ²	Р _p , даН	Исти- рание, циклы
			основа/уток	осн./уток	
Сукно арт.4432 (50Ш,50Лс), 24 (КWB:PCE/1:1)	28,5	596	15496/15268	83,4/89,1	24779
Молескин С26-ЮД ХБ, 26 (КWB:PCE/1:1)	36,4	416	12597/12515	93,5/86,3	14598
Подкладочная арт. 62257 (50ПЭ,50Хл), 24(КWB:PCE/1:1)	38,8	152	3514/1709	49,7/52,9	2600
Прокладочная ОЗТ арт. 52366 ПЭ, 17 (КWB:PCE/1:1)	27,7	194	5595/3225	72,5/51,5	3590
ОЗНУ, 25 (КWB:PCE/1:1)	33,5	125	8844/7109	8,7/4,0	-

Примечание: коэффициент вариации показателей свойств не превышает 4,6%

Использование ОЗТ арт. 52366 в качестве слоя для простёгивания ОЗНУ позволит избежать проблемы, его миграции на лицевую сторону одежды, однако, в целях экономии можно использовать пакет № 3. Предлагаемые пакеты материалов обладают меньшей массой, за счет применения ОЗНУ поверхностной плотности 100-120 г/м², что в 3-4 раза меньше ватинов, и не будет вызывать утомляемость человека при эксплуатации спецодежды.

Толщина ОЗНУ при давлении 0,2 кПа составляет: в один слой – 8,4 мм, в 2 слоя – 16,8 мм. Увеличение числа слоев до двух, значительно повышает теплозащитные свойства, суммарное тепловое сопротивление – 0,718-0,727 м²·К/Вт.

Таким образом, в результате исследований:

- установлено влияние модификации фосфоразотсодержащими замедлителями горения на физико-механические и эксплуатационные свойства разработанных огнезащитных текстильных материалов;
- разработаны огнезащитные текстильные материалы, которые отвечают требованиям стандартов и могут быть рекомендованы в качестве основной ткани и утепляющего материала в производстве спецодежды сварщика;
- разработана структура пакетов утепленной спецодежды из огнезащитных материалов. Установлена взаимосвязь теплозащитных свойств от состава и способа расположения слоев в пакете одежды. Предлагаемое изделие обладает меньшей массой и жесткостью, высокими тепло- и огнезащитными свойствами и комфортностью пододежного пространства.

Выводы по главе 5

1. Разработаны огнезащитные хлопколавсановые текстильные материалы с кислородным индексом 38,5-42,5 %об., продолжительностью остаточного тления и горения 0 с., и высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, которые отвечают требованиям стандартов и могут быть

рекомендованы в качестве основной ткани и утепляющего материала в производстве спецодежды сварщика.

2. Разработаны огнезащищенные объемные нетканые утеплители, которые характеризуются высоким кислородным индексом 28,5-33,5 %об., время остаточного горения и плавления 0 секунд, по физико-механическим свойствам и показателям огнестойкости отвечают требованиям стандартов и оцениваются как «огнестойкие» материалы и могут быть рекомендованы для производства утепленной спецодежды сварщиков. Небольшая поверхностная плотность и жесткость утеплителя обеспечат высокую работоспособность и хорошее самочувствие сварщика. Использование огнезащищенного утеплителя позволит повысить надежность спецодежды и безопасность пользователя.

3. Разработаны огнезащищенные швейные нитки, которые повышают надежность ниточного соединения деталей одежды. Швы обладают не только прочностью, но и устойчивостью к действию отрицательных производственных факторов, при этом они в 2,0-2,5 раза дешевле ниток марки 40/3FR из метарамидного волокна. Модифицированные нитки при стачивании затруднений не вызывают.

4. Разработана структура пакетов утепленной спецодежды из огнезащищенных материалов. Установлена взаимосвязь теплозащитных свойств от состава и способа расположения слоев в пакете одежды.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые разработан и научно обоснован инновационный метод огнезащиты обработкой 10% раствором афламмита КWB тканей, предварительно обработанных ВЧЕ плазмой пониженного давления в течение 180 с, который обеспечивает увеличение сорбционной способности и диффузии замедлителя горения в объем волокна, равномерное его распределение и химическое взаимодействие с волокнообразующим полимером. Кислородный индекс огнезащищенных тканей составляет 31-42 %об., время остаточного горения и тления равно нулю, длина обугленного участка пробы не превышает 5 см, что позволяют отнести эти ткани в категорию огнестойких материалов.

2. Впервые разработан состав огнезащитной системы замедлителей горения, афламмита КWB и giso-flam PCE, взятых в соотношении 1:1, который обеспечивает снижение горючести текстильных полотен из целлюлозных и полиэфирных волокон и их смеси: кислородный индекс тканей составляет 36-39,5 %об, время остаточного горения и тления равно нулю, длина обугленного участка пробы не превышает 3 см. Эти данные позволяют отнести модифицированные ткани, в категорию огнестойких материалов.

3. Доказан синергизм взаимного влияния смеси хлопковых и лавсановых волокон, огнезащищенных системой замедлителей горения (КWB : PCE=1:1), на процесс пиролиза, горения и показатели огнестойкости модифицированных текстильных материалов, который подтверждается превышением фактических над расчетными значениями показателей: кислородного индекса на 7-8%, карбонизованного остатка на 33-35%.

4. Получена математическая модель, которая позволила определить оптимальные параметры огнезащиты афламмитом КWB: концентрация афламмита КWB – 20%; температура раствора – $95 \pm 5^\circ\text{C}$; продолжительность модификации 340 ± 5 с, которые подтверждены экспериментально. Введение катализатора – 1% фосфорной кислоты и сшивающего агента – 10% квекадура DM 70, термообработка при 150°C в течение 120 с и оптимальные параметры

модификации, позволяет получать огнезащитные ткани с кислородным индексом 28-32,5%об. Математическая модель позволяет управлять процессом модификации и получать хлопчатобумажные ткани с разной степенью огнезащиты с учетом требований и назначения изделий.

5. Установлен механизм химического взаимодействия афламмита КWB замещением гидроксильных групп целлюлозы, что обеспечивает текстильным материалам устойчивый к многократным стиркам огнезащитный эффект.

6. Доказано ингибирующее влияние замедлителей горения афламмита КWB и guso-flam PCE на процесс термического разложения огнезащитных текстильных материалов, что приводит к увеличению выхода негорючих продуктов H_2O и CO_2 и карбонизованного остатка, уменьшению тепловыделений, и возрастанию кислородного индекса до 36-39,5% об.

7. Разработаны огнезащитные ткани из хлопковых, полиэфирных и шерстяных волокон и их смеси, которые характеризуются высокими показателями физико-механических, эксплуатационных и огнезащитных свойств (КИ 28,5-42,5%об., время остаточного тления и горения 0 с), отвечают требованиям стандартов и могут быть рекомендованы для спецодежды сварщика и других изделий.

8. Разработаны огнезащитные объемные нетканые утеплители. Материалы характеризуются высоким кислородным индексом 28,5-33,5%об., продолжительность остаточного горения и плавления 0 с, по физико-механическим свойствам и показателям огнестойкости отвечают требованиям стандартов и оцениваются как «огнестойкие» материалы и могут быть рекомендованы для производства утепленной спецодежды сварщиков. Использование огнезащитного утеплителя позволит повысить надежность спецодежды.

9. Разработаны огнезащищенные швейные нитки, которые повышают надежность ниточного соединения деталей спецодежды. Швы обладают не только прочностью, но и устойчивостью к действию отрицательных производственных факторов, при этом они в 2,0-2,5 раза дешевле ниток марки 40/3FR из мета-

арамидного волокна. Модифицированные нитки при стачивании затруднений не вызывают.

10. Разработана структура пакетов утепленной спецодежды из огнезащитных материалов. Установлена взаимосвязь теплозащитных свойств от состава и расположения слоев в пакете одежды. Разработанные пакеты материалов характеризуются меньшей массой и жесткостью, и обеспечивают высокие тепло- и огнезащитные свойства изделий.

11. Разработаны иерархическая и фасетная классификации. Заложенные классификационные признаки в полной мере отражают технологию производства, структуру, назначение и ассортимент огнезащитных текстильных материалов. Фасетная классификация позволит использовать информационные технологии для обработки и хранения информации об ОТМ, что облегчит и ускорит процесс конфекционирования материалов в пакет изделий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПВМ – полимерный волокнистый материал
- ТМ – текстильный материал
- ПАН – полиакрилонитрильное волокно, нитрон
- ОТМ – огнезащитные текстильные материалы
- БОП – боевая одежда пожарного
- ОЗТ – огнезащитная ткань
- ОНУ – объемный нетканый утеплитель
- арт. – артикул
- ТР ТС – технический регламент таможенного союза
- НПБ – нормы пожарной безопасности
- ССБТ – система стандартов безопасности труда
- ТУ – технические условия
- Ш – шерсть
- ПЭ (ПЭф) – полиэфир
- Хл – хлопок
- ХБ (х/б) – хлопчатобумажный
- ЛХ – армированные
- ИКС – инфракрасная спектроскопия
- ТГ – термогравиметрия
- ТГА (TGA) – термогравиметрический анализ
- ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
- ДТА (DTA) – дифференциально-термический анализ
- ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия
- СПГХ – ступенчатая пиролитическая газовая хроматография
- ВЧ – высокочастотный
- ВЧЕ – высокочастотный емкостной
- УФ – ультрафиолетовое
- ПАК – полиакриловая кислота

ПВС – поливиниловый спирт

ЗГ – замедлитель горения

КИ – кислородный индекс

%об. – процент объема

M_s – поверхностная плотность

P_r – разрывная нагрузка

R_l – разрывное удлинение

V_p – скорость распространения пламени

СПИСОК ТЕРМИНОВ

Огнезащитные материалы – это текстильные материалы, которые по показателям горючести отвечают требованиям стандартов, относятся в категорию огнестойких и могут быть рекомендованы для изготовления огнезащитной спецодежды.

Огнезащищенные (модифицированные) материалы – это текстильные полотна, обработанные замедлителями горения (антипирюющими составами), однако их степень огнезащиты не установлена и находится на стадии изучения.

