

На правах рукописи

БОЛОДЬЯН ГАЛИНА ИВАНОВНА

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность»
(технические науки, отрасль - строительные материалы)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2004

2006-4
5760

На правах рукописи

БОЛОДЬЯН ГАЛИНА ИВАНОВНА

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность»
(технические науки, отрасль - строительные материалы)



**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва 2004

2142427

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении «Всероссийский ордена «Знак почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны» Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий (ФГУ ВНИИПО МЧС России).

Научный руководитель	Кандидат технических наук, Н.И.Константинова
Официальные оппоненты:	Доктор технических наук, профессор А.Н.Баратов Кандидат технических наук, профессор В.А.Пчелинцев
Ведущая организация:	Федеральное государственное унитарное предприятие ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ КОМПЛЕКСНОЙ АВТОМАТИЗАЦИИ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (ФГУП ЦНИИЛК)

Защита состоится 29.04 2004 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДС 205.003.01 при ФГУ ВНИИПО МЧС России по адресу: 143900, Московская область, Балашихинский район, пос. ВНИИПО, д.12, зал Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУ ВНИИПО МЧС России.

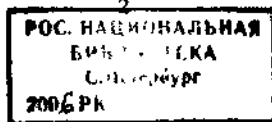
Автореферат разослан 26.03. 2004 г., исх. № 564

Отзыв на автореферат с заверенными подписями и печатью просим выслать в ФГУ ВНИИПО МЧС России по указанному адресу.

Телефон для справок: 521-29-00.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук,
с.н.с.

Е.Ю.Супкина



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы состоит в широком использовании ТМ, которые, могут быть и реально являются источниками возгорания. По статистике значительная доля причин возгорания при пожарах связана с текстильными материалами. Особенно возрастает риск возгорания и его пагубные последствия в местах массового пребывания людей: магазины, больницы, гостиницы, концертные залы, детские учреждения, железнодорожный транспорт, самолеты, автомобили и др., где широко используются ТМ (занавеси, мягкая мебель, напольные покрытия, настенные текстильные покрытия).

Большинство ТМ достаточно легко воспламеняются, быстро распространяют пламя, обладают высокой дымообразующей способностью и выделяют токсичные продукты горения, что часто способствует гибели людей при пожарах. Статистические данные о гибели, травматизме людей и материальном ущербе при пожарах свидетельствуют, что задача огнезащиты ТМ не теряет своей актуальности.

В настоящее время в нашей стране придание ТМ огнезащитных свойств, в основном, происходит за счет обработки материалов огнезащитными составами (ОС), препятствующими процессу распространения пламени по ткани или изделиям.

Однако отсутствие нормативной базы, регламентирующей оценку эффективности огнезащиты ТМ, и требований их пожаробезопасного применения затрудняет разработку материалов пониженной пожарной опасности.

Данная ситуация требует конструктивного решения проблемы не только модификации уже известных методов защиты ТМ, но и совершенствования экспериментальной и нормативной баз оценки их огнезащитной эффективности.

Цель работы. Целью настоящей работы является разработка системы комплексной оценки эффективности огнезащиты текстильных материалов (ТМ) различной области применения и контроля ее качества.

Для достижения указанной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

- исследовать основные зависимости воспламенения и распространения пламени огнезащитных ТМ от состава и структуры волокон при воздействии малокалорийных источников зажигания;
- выбрать лабораторные методы оценки и установить критерии эффективности огнезащиты ТМ в зависимости от функционального назначения;
- исследовать сравнительную эффективность фосфорсодержащих огнезащитных составов в зависимости от их вида и концентрации, а также от типа и структуры ТМ на основе полиэфирных (ПЭ), целлюлозных (Ц) и смеси полиэфирных и целлюлозных (ПЭ/Ц) волокон;
- исследовать эффективность действия нового огнезащитного состава «ОСТМ-2000», являющегося аммонийной солью фосфоновой кислоты, на тканях из Ц, ПЭ и ПЭ/Ц волокон;

- исследовать термоаналитические (ТА) характеристики ТМ на основе ПЭЦ и смеси ПЭ/Ц волокон, обработанных различными огнезащитными составами;

- оценить возможность применения ТА методов для оценки эффективности огнезащитного действия средств и контроля качества огнезащитной обработки ТМ;

- разработать экспресс-методы оценки контроля качества ОС на объектах;

- разработать нормативные документы по задачам сертификации огнезащитных средств для ТМ и контроля качества огнезащиты.