Замедлители горения (антипирены) – это вещества, эффективно снижающие горючесть текстильных и других полимерных материалов.

Кислородный индекс – это показатель воспламеняемости текстильных материалов, который показывает содержание кислорода в кислородно-азотной смеси при котором образец материала воспламеняется, и поддерживает горение в течение 3 минут, или прогорает на 5 см поверхности образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малых, А.Р. Ассортимент современных огнестойких текстильных материалов [Текст] // «Концепт» [Электронный ресурс]. - Научно-методический электронный журнал. – 2016. – Т. 3, – С. 116-120. – Режим доступа: <http://e-koncept.ru/2016/56035.htm>.
2. Самохвалов Е. Вопросы огнезащиты текстильных материалов / Е. Самохвалов // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – № 4(52). – С. 28-31.
3. Асеева Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1981. – 280 с.
4. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М. : Химия, 1980. – 274 с.
5. Копылов В. В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В. В. Копылов, С. Н. Новиков, Л. А. Оксентьевич; Под ред. А. Н. Праведникова. – М. : Химия, 1986. – 224 с.
6. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г. Е. Заикова. – СПб. : Научные основы и технологии, 2008. – 422 с. – ISBN 978-5-91703-002-9.
7. Beyler C. L. Thermal Decomposition of Polymers / C. L. Beyler, M. M. Hirschler // Chapter in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. – Third edition. – Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association, 2002. – P. 1-110-1-131.
8. Fire Retardancy of Polymeric Materials / Ed. by C. A. Wilkie, A. V. Morgan. – 2 nd. Ed. – New York : CRC Press, 2010. – 853 p. – ISBN 978-1-4200-8399-6.
9. Булгаков В. К. Моделирование горения полимерных материалов / В. К. Булгаков, В. И. Кодолов, А. М. Липатов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
10. Fire Retardant Materials / Ed. by A. R. Horrocks, D. Price. – New York : CRC Press, 2001. – 436 p. – ISBN 0-8493-3883-2.
11. Van Krevelen D. W. Flammability and Flame Retardance of Organic High Polymers / D. W. Van Krevelen // Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers. – Warszawa : Polish Scientific Publishers, 1977. – P. 119-139.

12. Щеглов, П. П. Пожароопасность полимерных материалов / П. П. Щеглов, В. Л. Иванников – М.: Стройиздат. 1992. – 110 с.
13. Перепелкин К.Е. Характеристики горючести волокнообразующих полимеров, волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна – 2009. – №3. – С.25-33.
14. Панова Л. Г. Физико-химические процессы при пиролизе и горении огнезащищенных полиакрилонитрильных и вискозных волокон / Л.Г. Панова, С.Е. Артеменко, В.И. Бесшапошникова // Химические волокна – 2003, – №6, – С.56-59.
15. Перепелкин К.Е. Термическая деструкция ароматических термостойких нитей в среде воздуха и азота / К.Е. Перепелкин, О.Б. Маланьина, М.О. Басок, Р.А. Макарова, З.Г. Оприц // Химические волокна – 2003, – №5, – С.36-38.
16. Зубкова Н. С. Регулирование процессов термолиза и горения термопластичных волокнообразующих полимеров и создание материалов с пониженной горючестью [Текст] : дис. ... док-ра хим. наук : 02.00.06. – Москва, 1998. – 396 с.
17. Зубкова Н. С. Токсичность продуктов горения и дымообразующая способность декоративно-отделочных тканей / Н. С. Зубкова, И. М.Карелина, А.А. Зайцев, А.А. Меркулов, Н.И. Константинова // Химические волокна – 2007. – №7. – С.34-36.
18. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин //Соровский обозревательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57-63.
19. Перепелкин, К.Е. Теория экстремальных механических и термических свойств волокон и игольчатых кристаллов. Сравнение с экспериментальными данными / К. Е. Перепелкин // Химические волокна – 2004. – №4. – С.3-11.
20. Шафран, Л. М. Сравнительные санитарно-гигиенические исследования газообразных продуктов термоокислительной деструкции и пиролиза полимерных материалов / Л. М. Шафран, Л. В. Басалаева, М. Р. Копа // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2009. – № 4(18). – С. 124-131.

21. Лаврентьева Е. П. Разработка научных основ и технологий производства текстильных материалов новых структур для специальной одежды и средств индивидуальной защиты / [Текст] : дис. ... док-ра техн. наук : 05.19.02. – Москва, 2016. – 413 с.

22. Бесшапошникова, В. И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокон / В. И. Бесшапошникова // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т48(2). – С. 67-70.

23. Конкин, А.А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А.А. Конкин, Г.И. Кудрявцев Г.И., Щетинин А.Н. / Под ред. А.А. Конкина. – М.: Химия, 1978, – 424с.

24. Лысенко А. А. Влияние неорганических и кремнийорганических добавок на пиролиз гидратцеллюлозных материалов / А. А. Лысенко, И. А. Пискунова, О. В. Асташкина // Химические волокна– 2003. – №3. –С.15-18.

25. Бесшапошникова В.И. Модификация синтетических материалов с целью снижения горючести / В.И. Бесшапошникова, Т.В. Куликова, Т.Г. Никитина, О.А. Гришина, Л.Г. Панова // Химические волокна. – 2006. – №1. – С.35-37.

26. Кодолов, В. И. Принцип создания огнезащитных материалов, содержащих наноструктуры / В.И. Кодолов, А.М. Липанов, С. Г. Шуклин // Химические волокна– 2003. – №4. –С.15-20.

27. Fenimore C.P., Martin F.J. Flame retardants : trends and new developments, Reinforced plastics, 2011. – vol. 45, № 10. – p. 42-46.

28. Бычкова Е.В. Научные и технологические основы модификации с целью снижения горючести целлюлозосодержащих полимерных материалов и полиакрилонитрильных волокон / [Текст] : дис. ... док-ра техн. наук : 05.19.06. – Саратов, 2015. – 353 с.

29. Бесшапошникова В.И. Развитие научных основ и разработка методов придания огнезащитных свойств материалам и изделиям легкой промышленности : Дис. ... док. техн. наук: 05.19.01. – Москва, 2006. – 342 с.

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

31. Самохвалов, Е. Вопросы огнезащиты текстильных материалов / Е. Самохвалов // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – № 5(53). – С. 80-84.

32. Копьев, М. А. Огнезащитные текстильные материалы. Часть I. Снижение пожароопасности текстильных материалов / М. А. Копьев // Текстильная промышленность. – 2005. – № 1-2. – С. 20-26.

33. Леонова, Д. И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов (обзор литературы) / Д. И. Леонова // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2008. – № 3(13). – С. 117-128.

34. Стрекалова, Ю. В. Целлюлозные материалы пониженной пожарной опасности / Ю. В. Стрекалова, Н.С. Зубкова, Н. И. Константинова, Ю. К. Нагановский // Химические волокна – 2003. – №4. – С.26-28.

35. Киселева, О. В. Получение полиэфирных декоративно-обивочных материалов пониженной горючести / О. В. Киселева, Н. С. Зубкова, Н. М. Левакова, Н. М. Горынина // Химические волокна – 2006. – №5. – С.50-53.

36. Огнезащитный состав Тезагран-У [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.apotex.ru/tezagran-u>.

37. Способы и средства огнезащиты текстильных материалов [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://pandia.ru/text/77/192/20300.php>.

38. Способы и средства огнезащитной обработки тканей [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://proffidom.ru/103-ognezashitnaya-obrabotka-tkaney.html>.

39. Болодьян Г. И. Комплексный подход к созданию пожаробезопасных текстильных материалов и изделий : Дис. ... канд. техн. наук : 05.26.03 : Москва, 2003. – 177 с.

40. Середина, М.А. Особенности огнезащиты и горения многокомпонентных волокнистых систем / М.А. Середина, М.А. Тюганова, Л.С. Гальбрайх // Хим. волокна. – 2001. №6. – С. 21-24.
41. Барботько, С. Л. Пути обеспечения пожарной безопасности авиационных материалов / С. Л. Барботько // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2010. – №1. – Т. LIV. – С.121-127.
42. Бесшапошникова, В.И. Огнезащитная модификация синтетических волокнистых материалов / Бесшапошникова, Т.В. Куликова, О.А. Гришина, Т.Г. Никитина, С.Е. Артеменко, Л.Г. Панова // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности – 2006. – №1(288). – С. 144-147.
43. Полимеры и полимерные материалы : синтез, строение, структура, свойства / под ред. проф. Л. С. Гальбрайха. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2005. – 332 с.
44. Бесшапошникова, В.И. Влияние модификации полиакрилонитрильного волокна на его термические превращения / В.И. Бесшапошникова, С.Е. Артёменко, А.П. Посполита; Технолог. ин-т Сарат. гос. техн. ун-та. – Энгельс, 1997. – 6с. – Деп. в ВИНТИ 26. 03. 97, №962 – В97 // Деп. науч. работ, 1997г., №5 (305), Б.О.289, с.27.
45. Panova L.G. Physicochemical Processes in Pyrolysis and Combustion of Fireproof Polyacrylonitrile and Viscose Fibers / Panova L.G., S.E. Artemenko, V.I. Besshaposnikova // Translation of Khimicheskoe Volokna. 2003.-vol.35, №6. – S.479-482.
46. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / под ред. А. А. Конкина. – М. : Химия, 1978. – 424 с.
47. Смотрина, Т. В. Изменение химической и надмолекулярной структуры целлюлозы в процессе термической деструкции / Т. В. Смотрина, М. М. Лежнина, Ю. Б. Грунин // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, вып. 5. – С. 75-78.
48. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. – М. : Химия, 1974. – 46 с.

49. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
50. Перепелкин, К. Е. Зависимость горючести волокон от степени их пиролиза и карбонизации / К. Е. Перепелкин, В. А. Мураева, Т. Н. Тренке // Химические волокна. – 1984. – № 2. – С. 47-49.
51. Shen, D. The Mechanism for Thermal Decomposition of Cellulose and Its Main Products / D. Shen, S. Gu // *Bioresource Technology*. – 2009. – Vol. 100, Issue 24. – P. 6496–6504. – doi : 10.1016/j.biortech.2009.06.095.
52. Малыгин Л.А., Раскин Е.Б., Трифионов С.А. Перспективы применения нано-технологий в производстве изделий из полимерных материалов [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://plastinfo.ru/information/articles/71/>.
53. Зубкова, Н.С. Снижение горючести поликапроамида и полиэтилентерефталата путем введения микрокапсулированных замедлителей горения / Н.С. Зубкова, М.А. Тюганова, Н.Ю. Боровков, А.П. Морыганов // Химические волокна. – 1995. – №5. – С.40-43.
54. Fire-retardant features of wool-containing multi-component cloths for special clothing / Pulina K.I., Besshaposhnikova V.I.// *Fibre Chemistry*. 2013. Т. 45. № 1. С. 25-30.
55. Besshaposhnikova V.I. Effect of laser radiation on sorption processes of fire-protection treatment of textiles // *Fibre Chemistry*.- 2013. Vol. 45, №2, July, pp. 85-87.
56. Антонов, Ю. В. Закономерность снижения горючести полипропилена с использованием многокомпонентных огнезамедлительных систем / Ю.С. Антонов, В.А. Матвеев, Н. С. Зубкова, Н. Г. Бутылкина // Химические волокна. – 2004. – №1. – С.19-21.
57. Бесшапошникова, В.И. Огнезащитная модификация синтетических волокнистых материалов / Бесшапошникова, Т.В. Куликова, О.А. Гришина, Т.Г. Никитина, С.Е. Артеменко, Л.Г. Панова // *Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности* – 2006. – №1(288). – С.144-147.
58. Роговин З. А., Гальбрайт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. – М.: Химия, 1989. – 205 с.
59. Леонова, Н. А. Огнезащита целлюлозных материалов композициями

фосфор- и азотсодержащих соединений / Н. А. Леонова, В. И. Шкробышева, Б.Н. Мельников // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2005. – № 5. – С. 37-41.

60. Основные классы антипиренов [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://p-km.ru/polimernye-kompozity-s-ponizhennoj-goryuchestyu/osnovnye-klassy-antipirenov.html>.

61. Галогенсодержащие антипирены [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/dobavka.php?id=6>.

62. Балов, А. Антипирены без галогенов / А. Балов // The Chemical Journal. – Ноябрь 2010. – С.54-55.

63. Кузнецова, О. Г. Новые замедлители горения для термопластичных волокнообразующих полимеров / О. Г. Кузнецова, Н. С. Зубкова, Н. Г. Бутылкина и др. // Хим. волокна. – 2001. №6. – с.25 – 27.

64. Бобрышева, С. Н. Снижение горючести полимерных материалов / С. Н. Бобрышева, Д. Л. Подобец, Л. О. Кашлач // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2013. – Т. 8, № 2. – С. 51-58.

65. Варфоломеев, С. Антипирены: российский период / С. Варфоломеев, С. Ломакин, П. Сахаров // The Chemical Journal. – 2010. – январь-февраль. – С. 42-45.

66. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis / Y-C. Lin, J. Cho, G. A. Tompsett et al. // Journal Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113, Issue 46. – P. 20097-20107. – doi : 10.1021/jp906702p.

67. The Facts and Hypotheses Relating to the Phenomenological Model of Cellulose Pyrolysis : Interdependence of the Steps / V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, J. Yvon / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2009. – Vol. 84, Issue 1. – P. 1-17. – doi : 10.1016/j.jaap.2008.10.014.

68. Тюменев Ю.Я., Савинова А.А., Чернышова Т.Р. Исследование современного состояния производства специальной одежды из огнезащитных тканей [Текст] // Сервис в России и за рубежом. – 2014. – № 1(48). – С. 48-57.

69. Иванова С.Н. Анализ ассортимента огнезащитных текстильных материалов и их классификация / С.Н. Иванова, О.Н. Микрюкова, Ю.М. Шульц,

Т.С. Лебедева, М.В. Загоруйко, Бесшапошникова В. И. // Дизайн и технологии – 2018, №64(106). – С. 61-68.

70. ТР ТС 019/2011. О безопасности средств индивидуальной защиты [Текст] / Электронный фонд правовой и научно-технической документации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902320567>.

71. ГОСТ 12.4.250-2013. ССБТ. Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла. Технические требования [Текст]. – М.: Стандартиформ, 2014.

72. ГОСТ 12.4.221-2002. ССБТ. Одежда специальная для защиты от повышенных температур теплового излучения, конвективной теплоты. Общие технические требования [Текст]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.

73. НПБ 157-99. «Боевая одежда пожарного. Общие технические требования. Методы испытаний» [Текст]. – Введ. 1999–10–01. – Балашиха: ГУГПС и ФГУ ВНИИПО МВД России, 2000.

74. ГОСТ Р 12.3.047-2012 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля» [Текст].

75. ГОСТ Р 53264-2009 «Техника пожарная. Специальная защитная одежда пожарного. Общие технические требования. Методы испытаний» [Текст].

76. Сабирзянова Р.Н., Красина И.В. Ассортимент и область применения огнестойких текстильных материалов [Текст] // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 101-105.

77. Фомченкова, Л.М. Современные материалы для спецодежды [Текст] // Текстильная промышленность. – 2002. – № 7. – С. 15-17

78. Смирнов, Н.В. Способы и средства огнезащиты текстильных материалов Руководство [Текст] / firenotes.ru [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://firenotes.ru/x_rukovodstva/ognezasita-tekstilqnih/ognezasita-tekstilqnih_a.html.

79. Алахова С. С. Новая технология получения огнетермостойких нитей / С. С. Алахова, С. С. Медвецкий, А. Г. Коган // Текстильная пром-ть. – 2005. – № 7-8. – С. 21-23.

80. Фомченкова Л.М. Современные материалы для рабочей и специальной одежды зарубежных фирм. Часть 2 / Л.М. Фомченкова // Текстильная пром-ть. – 2004. – № 7. – С. 42-47.

81. Фомченкова Л. М. Профессиональная защитная огнестойкая одежда / Л.М. Фомченкова // Легкая промышленность. курьер . – 2017. – № 7. – С. 32-33.

82. Horrocks A.R. Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles-the role of char formation and intumescence [Text] // Polymer Degradation and Stability. – 1996. – P. 54. – С. 143-154.

83. Огнезащитные свойства материала [Текст] / НПО СпецОдежда [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rodspec.ru/termozaschitnaya-specodezhda/ognezaschitnye-svoystva-materiala.html>

84. Пустыльник, Я.И. Огнестойкие текстильные материалы [Текст] // Рабочая одежда и СИЗ. – 2006. – № 3(34). – С. 21

85. Микрюкова О.Н. Анализ требований и оценка значимости показателей качества огнезащитных тканей / О.Н. Микрюкова, В.А. Штейнле, С.Н. Иванова, Загоруйко М.В., В. И. Бесшапошникова // Дизайн и технологии – 2018, №63(105). – С. 80-86.

86. Никитин А.С. Влияние факторов производственной среды и трудового процесса на физиологические показатели состояния организма работающих / Режим доступа: cyberleninka.ru – 2009 – 9 с.

87. Афанасьева Р. Ф. Интегральная оценка комплекса факторов, обуславливающих термическую нагрузку на работающих // Медицина труда и промышленная экология. – 2002 - №8 – с. 9 -15.

88. Устюшин Б. В., Луценко Л. А. Гигиеническое ранжирование основных профессий металлургического производства по условиям труда и состоянию здоровья работающего контингента. / Б.В. Устюшин // Вестник Российской АМН. – 2005 – №3 – с. 23 – 26.

89. Бешелев, С.Д., Гурвич Ф.Г. Математико-статистические методы экспертных оценок. – М.: Статистика, 1980. – 264 с.

90. Соловьев А.Н., Кирюхин С.М. Оценка и прогнозирование качества

текстильных материалов. – М., 1984. – 215 с.

91. Павлов М.А., Программный комплекс по проектированию и выбору пакетов и материалов легкой промышленности / Павлов М.А., Кирсанова Е.А., Вершинина А.В. // Theoretical & Applied Science. 2018. № 1 (57). С. 186-190.

92. ГОСТ 12.1.044-89 (СТ СЭВ 4831-84, СТ СЭВ 6219-88, МС ИСО 4589, СТ СЭВ 6527-88). Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 143 с.

93. ГОСТ 11209-2014 Ткани для спецодежды. Общие технические требования. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2015. – 14 с.

94. ГОСТ 12.4.250-2013 Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла. Технические требования. М.: Стандартинформ, 2014. – с. 13.

95. ГОСТ 29122-91 СИЗ. Требования к стежкам, строчкам и швам. ИПК издательство стандартов, М. – 2002. – с. 21.

96. ГОСТ 12088-77 Материалы текстильные и изделия из них. Методы определения воздухопроницаемости. ИПК издательство стандартов, М. – 2003. – с. 11.

97. ГОСТ 30157.1-95 Полотна текстильные. Методы определения изменения размеров после мокрых обработок или химической чистки. Режимы обработок. ИПК издательство стандартов, М. – 2001. – с. 12.

98. ГОСТ Р 53019-2008 Нитки швейные для изделий технического и специального назначения. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2009. – 28 с.

99. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Декант, Р. Данц, В. Киммер и др. / Под ред. Э. Ф. Олейшика; Пер. с нем. В. В. Архангельского. – М.: Химия, 1976. – 471 с.