Объект исследований: текстильные материалы различного функционального назначения (специальная защитная одежда, шторы, занавеси, материалы для мягкой мебели, постельных принадлежностей), состава, макроструктуры, исходные и обработанные ОС.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- выбраны методы и разработаны методики классификационной оценки эффекта огнезащиты ТМ в зависимости от функционального назначения (шторы, занавеси, материалы специальной защитной одежды, элементы мягкой мебели, постельные принадлежности);

- с применением методов комплексного ТА установлены особенности термоокислительного разложения тканей из ПЭ, Ц и смеси ПЭ/Ц волокон с поверхностной обработкой аммонийной солью фосфоновой кислоты, заключающиеся в изменении скорости термодеструкции и соответствующих максимумов, величины карбонизованного остатка, скорости окисления коксового остатка, тепловыделения и параметров динамики выделения горючих газов;

- выявлена зависимость способности к распространению пламени тканей из смеси волокон от их соотношения в составе материала и текстильной структуры;

- установлены закономерности изменения термоокислительной деструкции тканей, обработанных ОС, в зависимости от соотношения в смеси Ц и ПЭ волокон;

- выявлены ТА критерии оценки эффективности огнезащитных составов различной природы и концентрации для тканей из ПЭ, Ц и смеси ПЭ/Ц волокон;

- определены оптимальные соотношения полиэфирных волокон с хлопком для из смеси тканей, обработанных ОС, обуславливающие получение материала пониженной горючести;

- разработан инструментальный метод оценки качества огнезащиты на микрообразцах;

- разработаны экспериментальные методики контроля качества огнезащиты ТМ на объектах;

Практическая значимость работы.

- разработаны методики классификационной оценки огнезащитной эффективности ТМ в зависимости от функционального назначения (шторы,

занавеси, материалы специальной защитной одежды, элементы мягкой мебели, постельные принадлежности);

- выявлены методические аспекты комплексных, совмещенных ТА-исследований, позволяющие объективно исследовать влияние огнезащитной обработки на термодеструкцию текстильных материалов;

- установлены и определены ТА критерии оценки эффективности огнезащиты и контроля качества огнезащитными составами для тканей на основе ПЭ, Ц и смеси ПЭ/Ц волокон

- разработан инструментальный метод оценки качества огнезащиты на микрообразцах и экспериментальные методики контроля качества огнезащиты ТМ на объектах;

- разработаны текстильные материалы пониженной горючести на основе из смеси (ПЭ/Ц) волокон путем огнезащитной обработки и выбора оптимального соотношения компонентов;

- предложен состав «ОСТМ-2000», обеспечивающий эффективную огнезащиту для тканей из ПЭ, Ц и смеси ПЭ/Ц волокон, апробированный в опытно-промышленных условиях ООО «Герметстрой». Обработанные указанным составом текстильные изделия (шторы, занавеси, элементы мягкой мебели и постельных принадлежностей) при проведении крупномасштабных экспериментов на макете комнаты гостиничного номера во ВНИИПО МЧС России показали эффективность разработанного ОС.

Диссертация обобщает результаты исследований, которые проводились при непосредственном участии автора в ФГУ Всероссийского знака Почета научно-исследовательском институте противопожарной обороны (ФГУ ВНИИПО МЧС России) с 1999 года при выполнении ряда Государственных программ и плана НИР ФГУ ВНИИПО МЧС России.

Практическая реализация. Выводы и рекомендации реализованы при разработке нормативных документов для задач сертификации огнезащитных средств ТМ и контроля качества огнезащиты:

1. НПБ 257-2002 «Материалы текстильные. Постельные принадлежности. Мягкая мебель. Шторы. Занавеси. Методы испытаний на воспламеняемость», М: ВНИИПО, 2002

2. Руководство «Способы и средства огнезащиты текстильных материалов», - М: ВНИИПО, 2004

3. Сборник «Огнезащита материалов, изделий и строительных конструкций», - М: ВНИИПО, 1999

4. Учебной программы «Огнезащита» в Учебном центре ФГУ ВНИИПО МЧС России.