100. Тарутина Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

101. Бешапошникова В.И. Методологические основы инноваций и научного творчества. Практикум. Часть 1: учебное пособие М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2018. – 120 с. ISBN 978-5-87055-589-8

102. Кустанович И. М. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1972. – 48 с.
103. Бэрг Л. Г. Введение в термографию. – М.: АН СССР, 1961. – 368 с.
104. Паулик Е. Дериватограф Q-1500D: / Е. Паулик, Ф. Арнолд. – Будапешт: Изд-во Будапештского политехн. ин-та, 1981. – 21 с.
105. Алексеева, К. В. Пиролитическая газовая хроматография / К. В. Алексеева. – М. : Химия, 1985. – 256 с.
106. Уэндландт У. Термические методы анализа. М. : Мир, 1977. С. 526.
107. ГОСТ Р 53-293-2009 Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа. Стандартиформ, 2010. – 20 с.
108. Тимченко Е.В. Цифровая оптическая микроскопия: учеб. пособие / Е.В. Тимченко, П.Е. Тимченко. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2015. – 104 с.
109. Аналитический контроль производства синтетических волокон / Под ред. А. С. Чеголь, Н. М. Кваша. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
110. Абдуллин И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженном давлении. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань : Изд-во Казан.гос.ун-та, 2000. – 348 с.
111. Никифоров А. Л. Применение токов высокой частоты в текстильном отделочном производстве / А. Л. Никифоров, Б. Н. Мельников // Текстильная пром-ть. – 2001. – № 5. – С. 27-30.
112. Theoretical justification for the fire-protection modification of textiles through the action of laser radiation / Besshaposhnikova V.I. // Fibre Chemistry. 2012. – Vol. 44, №2, July, pp. С. 90-95.
113. Бесшапошникова В.И. Особенности огнезащиты текстильных материалов под воздействием лазерного излучения // Химические волокна, № 2, 2012. – С. 37-41.
114. Бесшапошникова В.И. Влияние лазерного излучения на сорбционные процессы огнезащитной обработки текстильных материалов // Химические

волокна, № 2. – 2013. – С. 26-29

115. Слепцова С. К. Модификация химических волокон электромагнитным излучением СВЧ диапазона / С. К. Слепцова, С. Г. Калганова // Функциональные системы и устройства низких и сверхвысоких частот: Межвуз. сб. науч. статей по матер. конф. СГТУ. – Саратов, 2003. – С. 115-117.

116. Тараканов Б. М. Термическая, лазерная и радиационная обработка волокон и нитей с целью модификации структуры и свойств: Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.19.01. – СПб, 1995. – 43 с.

117. Сафонов В. В. Современные направления в химической технологии текстильных материалов. Часть 2. Физическая интенсификация / В. В. Сафонов // Текстильная пром-сть. – 2002. – № 5. – С. 39-42.

118. Canonico Pado. Промышленная обработка нетканых материалов плазмой. Industrial plasma treatment for nonwovens // Nonwovens Ind. Text. – 2000. – 46, № 3. – С. 36-39.

119. Шарнина Л. В. Применение низкотемпературной плазмы при обработке текстильных материалов / Л. В. Шарнина, Б. Н. Мельников, И. Б. Блиничева // Хим. волокна. – 1996. – № 4. – С. 48-51.

120. Микрюкова О.Н. Придание огнезащитных свойств композиционным текстильным материалам / О.Н. Микрюкова, Г.Н. Некрасова, В.А. Крысова, В.И. Бесшапошникова, Н.А. Макарова, М.В. Загоруйко // Международная научно-практическая конференция «Взаимодействие высшей школы с предприятиями легкой промышленности: наука и практика», Кострома, 18 декабря 2013, КГТУ. – С.9-11.

121. Микрюкова О.Н. Модифицированные ткани для спецодежды и изделий технического назначения / О.Н. Микрюкова, Н.А. Макарова, В.И. Бесшапошникова // Международная научно-практическая конференция «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг», Шахты, 20-21 марта 2014, ИСОиП, С. – 75-76.

122. Ульвачева Л.А. Разработка композиционных текстильных материалов пониженной горючести для спецодежды / Л.А. Ульвачева, О.Н. Микрюкова,

Н.В. Некрасова, В.И. Бесшапошникова / 12 Международная научно-техническая конференция «Материалы 21 века», март 2014, Пенза, 2014. – С. 5-7.

123. Микрюкова О.Н. Анализ и систематизация способов придания огнезащитных свойств текстильным материалам / Микрюкова О.Н., Бесшапошникова В.И. // Тезисы докладов Всероссийской научной студенческой конференции Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности (ИНТЕКС-2014) – Москва: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2014, С. 62-63.

124. Микрюкова О.Н., Скрепляющие материалы для спецодежды / Микрюкова О.Н., Ульвачева Л.А., Макарова Н.А., Бесшапошникова В.И. // Международного научно-практического семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX - 2014), Иваново, 28-30 мая 2014 г, издательство WORLD PRESS, с. 113-117.

125. Микрюкова О.Н. Исследование эффективности фосфорсодержащих замедлителей горения для модификации целлюлозных тканей / О.Н. Микрюкова, Е.О.Хромова, Н. Слабечкая, Р.В. Колупаев, В.И. Бесшапошникова // Межвузовская научно-технической конференции с международным участием «Молодые ученые – развитию отечественной промышленности» («ПОИСК-2015»), Иваново 21-23 апреля 2015, ИВГПУ, 2015. – С. 117-118.

126. Микрюкова О.Н. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру и свойства текстильных материалов / Микрюкова О.Н., Медведева Н.О., Христова Е.О., Кудряшова Н.М., Бесшапошникова В.И. //XIV Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Современные аспекты гуманитарных, экономических и технических наук. Теория и практика», Новосибирск 23-24 апреля 2015, Новосибирск, 2015. – С. 205-207.

127. Микрюкова О.Н. Влияние фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру и свойства целлюлозных тканей / Микрюкова О.Н., Медведева Н.О., Бесшапошникова В.И. // Сборник материалов Всероссийской научной студенческой конференции «Инновационное развитие легкой и текстильной

промышленности» (ИНТЕКС-2015) 2015, МГУДТ. – С. 96-98.

128. Микрюкова О. Н. Исследование влияния теплового потока на свойства текстильных материалов / Бесшапошникова В. И., Микрюкова О. Н., Хромова Е. О., Бесшапошникова Н. В., Колупаев Р. В. // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Наука и технологии в современном мире: традиции и инновации», Новосибирск 19-20 ноября 2015. – С. 146-150.

129. Бесшапошникова В. И., Микрюкова О. Н., Бесшапошникова Н. В., Зюлин А. А. Разработка способа модификации целлюлозных тканей замедлителем горения афламмитом КWB [Текст] Проблемы разработки и использования огнезащитных материалов: сборник материалов / Электронный журнал Концепт. – Приложение № 3. – Киров: МЦИТО, 2016. – с. 14-19.

130. Микрюкова О. Н. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру и свойства целлюлозных тканей [Текст] Проблемы разработки и использования огнезащитных материалов: сборник материалов / Электронный журнал Концепт. – Приложение № 3. – Киров: МЦИТО, 2016. – с.64-70.

131. Миронцева В.В. Огнезащитная обработка хлопчатобумажных тканей композициями, содержащими полимер-полимерные комплексы [Текст] / Миронцева В. В., Микрюкова О. Н., Бокова К. С., Коваленко Г. М., Бокова Е. С. // Проблемы разработки и использования огнезащитных материалов: сборник материалов. Электронный журнал Концепт. – Приложение № 3. – Киров: МЦИТО, 2016. – с. 71-76.

132. Микрюкова О.Н. Исследование синергизма огнезащиты текстильных материалов замедлителями горения разной природы / Микрюкова О.Н., Бесшапошникова В.И. // Тезисы докладов 68-ой внутривузовской студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2016)», Часть 1 – М.: ФГБОУ ВО «МГУДТ», 2016 г., С. 65.

133. Микрюкова О.Н. Моделирование и оптимизация процесса модификации текстильных материалов / О.Н. Микрюкова, Л.А. Липатова,

Е.Д. Змеева, Е.В. Субботина, А.А. Зюлин, Н.В. Бесшапошникова, В.И. Бесшапошникова // Международная научно-практическая конференция «Моделирование в технике и экономике», ВГТУ (Беларусь), Витебск 23-24 марта 2016. – С. 123-125.

134. Липатова Л.А. Исследование структуры и свойств терморегулируемых многослойных текстильных материалов для швейных изделий / Л.А Липатова, О.Н. Микрюкова, Е.Д. Змеева, А.А. Зюлин, Е.В. Субботина, Н.В. Бесшапошникова, В.И. Бесшапошникова // Межвузовская молодежная научно-технической конференции с международным участием «Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера» («ПОИСК-2016»), Иваново 25-29 апреля 2016, ИВГПУ, 2016. – С. 386-387.

135. Микрюкова О.Н. Исследование структуры и свойств модифицированной ткани / Микрюкова О.Н., Бесшапошникова В.И., Лебедева Т.С, Бесшапошникова Н.В., Лакомова Е.В. // XV Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием «Современные аспекты гуманитарных, экономических и технических наук. Теория и практика» Россия, Новосибирск, 28-29 апреля 2016 г. С. 133-136.

136. Бесшапошникова В.И. Модификация целлюлозных тканей замедлителем горения афламмитом КWB / Бесшапошникова В.И., Микрюкова О.Н., Лебедева Т.С., Бесшапошникова Н.В., // VII международная конференция «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология». («Композит-2016»), 28-30 июня 2016г, г. Энгельс. С.14-16.

137. Микрюкова О.Н. Придание огнезащитных свойств целлюлозным текстильным материалам / О.Н. Микрюкова, В.И. Бесшапошникова, Н. А. Макарова, Н.А. Климова, Ю.М. Шульц // Актуальные проблемы науки в технологиях текстильной и легкой промышленности (Лен-2016) 20 октября 2016 : сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. / Костром. гос. ун-т. – Кострома : Изд-во Костром. гос. ун-та, 2016. – С. 22-24.

138. Бесшапошникова В.И. Исследование влияния Афламмита КWB на

процесс пиролиза целлюлозных тканей / В.И. Бесшапошникова, О.Н. Микрюкова, Н.А. Макарова, Т.С. Лебедева // Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2016) 15-16 ноября 2016 г. : сборник материалов Международной научно-технической конференции. Часть 2. – М.: ФГБОУ ВО «МГУДТ», 2016. – С. 131-136.

139. Микрюкова О.Н. Экологическая безопасность модифицированных текстильных материалов / О.Н. Микрюкова, В.А. Штейнле, Т.С. Лебедева, С.Н. Иванова, В.И. Бесшапошникова // IV конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Церевитиновские чтения 2017», 22 марта 2017г, г. Москва, РЭУ им. Г.В. Плеханова. – С. 44-46.

140. Микрюкова О.Н. Исследование взаимодействия Афламита KWB с целлюлозным волокном / О.Н. Микрюкова, Н.А. Макарова, Т.С. Лебедева, А.С. Комарова // Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2016) 15-16 ноября 2016 г. : сборник материалов Международной научно-технической конференции. Часть 2. – М.: ФГБОУ ВО «МГУДТ», 2016. – С. 195-199.

141. Микрюкова О.Н. Огнезащитная модификация целлюлозных тканей / О.Н. Микрюкова, Т.С. Лебедева, Н.В. Бесшапошникова, А.С. Комарова, В.Ш. Хетагурова, В.И. Бесшапошникова // Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Инновационное развитие легкой промышленности», КНИТУ, 16-18 ноября 2016г., Казань, 2016. – С. 57-59.

142. Микрюкова О.Н. Экологические аспекты модификации текстильных материалов из смеси волокон / Микрюкова О.Н., Лебедева Т.С., Иванова С.Н., Бесшапошникова В.И., Хетагурова В.Ш. // Международная заочная научно-практическая конференция «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, изделий и услуг», 23-24 марта 2017 г., г. Шахты, ИСОиП (филиал) ДГТУ – С. 426-432.

143. Микрюкова О.Н. Огнезащитная модификация текстильных материалов замедлителями горения EXFLAM И ANTIFLAME / Микрюкова О.Н., Бесшапошникова В.И., Загоруйко М.В., Штейнле В.А., Лебедева Т.С. //

Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности», ВГТУ, Витебск, 21-22 ноября 2017. – С. 69-71.

144. Бесшапошникова В.И. Огнезащита смесовых тканей системой фосфоразотсодержащих замедлителей горения / В.И. Бесшапошникова, О.Н. Микрюкова, М.В. Загоруйко, В.А. Штейнле // Журнал Вестник технологического университета, 2017, Т. 20, №22. – С. 69-73. (БАК)

145. Besshaposhnikova V.I. Influence of Aflammit KWB on the Process of Pyrolysis and the Properties of Cellulose Fabrics / V.I. Besshaposhnikova, O.N. Mikryukova, L.S. Gal'braikh //Fibre Chemistry ,19 February 2018, Online: <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9877-3>

146. Бесшапошникова В.И. Влияние афламмита KWB на процесс пиролиза и свойства целлюлозных тканей / В.И. Бесшапошникова, О.Н. Микрюкова, Л.С. Гальбрайх// Химические волокна, 2017, №4, С. 19-22. (БАК)

147. Бесшапошникова В.И. Планирование и организация эксперимента в легкой промышленности : учебное пособие/ В.И. Бесшапошникова. – М. : ИНФРА-М, 2016. – 226 с. [Электронный ресурс] // Режим доступа: URL:<http://www.znaniium.com>. – (высшее образование: Бакалавриат).

148. Персидская А.Ю. Влияние магнитных полей на физико-химические свойства полимерных материалов / Персидская Анна Юрьевна автореферат канд.хим.наук, 02.00.04, Уфа, 2002 г. – 18 с.

149. Хамматова В.В. Особенности потока плазмы высокочастотного емкостного разряда низкого давления при взаимодействии с текстильными материалами: дис. ... к.т.н. 01.02.05 Хамматова Венера Васильевна. – Казань, 1999. – 316 с.

150. Шарнина Л.В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования: дис. ...д.т.н.: 05.19.02 / Шарнина Любовь Викторовна – Иваново, 2006. – с. 355.

151. Красина И.В. Регулирование свойств натуральных

высокомолекулярных волокнистых материалов с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы в процессах кожевенного и мехового производства : дис. ... д-ра техн. наук : 05.19.05/ Красина Ирина Владимировна, Казань, 2006. – с. 338

152. Фазуллина Р.Н. Модификация текстильных материалов низкотемпературной плазмой пониженного давления / Р.Н. Фазуллина, И.В. Красина // Вестник Казанского технического университета. – 2012. Т.15. – №17. – с. 56-57.

153. Фазуллина Р.Н. Разработка огнестойких текстильных материалов, модифицированных низкотемпературной плазмой пониженного давления и вспучивающим антипиреном: дис. ...к.т.н.: 05.19.01 / Фазуллина Рамиза Наилевна – Казань, 2015. – с. 169.

154. ГОСТ Р ИСО 11611-2011 Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла при сварочных и аналогичных работах. Технические требования. М.: Стандартинформ, 2012. – с. 15.

Приложение А

(обязательное)

АНКЕТА

Уважаемый респондент!

Наша организация Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) проводит маркетинговое исследование с целью мнений потребителей и специалистов о качестве и надежности огнезащитной спецодежды сварщиков и металлургов. Просим Вас принять участие в опросе и расставить показатели качества в порядке убывания (самый значимый показатель оценивается рангом 1, самый незначимый – 25). Анкета анонимная, фамилию и имя указывать не следует. **Благодарим Вас за помощь!**

Показатели	Код показателя	Распределение по значимости
Разрывная нагрузка, Н (кгс);	X ₁	
Кислородный индекс КИ, %;	X ₂	
Остаточное горение, с;	X ₃	
Остаточное тление, с;	X ₄	
Устойчивость к прожиганию, с;	X ₅	
Изменение остаточного горения/тления после 5 мокрых обработок, %;	X ₆	
Тепловое сопротивление, м ² К/Вт;	X ₇	
Удельное электростатическое сопротивление, Ом·м;	X ₈	
Изменение кислородного индекса после 5 мокрых обработок, %;	X ₉	
Поверхностная плотность, г/м ² ;	X ₁₀	
Показатель передачи конвективного тепла (плотность 80 кВт/м ²), с;	X ₁₁	
Гигроскопичность, %.	X ₁₂	
Воздухопроницаемость, дм ³ /(м ² с);	X ₁₃	
Индекс передачи теплового излучения (плотность 20 кВт/м ²),	X ₁₄	
Изменение размеров после мокрой обработки, %;	X ₁₅	
Изменение размеров после химчистки, %;	X ₁₆	
Изменение размеров ткани в горячем воздухе, %;	X ₁₇	
Дымообразование, м ² /кг;	X ₁₈	
Стойкость к истиранию, цикл;	X ₁₉	
Скорость распространения пламени, м/с;	X ₂₀	
Толщина материала, мм	X ₂₁	
Тангенциальное сопротивление;	X ₂₂	
Устойчивость к истиранию по плоскости, цикл;	X ₂₃	
Температура самовоспламенения тканей, °С;	X ₂₄	
Раздирающая нагрузка, Н (кгс).	X ₂₅	

Приложение Б
(обязательное)

Таблица Б.1 – Данные опроса мнения экспертов о значимости показателей качества огнезащитных материалов и изделий

№ п/п	Шифр свойства	Наименование свойства	Место требования, присвоенное экспертом									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	X ₁	разрывная нагрузка	3	1	1	1	2	1	1	3	1	2
2	X ₂	кислородный индекс	2	2	3	8	1	3	8	2	2	1
3	X ₃	остаточное горение	1	3	2	7	4	2	7	1	3	4
4	X ₄	остаточное тление	4	5	6	2	3	6	2	4	5	3
5	X ₅	устойчивость к прожиганию	5	4	9	4	5	9	4	5	4	5
6	X ₆	плотность теплового потока	16	15	16	18	17	16	18	16	15	17
7	X ₇	тепловое сопротивление	11	12	4	3	6	4	3	11	12	6
8	X ₈	удельное электростатическое сопротивление	17	18	17	19	16	17	19	17	18	16
9	X ₉	изменение кислородного индекса после 5 мокрых обработок	14	6	5	6	12	5	6	14	6	12
10	X ₁₀	толщина пакета материалов	12	13	10	10	7	10	10	12	13	7
11	X ₁₁	тангенциальное сопротивление	13	14	7	9	15	7	9	13	14	15
12	X ₁₂	гигроскопичность	18	19	21	20	18	21	20	18	19	18
13	X ₁₃	воздухопроницаемость	19	20	22	21	20	22	21	19	20	20
14	X ₁₄	индекс передачи теплового излучения от источника 80 кВт/м ²	6	7	8	5	8	8	5	6	7	8
15	X ₁₅	изменение размеров после мокрой обработки	22	23	20	22	21	20	22	22	23	21
16	X ₁₆	изменение размеров после химчистки	23	24	24	23	22	24	23	23	24	22
17	X ₁₇	изменение размеров ткани в горячем воздухе	24	25	19	17	24	19	17	24	25	24
18	X ₁₈	дымообразование	15	16	11	11	9	11	11	15	16	9
19	X ₁₉	стойкость к истиранию	25	17	23	24	25	23	24	25	17	25
20	X ₂₀	скорость распространения пламени	7	8	12	13	10	12	13	7	8	10
21	X ₂₁	изменение остаточного тления/гоения после мокрой обработки	9	10	13	12	13	13	12	9	10	13
22	X ₂₂	поверхностная плотность	10	11	14	15	14	14	15	10	11	14
23	X ₂₃	уровень защиты от конвективной теплоты и теплового излучения	20	21	18	16	19	18	16	20	21	19
24	X ₂₄	температура самовоспламенения	8	9	15	14	11	15	14	8	9	11
25	X ₂₅	раздирающая нагрузка	21	22	25	25	23	25	25	21	22	23

Таблица Б.2 – Ранговая оценка показателей качества огнезащитных материалов и изделий