Достоверность полученных результатов подтверждается экспериментальными данными более чем для 150 ТМ и ОС с применением для оценки эффективности огнезащиты ряда методик на основе ТА и нормативных методов в зависимости от функционального назначения, применением аттестованного оборудования, проведением не менее 3-х экспериментов при каждом испытании, статистической обработкой результатов опытов, получением сходимости и корреляции данных.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в настоящей работе, подтверждена большим объемом ТА исследований различных классов текстильных материалов различного назначения и средств огнезащиты (различного состава и механизма действия), соответствием результатов прогноза огнезащищенности текстильного материала, огнезащитной эффективности ОГЭС и результатов стандартных экспериментов, положительным опытом внедрения результатов работы в целях идентификации продукции при решении задач лицензирования и сертификации услуг в области огнезащиты и осуществления контроля качества ОГЭС и контроля качества проведенных огнезащитных работ.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на I международной научно-практической конференции «Проблемы обеспечения пожарной безопасности Северо-Западного района» (Санкт-Петербург, 2001), XVI Научно-практической конференции «Крупные пожары: предупреждение и тушение» (Москва, 2001), VII Научно-практической конференции «Техносферная безопасность» (Ростов-на Дону, 2002), Международном симпозиуме «Комплексная безопасность России – исследования, управление, опыт» (Москва, 2002), XVIII Научно-практической конференции «Снижение риска гибели людей при пожарах» (Москва, 2003).

Публикации: по материалам выполненных диссертационных исследований опубликовано 11 печатных работ.

Объем и структура работы: работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Материалы изложены на 166 страницах машинописного текста, включающего 33 таблицы и 32 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность исследуемой проблемы, изложены общие положения диссертационной работы, цель и задачи исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор по изучению проблемы снижения горючести ТМ, методов получения огнезащитенных ТМ на основе натуральных и синтетических волокон и их смеси, а также методов оценки пожароопасности. Проведен анализ существующих методов исследований в данной области и наиболее применяемых для огнезащиты ТМ ЗГ. Приведено обоснование выбора исследований.

Вопросы процесса горения полимеров и его подавления изучались и описаны в работах Д.А.Франк-Каменецкого, А.Т.Мержанова, Н.А.Халтуринского, А.А.Берлина, В.И. Кодолова, М.А.Тюгановой, Р.М.Асеевой, Д.Сполдинга, Д.Драйздейла и других исследователей.

Возрастающий объем производства полиэфирна во всем мире, обуславливает широкое применение полиэфирных тканей или тканей из смеси полиэфирных и натуральных волокон, что послужило основанием для выбора объекта исследований.

В результате аналитических исследований можно сделать вывод, что значительный интерес представляет использование фосфорсодержащих со-

единений, наиболее эффективно действующих на подавление процесса термоокисления целлюлозных, полиэфирных и из смеси волокон.

Несмотря на значительное количество исследований, до сих пор не решена проблема объективной оценки и контроля качества эффективности огнезащиты ТМ, в зависимости от функционального назначения. Кроме того недостаточно изучено влияние ОС на эксплуатационные характеристики ТМ.

Исходя из существующих представлений о термоокислении и горении ТМ, были сформулированы основные направления исследований:

- Разработка методик испытаний эффективности огнезащитной обработки ТМ;
- Исследование процессов, протекающих при терморазложении материалов;
- Разработка методик контроля качества эффективности огнезащиты ТМ;
- Разработка комплексной системы оценки пожаробезопасности ТМ.

Во второй главе исследовался процесс термоокисления и горения ТМ, подвергнутых огнезащитной обработке.

При обосновании требований к средствам огнезащиты ТМ необходимо получение экспериментальных данных о закономерностях процесса воспламенения и распространения пламени по поверхности ТМ.

Для проведения исследований по выявлению основных закономерностей возможности воспламенения и скорости распространения горения по текстильному, в том числе огнезащищенному, материалу в зависимости от плотности, структуры и состава ткани был использован метод определения воспламеняемости согласно ГОСТ Р 50810-95, который позволяет оценить способность текстильных материалов (тканей, нетканых полотен) сопротивляться воспламенению от малокалорийного источника зажигания (эквивалентного горящей спичке), устойчивому горению и используется для оценки их огнезащиты.