Номер эксперта	Ранговая оценка свойства																									$\sum_{i=1}^n R_{ij}$	T_{ij}
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	X ₁₇	X ₁₈	X ₁₉	X ₂₀	X ₂₁	X ₂₂	X ₂₃	X ₂₄	X ₂₅		
1	3	2	1	4	5	16	11	17	14	12	13	18	19	6	22	23	24	15	25	7	9	10	20	8	21	325	
2	1	2	3	5	4	15	12	18	6	13	14	19	20	7	23	24	25	16	17	8	10	11	21	9	22	325	
3	1	3	2	6	9	16	4	17	5	10	7	21	22	8	20	24	19	11	23	12	13	14	18	15	25	325	
4	1	8	7	2	4	18	3	19	6	10	9	20	21	5	22	23	17	11	24	13	12	15	16	14	25	325	
5	2	1	4	3	5	17	6	16	12	7	15	18	20	8	21	22	24	9	25	10	13	14	19	11	23	325	
6	1	3	2	6	9	16	4	17	5	10	7	21	22	8	20	24	19	11	23	12	13	14	18	15	25	325	
7	1	8	7	2	4	18	3	19	6	10	9	20	21	5	22	23	17	11	24	13	12	15	16	14	25	325	
8	3	2	1	4	5	16	11	17	14	12	13	18	19	6	22	23	24	15	25	7	9	10	20	8	21	325	
9	1	2	3	5	4	15	12	18	6	13	14	19	20	7	23	24	25	16	17	8	10	11	21	9	22	325	
10	2	1	4	3	5	17	6	16	12	7	15	18	20	8	21	22	24	9	25	10	13	14	19	11	23	325	
S_i	16	32	34	40	54	164	72	174	86	104	116	192	204	68	216	232	218	124	228	100	114	128	188	114	232	3250	
$\Delta i = S_i - \bar{S}_i$	-114	-98	-96	-90	-76	34	-58	44	-44	-26	-14	62	74	-62	86	102	88	-6	98	-30	-16	-2	58	-16	102		
$(\Delta i)^2 = \overline{(S_i - \bar{S}_i)^2}$	12996	9604	9216	8100	5776	1156	3364	1936	1936	676	196	3844	5476	3844	7396	10404	7744	36	9604	900	256	4	3364	256	10404		

Продолжение таблицы Б.2

$\sum_{i=1}^n (\Delta_i)^2$		118488	
$\sum_{j=1}^m T_j i$			

Коэффициент
конкордации

0,911

Критерий Пирсона

218,75

Где n - количество
свойств, n = 25
m - количество
экспертов, m = 10

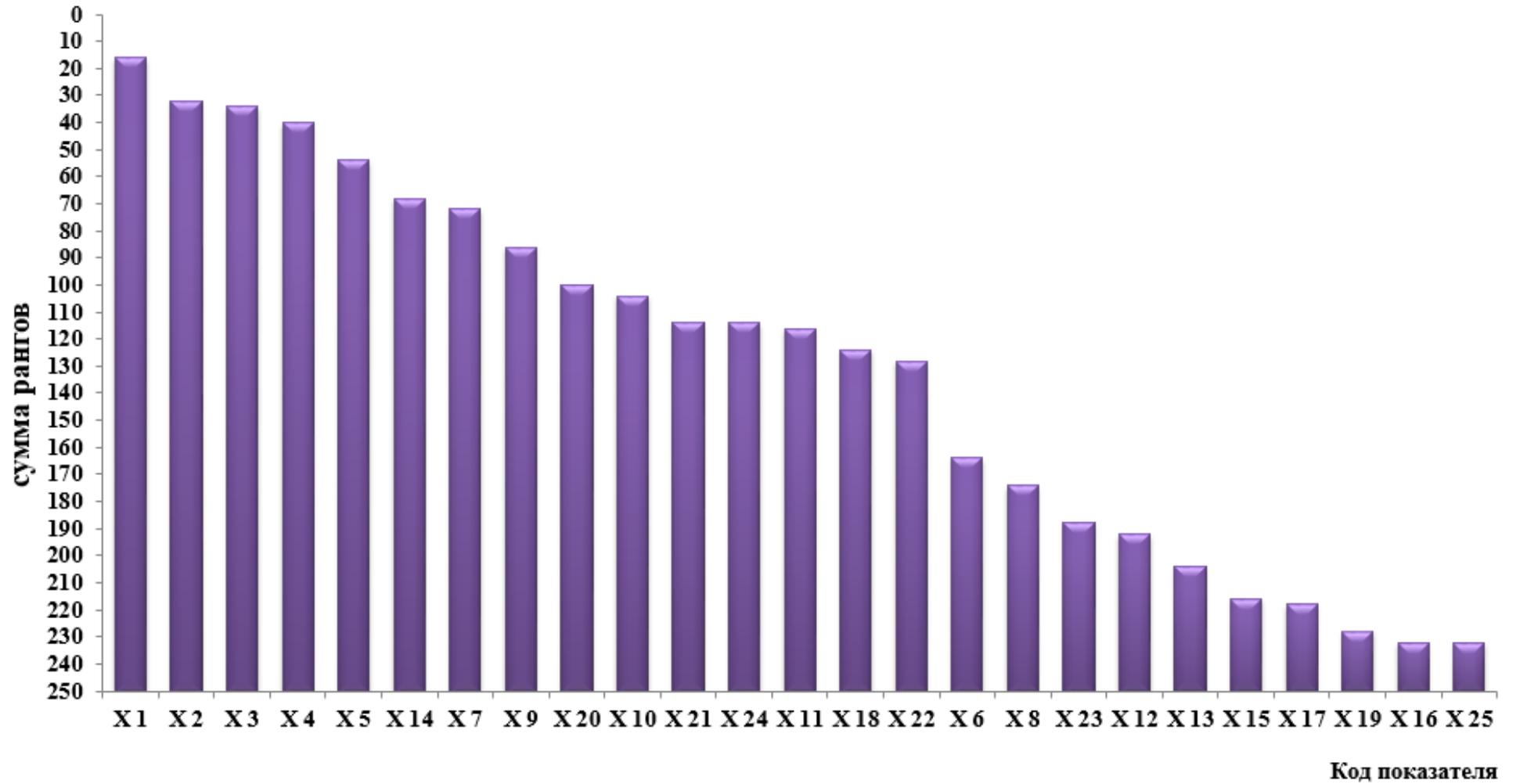


Рисунок Б.1 – Диаграмма рангов показателей качества огнезащитных материалов и изделий

Приложение В
(обязательное)

**Полный трехфакторный эксперимент оптимизации процесса модификации
хлопчатобумажной ткани раствором афламмита КWB**

Исходя из анализа литературных данных и научно-исследовательского опыта наложены следующие ограничения на факторы:

X_1 – концентрация КWB, мм/л – $X_{i \max} = 50$, $x_{i \min} = 10$

X_2 – температура модификации, °С – $X_{i \max} = 110$, $x_{i \min} = 60$

X_3 – время модификации, сек, – $X_{i \max} = 600$, $x_{i \min} = 60$

Параметром оптимизации Y выбран показатель огнестойкости текстильных материалов – кислородный индекс, %;

Таблица В.1 – Основные характеристики плана эксперимента

Интервалы варьирования факторов	Факторы		
	$X_1 =$ концентрация, мл/л	$X_2 = T,$ температура, °С	$X_3 = \tau,$ время, сек
X_{10}	30	85	330
ΔX	1	5	10
dx_i	20	25	270
$X_{i \max}$	50	110	600
$X_{i \min}$	10	60	60

Таблица В.2 – Полный трехфакторный эксперимент

№ опыта, N	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_1	y_2	y_3	\hat{y}	S_y^2	G_p	ΣS_y^2
1, (2), (3)	-	-	-	+	+	+	-	23,2	23,2	23,5	23,30	0,030		
2, (4), (1)	+	-	-	-	-	+	+	27,4	27,2	27	27,20	0,040		
3, (1), (4)	-	+	-	-	+	-	+	26,8	27	26,5	26,77	0,063		
4, (3), (2)	+	+	-	+	-	-	-	32	31,5	31,8	31,77	0,063		
5, (8), (6)	-	-	+	+	-	-	+	26,2	26	26	26,07	0,013		
6, (7), (8)	+	-	+	-	+	-	-	29	29,5	29,4	29,30	0,070		

Продолжение таблицы В.2

7, (6), (5)	-	+	+	-	-	+	-	27,5	27,2	27,2	27,30	0,030		
8, (5), (7)	+	+	+	+	+	+	+	33,85	33,5	33	33,45	0,182		

Обработку экспериментальных данных осуществляли в программе Microsoft Excel по известным методикам [157].

Рассчитываем среднее арифметическое значение параллельных опытов функции отклика \bar{y} по формуле (1), результаты заносим в таблице В2:

$$\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m y_{ij} \quad (1)$$

где m – число параллельных опытов.

Определяем отклонения от среднего арифметического значения для каждого результата y_j и по формуле (2) рассчитываем *оценку дисперсии*, результаты заносим в табл. П2:

$$S_y^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_j)^2 \quad (2)$$

Проведем проверку однородности оценок дисперсий по критерию Кохрена рассчитаем по формуле (3), результаты заносим в таблице В.2:

$$G_p = \frac{S^2\{y_{ik}\} \max}{\sum_{i=1}^N S^2\{y_{ik}\}} \quad (3)$$

$$G_p = 0,25/0,856 = 0,292.$$

Расчетное значение коэффициента Кохрена сравнивается с табличным значением $G_{\text{табл}}$ – критерия, которое выбирается из таблиц для принятого уровня значимости $\alpha=0,05$ и для чисел степени свободы соответственно числителя f_1 и знаменателя f_2 , $f_1 = n - 1 = 2$; $f_2 = N = 8$, где n – число параллельных опытов, N – число опытов в эксперименте.

В соответствии с таблицей $G_{\text{табл}} = 0,816$; $G_{\text{табл}} > G_p$, т.е. условие выполняется. Следовательно, опыты считаются *воспроизводимыми*, а оценки дисперсий s_y^2 – *однородными*.

Уравнение регрессии описывающее поверхность отклика имеет общий вид:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (4)$$

Коэффициенты регрессии рассчитывали по формулам:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_i ; \quad b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{ji} y_i ; \quad b_{lm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{jl} X_{jm} y_i \quad (5)$$

где коэффициенты b_i характеризуют силу влияния каждого из факторов, а их знак (-) направление влияния факторов. То же относится и коэффициентам b_{ij} , характеризующим силу и направление влияния взаимодействия факторов.

Благодаря оптимальным свойствам плана 2^k все коэффициенты его полиномиальной модели оцениваются независимо друг от друга с одинаковыми минимальными дисперсиями и максимальной точностью.

$$b_0 = \frac{(+1)\check{y}_1 + (+1)\check{y}_2 + (+1)\check{y}_3 + (+1)\check{y}_4 + (+1)\check{y}_5 + (+1)\check{y}_6 + (+1)\check{y}_7 + (+1)\check{y}_8}{8}$$

$$b_1 = \frac{(-1)\check{y}_1 + (+1)\check{y}_2 + (-1)\check{y}_3 + (+1)\check{y}_4 + (-1)\check{y}_5 + (+1)\check{y}_6 + (-1)\check{y}_7 + (+1)\check{y}_8}{8}$$

По аналогии рассчитываем остальные коэффициенты в программе Excel.