Были выбраны текстильные материалы разного функционального назначения, представляющие собой драпировочные, гардинные, мебельные ткани, ткани для специальной защитной одежды, постельных принадлежностей и штор, отличающиеся по химическому составу, структуре, поверхностной и линейной плотности.

На исходных тканях указанных групп проводились исследования:

- закономерностей влияния плотности ткани на скорость распространения пламени в направлении утка и основы;
- закономерностей влияния различных по реакционной способности огнезащитных составов на эффективность действия в зависимости от химического состава, структуры материала и его плотности;
- по выбору оптимального количества огнезащитного средства в зависимости от химического состава, структуры ткани и ее плотности;
- возможностей объективной оценки огнезащитной эффективности состава для тканей в зависимости от их функционального назначения;
- возможности контроля качества огнезащитных составов для тканей различными методами.

Зависимости влияния плотности и состава материала на линейную скорость распространения пламени по поверхности от воздействия малокалорийного источника зажигания представлены на рис. 1.

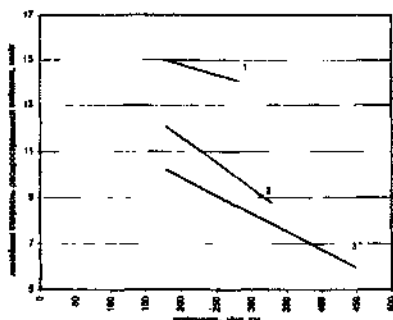


Рис. 1 Зависимость скорости распространения пламени от плотности и состава ткани.

- 1 — из смешанных волокон ПЭ/хлопок в соотношении 65/35 (ткани «Лидер 180», «Лидер 285», «Мебельная»).
- 2 — из смешанных волокон ПЭ/хлопок в соотношении 50/50 (ткани «Лидер 220», «Фейерверк», «Гобелен»).
- 3 — из натуральных волокон (ткани «Гик матрашный», «Юнона», «Парусина полульняная»).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением плотности материала, скорость распространения пламени заметно снижается.

Кроме того, имеются некоторые отличия в характере горения тканей. Так парусина полульняная, представляющая собой более плотный материал с тройным плетением нитей, распространяет пламя по поверхности практически в два раза медленнее, чем хлопчатобумажная ткань, и общее время пламенного горения в условиях испытаний составляет в среднем около 2 минут. Образец тика матрадного, имеющий однониточное саржевое плетение, поддерживает пламенное горение в среднем 55 секунд, а остаточное тление может составлять более трех минут, что можно связать с различием структуры целлюлозных материалов и их поверхностных плотностей.

Как следует из анализа полученных экспериментальных результатов, динамика распространения фронта пламени по вертикальному образцу целлюлозы носит регулярный характер.

Несколько иной характер возникновения и распространения горения наблюдается у материалов из 100% полиэфира. При воздействии тепловых потоков из зоны пламени на полиэфирную ткань наблюдается её оплавление с дальнейшим термоокислительным разложением полиэфира, при котором образуется значительное количество летучих, в том числе горючих продуктов, попадающих в газовую фазу горения. В результате интенсивного протекания

окислительных процессов в газовой фазе выделяется значительное количество тепла, способствующего устойчивому горению полимера.

Проведенные экспериментальные исследования динамики распространения фронта горения по вертикальной поверхности полиэфирных тканей показали, что процесс носит нерегулярный характер для образцов, независимо от их ориентации по направлению основы или утка.

Как показали исследования (рис.1), на процесс воспламенения и распространения пламени по поверхности ТМ, представляющих собой смесь целлюлозных и полиэфирных волокон, в значительной степени оказывает влияние количественное соотношение ПЭ:Ц. Если провести сравнение линейных скоростей распространения по поверхности тканей из смеси волокон, можно отметить некоторое увеличение их численного значения в зависимости от увеличения содержания полиэфира. Целлюлозные волокна выполняют роль каркаса для термопластичного полиэфира, поэтому при воспламенении ткани из смеси волокон отчетливо наблюдается прохождение фронта пламени и некоторое увеличение линейной скорости его распространения у тканей в направлении нити полиэфирной составляющей (ткани «Фейерверк», «Гобелен», «Мебельная»).