$b_0 = 28,14$; $b_1 = 2,29$; $b_2 = 1,68$; $b_3 = 0,89$; $b_{12} = 0,50$; $b_{13} = 0,06$; $b_{23} = -0,33$;
 $b_{123} = 0,23$.

Тогда уравнение регрессии исследуемого параметра оптимизации имеет вид:

$$y = 28,14 + 2,29 x_1 + 1,68 x_2 + 0,89 x_3 + 0,5 x_1 x_2 + 0,6 x_1 x_3 - 0,33 x_2 x_3 + 0,23 x_1 x_2 x_3 \quad (6)$$

Критерии адекватности и погрешности эксперимента вычислим по формулам:

– дисперсия воспроизводимости параллельных опытов, характеризует погрешность наблюдений:

$$\overline{S}_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_y^2, \quad (7)$$

$$\overline{S}_y^2 = 0,49/8 = 0,0616$$

– проверка адекватности воспроизводимости:

$$S_b^2 = \frac{\overline{S_y^2}}{N} \quad (8)$$

$$S_b^2 = 0,0616 / 8 = 0.0077$$

Ошибку в определении коэффициентов регрессии вычислим, извлекая корень из адекватности воспроизводимости S_b^2 , откуда $S_b = 0.0877$.

Гипотезу о статистической значимости (отличии от нуля) коэффициентов регрессии проверяют по критерию Стьюдента t . Коэффициенты регрессии значимы, если

$$|b| \geq S_b t \quad (9)$$

Вычислим доверительный интервал для коэффициентов модели, как произведение ошибки в определении коэффициентов S_b , умноженное на табличное значение критерия Стьюдента t . Для доверительной вероятности $P=0,95$, при числе степеней свободы $f=N(m-1)=8(3-1)=16$, значение критерия Стьюдента $t=2,1190$; n – число параллельных опытов, проведенных при одинаковых условиях.

$$S_{bt} = 0,0877 \cdot 2,119 = 0.1859$$

Для оценки значимости коэффициентов регрессии рассмотрим следующие соотношения:

$$|b_0| = 28,14 > S_{bt}; |b_1| = 2,29 > S_{bt}; |b_2| = 1,68 > S_{bt}; |b_3| = 0,89 > S_{bt};$$

$$|b_{12}| = 0,5 > S_{bt}; |b_{13}| = 0,06 < S_{bt}; |b_{23}| = 0,33 > S_{bt}; |b_{123}| = 0,23 > S_{bt};$$

Отсюда видно, что коэффициенты регрессии b_{123} незначим.

Отбросим все статистически незначимые коэффициенты, получим математическое описание процесса в виде линейного уравнения регрессии:

$$y = 28,14 + 2,29 x_1 + 1,68 x_2 + 0,89 x_3 + 0,5 x_1 x_2 - 0,33 x_2 x_3 + 0,23 x_1 x_2 x_3 \quad (10)$$

Уравнение (10) проверим на адекватность по критерию Фишера (11).

$$F_p = \frac{\max(S_{ад}^2, S_y^2)}{\min(S_{.в}^2, S_y^2)}, \quad (11)$$

где $S_{ад}^2$ – дисперсия адекватности, $S_{.в}^2$ – дисперсия воспроизводимости.

Для оценки дисперсии адекватности необходимо оценить, насколько отличаются средние значения экспериментального \tilde{y}_i^3 выходного параметра, полученного в точках факторного пространства, и значения y_i^p , полученного из уравнения регрессии в тех же точках факторного пространства. Вычисляем оценку дисперсности адекватности:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{N - B} \sum_{j=1}^N (y_j^3 - y_j^p)^2, \quad (12)$$

где N – общее число опытов ПФЭ; B – число коэффициентов регрессии искомого уравнения; y_j^3 , y_j^p – экспериментальное и расчетное значение функции отклика в j -м опыте.

Расчетные значения параметра оптимизации равны: $y_{1p} = 23,24$; $y_{2p} = 27,26$; $y_{3p} = 26,71$; $y_{4p} = 31,83$; $y_{5p} = 26,13$; $y_{6p} = 29,24$; $y_{7p} = 27,36$; $y_{8p} = 33,39$.

$$S_{\text{ад}}^2 = [1/(8-7)] \cdot [(23,3-23,24)^2 + (27,2-27,26)^2 + (26,77-26,71)^2 + (31,77-31,83)^2 + (26,07-26,13)^2 + (29,3-29,24)^2 + (27,3-27,36)^2 + (33,45-33,39)^2] = 0,0097$$

Произведем расчет F – критерия Фишера:

$$F_p = S_{\text{ад}}^2 / S_{\tilde{y}}^2. \quad F_p = 0,0097/0,0616 = 0,157$$

Найденное расчетным путем F_p сравнивают с табличным значением $F_{\text{табл}}$, которое определяем при уровне значимости $\alpha=0,05$ и числе степеней свободы $f_{\text{ад}(2)} = N - B = 8 - 7 = 1$ и $f_{\text{в}(1)} = N(m-1) = 8(3-1) = 16$. $F_{\text{табл}} = 245,95$.

Если $F_p < F_{\text{табл}}$, то полученная математическая модель с принятым уровнем статистической значимости $q=0,05$ адекватна экспериментальным данным. В рассматриваемом примере $F_p \leq F_{\text{табл}}$, $0,157 < 245,95$.

Следовательно, уравнение регрессии:

$$y = 28,14 + 2,29 x_1 + 1,68 x_2 + 0,89 x_3 + 0,5 x_1 x_2 - 0,33 x_2 x_3 + 0,23 x_1 x_2 x_3$$

является адекватным исследуемому объекту, при доверительной вероятности $P=0,95$, и позволяет оптимизировать параметры огнезащитной модификации хлопчатобумажной ткани раствором замедлителя горения афламита KWB.

Оптимизацию проводим симплексным методом. Основные уровни представлены в таблице В.1.

При оптимизации необходимо принимать во внимание ограничения, наложенные на влияющие факторы и функции отклика. Матрица опытов исходного симплекса в кодированных переменных приведена в таблице В.3. Символом «0» (ноль) обозначены координаты центра плана, т. е. основной уровень. Величины, входящие в эту таблицу, рассчитываются по следующим формулам:

$$k_i = \sqrt{\frac{1}{2i(i+1)}} \quad R_i = i k_i \quad (13)$$

где i – номер фактора в матрице планирования, n – число факторов.

Таблица В.3 – Условия начальной серии опытов

Номер опыта	x_1	x_2	x_3
1	0,5	0,289	0,204
2	-0,5	0,289	0,204
3	0	-0,578	0,204
4	0	0	-0,612

Опыты, представленные в таблице В.3, соответствуют вершинам симплекса, сторона которого равна единице, а центр совпадает с началом координат (в кодированных переменных).

Рассчитаем матрицу исходной серии опытов в физических величинах по формуле.

$$X_i = X_{oi} + \Delta X_i \cdot x_i \quad (14)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$; ΔX_i – шаг варьирования или масштаб по оси X_i ; X_{i0} – центр варьирования переменных; X_i – физическая величина фактора; x_i – называют кодированной переменной.

Условия каждого нового опыта рассчитываются по формуле (15):

$$X_i = \frac{2}{n} \left(\sum_{j=1}^{n+1} x_{ji} - x_i^* \right) - x_i^* \quad (15)$$

где n – число факторов в матрице планирования, i – номер фактора, j – номер опыта, x_i^* – значение i -го фактора в самом «неудачном» опыте

предыдущего симплекса.

Симплексный метод оптимизации позволяет на любом шаге нахождения экстремума включить в программу новый фактор, который до этого был на постоянном уровне и не принимался во внимание. При этом количество опытов увеличивается вдвое. Значения всех ранее рассмотренных факторов рассчитываются по формуле (16):

$$X_i = \frac{1}{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} x_{ji} \quad (16)$$

где $i=1, 2, \dots, n$ – является средним арифметическим значением соответствующих координат предыдущего симплекса.

Первых четырех опытов и полученные результаты запишем в таблицу В.3.

Подставляя кодированные значения факторов в уравнение регрессии, получим значения функции отклика для четырех опытов. Сравнивая между собой результаты первых четырех опытов исключаем из рассмотрения самую плохую (неудачный). Заменяем его новым опытом 5. Для этого рассчитываем условия проведения нового (пятого) опыта по формуле (15). Подставляя кодированные значения факторов в уравнение регрессии, получим значения функции отклика для нового (пятого) опыта.

Такая процедура продолжается до тех пор, пока зеркальная точка нового симплекса не станет его наихудшей вершиной, в результате чего поступательное перемещение симплекса преобразуется в качание относительно противоположащей грани. Это может свидетельствовать о приближении к экстремуму поверхности отклика. Пока точка экстремума в факторном пространстве остается неподвижной, симплекс постоянно качается, вращается около некоторой близкой к ней, точки.

Если же точка экстремума начинает дрейфовать, то вслед за ней перемещается и симплекс, описывая спираль около ее траектории. При этом условия управления объектом будут непрерывно изменяться, приспосабливаясь к Дрейфу.

Результаты расчетов в программе Excel представлены в таблице В.5.

Из таблицы В.5 видно, что, начиная с 7 опыта симплекс начинает качаться,

что свидетельствует о приближении к оптимуму функции отклика. Наибольшее значение кислородного индекса 33%, наблюдается в 8 опыте.

Вывод. Таким образом, определены оптимальные параметры процесса модификации хлопчатобумажной ткани Афламмитом КWB: концентрация замедлителя горения Афламмита КWB в модифицирующем растворе $33 \pm 0,2$ мл/л, что соответствует 20% содержанию афламмита в водном растворе пропиточной ванны, температура раствора – 95 ± 2 °С, продолжительность пребывания текстильного материала в растворе 340 ± 5 сек. При этих условиях достигается максимальное значение показателя горючести кислородного индекса 38-40%.

Получена математическая модель, которая позволяет управлять процессом огнезащитной модификации текстильных полотен фосфорсодержащим замедлителем горения Афламмитом КWB и получать хлопчатобумажных тканей с разной степенью огнезащиты с учетом предъявляемых требований и назначения изделий.

$$y = 28,14 + 2,29 x_1 + 1,68 x_2 + 0,89 x_3 + 0,5 x_1 x_2 - 0,33 x_2 x_3 + 0,23 x_1 x_2 x_3$$

Оптимизацию проводим симплексным методом.

Основные характеристики плана эксперимента, таблица В.4.

Таблица В.4 – Основные характеристики плана эксперимента

Интервалы варьирования факторов	Факторы		
	$X_1 =$ концентрация, мл/л	$X_2 = T,$ температура, °С	$X_3 = \tau,$ время, сек
Центр плана X_{10}	30	85	330
Шаг варьирования ΔX	2,0	2	11,0
Интервал варьирования dX_i	20	25	270
1 уровень $X_{i \max}$	50	110	600
2 уровень $X_{i \min}$	10	60	60

Ограничения на влияющие факторы имеют вид

$$10 \leq X_1 \leq 50; \quad 60 \leq X_2 \leq 110; \quad 60 \leq X_3 \leq 600;$$

Пользуясь формулой 14, таблицами В.3 и В.4, рассчитаем условия проведения десяти четырех опытов и полученные результаты запишем в таблицу В.5.

Таблица В.5 – Условия и результаты оптимизации симплексным методом

Номер опыта	X_1	x_1	X_2	x_2	X_3	x_3	Функция отклика
1	30	0,5	85,6	0,289	332,2	0,204	30,01
2	29	-0,5	85,6	0,289	332,2	0,204	27,56
3	30	0	83,8	-0,578	332,2	0,204	27,39
4	30	0	85	0	323,3	-0,612	27,59
5	29,33	0	85	0	341,1	1,02	29,05
6	28,889	0	87	0,96	338,13	0,74	30,18
7	29,81	0,83	86,13	0,55	342,08	1,11	32,09
8	29,80	0,88	87,48	1,19	333,85	0,35	32,98
9	29,00	0,64	88,14	1,51	343,85	1,27	33,44
10	30,19	1,58	87,51	1,21	341,72	1,08	35,75

По формуле 15 рассчитаем условия остальных опытов оптимизации.

Условия для первого опыта:

$$X_{11}=30+2\cdot 0,5=30$$

$$X_{12}=85+2\cdot 0,289=85,6$$

$$X_{13}=330+11\cdot 0,204=332,2$$

Условия для второго опыта:

$$X_{21}=30+2\cdot (-0,5)=29$$

$$X_{22}=85+2\cdot 0,289=85,6$$

$$X_{23}=330+11\cdot 0,204=332,2$$

Условия для третьего опыта:

$$X_{31}=30+2\cdot 0=30$$

$$X_{32}=85+2\cdot (-0,578)=83,8$$

$$X_{33}=330+11\cdot 0,204=332,2$$

Условия четвертого опыта:

$$X_{41}=30+2\cdot 0=30$$

$$X_{42}=85+2\cdot 0=85$$

$$X_{43}=330+11\cdot (-0,612)=323,3$$

Подставляя кодированные значения факторов в уравнение регрессии, получим значения функции отклика для четырех опытов:

$$y_1=28,14 + 2,29\cdot 0,5 + 1,68\cdot 0,289 + 0,89\cdot 0,204 + 0,5\cdot 0,5\cdot 0,289 - 0,33\cdot 0,289\cdot 0,204 + 0,23\cdot 0,5\cdot 0,289\cdot 0,204=30,01$$

$$y_2=28,14 + 2,29\cdot (-0,5) + 1,68\cdot 0,289 + 0,89\cdot 0,204 + 0,5\cdot (-0,5)\cdot 0,289 - 0,33\cdot 0,289\cdot 0,204 + 0,23\cdot (-0,5)\cdot 0,289\cdot 0,204=27,56$$

$$y_3=28,14 + 2,29\cdot 0 + 1,68\cdot (-0,578) + 0,89\cdot 0,204 + 0,5\cdot 0\cdot (-0,578) - 0,33\cdot (-0,578)$$

$$\cdot 0,204 + 0,23 \cdot 0 \cdot (-0,578) \cdot 0,204 = 27,39$$

$$y_4 = 28,14 + 2,29 \cdot 0 + 1,68 \cdot 0 + 0,89 \cdot (-0,612) + 0,5 \cdot 0 \cdot 0 - 0,33 \cdot 0 \cdot (-0,612) + 0,23 \cdot 0 \cdot (-0,612) = 27,59$$

Сравнивая между собой результаты первых четырех опытов, видим, что самая низкая прочность клеевого соединения слоев текстильных полотен в опыте 4. Этот опыт исключаем из дальнейшего рассмотрения. Заменяем его новым опытом 5. Для этого рассчитаем условия проведения пятого опыта по формуле (2.6).

$$X_{51} = \frac{2}{3}(30 + 29 + 30) - 30 = 29,3 \quad x_{51} = \frac{2}{3}(0,5 - 0,5 + 0) - 0 = 0$$

$$X_{52} = \frac{2}{3}(85,6 + 85,6 + 83,8) - 85 = 85 \quad x_{52} = \frac{2}{3}(0,289 + 0,289 - 0,578) - 0 = 0$$

$$X_{53} = \frac{2}{3}(332,2 + 332,2 + 332,2) - 32,3,3 = 341,1 \quad x_{53} = \frac{2}{3}(3 \times 0,204) + 0,612 = 1,02$$

$$y_5 = 28,14 + 2,29 \cdot 0 + 1,68 \cdot 0 + 0,89 \cdot 1,02 + 0,5 \cdot 0 \cdot 0 - 0,33 \cdot 0 \cdot 1,02 + 0,23 \cdot 0 \cdot 1,02 = 29,04$$

В новом симплексе, образованном опытами 1, 2, 3 и 5, самым неудачным является опыт №3. Его исключаем и заменяем опытом №6. И так продолжаем до тех пор, пока не выйдем на границу факторного пространства, или пока параметр не начнет снижаться, а симплекс качаться. Это может свидетельствовать о приближении к экстремуму поверхности отклика.

В рассматриваемом примере экстремум достигается 8-9 опытах, так как следующий шаг выводит нас за границы области определения в кодированных величинах.

Вывод. Оптимальными параметрами процесса огнезащитной модификации являются: концентрация замедлителя горения в модифицирующем растворе 29-30 мл/л, что соответствует 20 % концентрации замедлителя горения афламмита КWB в модифицирующем растворе 20%; температура раствора – 90 ± 5 °С; продолжительность пребывания текстильного материала в растворе 340 ± 5 сек. При этих условиях достигается максимальное значение показателя горючести кислородного индекса 32-33%об.

Приложение Г
(обязательное)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО УПК «Чайковский текстиль»



Столбов И.Л.

2018 г.

АКТ

О наработке партии огнезащитных смесовых тканей в производственных условиях предприятия «Чайковский текстиль»

19 февраля 2018 г.

Мы нижеподписавшиеся:

Председатель комиссии - главный технолог Назаров А.В., члены комиссии – Руководитель управления научно-исследовательских работ и научно-технического сопровождения Сильченко Е.В., ведущий научный сотрудник Баранов В.А., главный специалист Цыбикдоржиева А.В. составили настоящий акт в том, что 19 февраля 2018 г. в производственных условиях предприятия «Чайковский текстиль» наработана опытно-промышленная партия:

- огнезащитная хлопковая ткань с вложением синтетических волокон арт. 15404ам в количестве 100 м. пог.;
- огнезащитная вискозная ткань с вложением синтетических волокон обр. 16677ам в количестве 100 м. пог.,

модифицированных фосфоразотсодержащими замедлителями горения, (разработка авторов аспирантов Микрюковой О.Н., Штейнле В.А и профессора Бешапошниковой В.И).

Комиссия отмечает, что огнезащитные ткани по внешнему виду соответствует эталону образцу, кислородный индекс огнезащищенной хлополавсановой ткани арт. 62291 – 39,5%, полушерстяной ткани С2518 – 29,5%, время остаточного тления и горения равно нуль секунд.

Разработанные и наработанные партии огнезащищенных тканей можно рекомендовать к промышленному производству и внедрению в производство спецодежды.

Председатель комиссии:

Назаров А.В.

Члены комиссии

Сильченко Е.В.

Начальник швейного цеха

Баранов В.А.

Цыбикдоржиева А.В.

Приложение Д
(обязательное)

«Утверждаю»
Проректор по учебной работе,

С.Г. Дембицкий
« _____ » _____ 2018 г.



АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы
Микрюковой Ольги Николаевны
на тему «Разработка способа модификации и исследование структуры и
свойств огнезащищенных целлюлозных текстильных материалов»**

Комиссия в составе: заведующего отделом магистратуры, д.т.н., проф. Боковой Е.С., и руководителя магистерской программы, д.т.н., проф. Бесшапошниковой В.И. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы аспирантки Микрюковой О.Н. на тему «Разработка способа модификации и исследование структуры и свойств огнезащищенных целлюлозных текстильных материалов» в 2017-2018 гг. внедрены в учебный процесс подготовки магистров по направлению 29.04.02 «Технологии и проектирование текстильных изделий», магистерская программа «Инновационные технологии изделий текстильной и легкой промышленности» очной формы обучения, в дисциплинах:

- Научные основы проектирования и прогнозирования свойств изделий текстильной и легкой промышленности;
- Научные основы проектирования материалов и изделий специального назначения;
- Методологические основы инноваций и научного творчества;
- при проведении НИР.

По данной теме выполняются курсовые работы и магистерские диссертации, что позволяет углубить и расширить знания выпускников в области проектирование новых материалов с комплексом заданных свойств, особенностей разработки и применения инноваций в производстве текстильных материалов со специальными, в том числе огнезащитными свойствами.

Члены комиссии:



проф. Е.С. Бокова

проф. В.И. Бесшапошникова