Была изучена эффективность огнезащитного действия фосфоразотсодержащих ОС различной реакционной способности «МС-Т» (водный раствор неорганических солей фосфорной и серной кислот со специальными добавками) и «ОСТМ-2000» (соль аминотрисметилфосфоновой кислоты) и влияние на эффект огнезащиты соотношения компонентов «полиэфир/хлопок» в составе тканей.

Для этого ткани с разным содержанием ПЭ, обрабатывались указанными составами, и сравнивалось их процентное содержание и влияние на эксплуатационные свойства материала (рис.2).

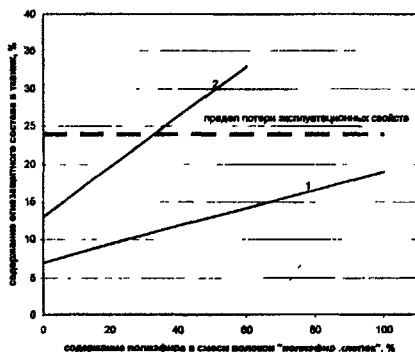


Рис. 2 Зависимость требуемого для эффективной огнезащиты расхода огнезащитного состава от процентного содержания полиэфира в тканях.
1 – ткани, обработанные огнезащитным составом «ОСТМ-2000»;
2 – ткани, обработанные огнезащитным составом «МС-Т».

На рис.2 видно, что с увеличением содержания ПЭ снижается эффективность огнезащитного действия состава МС-Т. Необходимое для эффективной огнезащиты процентное содержание состава, приводит к потере эксплуатационных свойств материала. Как следует из полученных экспериментальных данных, для тканей из смеси «полиэфир-хлопок» с полиэфирной составляющей, превышающей 33%, эффект нормативной огнезащиты без потери эксплуатационных свойств наблюдается только при использовании огнезащитного состава «ОСТМ-2000».

Изученные зависимости влияния расхода ОС на воспламеняемость ТМ с различным содержанием ПЭ составляющей имеют линейный характер, что позволяет проводить оптимизацию системы «ОС+ТМ», при минимальном количестве экспериментов путем экстраполяции прямых.

Для количественной оценки процессов, протекающих в конденсированной и газовой фазах, при термоллизе и горении текстильных материалов были проведены комплексные термоаналитические (ТА) исследования. Изучались закономерности термолиза этих материалов и основные аспекты действия различных замедлителей горения, входящих в состав огнезащитных пропиток, на термодеструкцию тканей.

Применялись следующие методы ТА: термогравиметрия (ТГ), и термогравиметрия по производной (ДТГ), позволяющие получать информацию о диапазонах и скоростях разложения материала и его газовыделения, дифференциально-термический анализ (ДТА) для получения данных о динамике тепловыделения или поглощения тепла. Кроме того, применялся совмещенный анализ выделенного горючего газа (АГТ), позволяющий получать данные о количестве и динамических характеристиках выделения горючих газов (ГГ) в ходе термического анализа.

ТА исследования выполнялись с использованием двух разных классов приборов: термоаналитического комплекса "Du Pont-2100" и "Дериватограф С". Исследования проводились в предварительно оптимизированных условиях эксперимента. Для решения этой задачи варьировались: скорость нагрева, состав газовоздушной среды, форма, масса и дисперсность образца. Критериями выбора являлись приближенность к условиям начальной стадии развития реального пожара и соблюдения достаточной точности определения ТА характеристик и разрешения пиков кривых.

В указанных условиях проведены сравнительные ТА испытания различных образцов текстильных материалов (рассмотренных ранее) как чистых, так и из смеси - с различным соотношением (процентным содержанием) компонентов, обработанные и не обработанные огнезащитными составами (МС-Т, ОСТМ-2000). Характерные данные ТГА приведены в табл.1.

Для Ц тканей анализ полученных ТА данных (табл.1) и зависимостей показал, что термодеструкция образцов защищенных составами "МС-Т" и "ОСТМ-2000", также как и исходных, сопровождается двумя, а для "ОСТМ-2000" - тремя, максимумами скорости потери массы и двумя пиками ДТА.

Сравнительный анализ ДТГ, ДТА и АГТ зависимостей показал, что процессы в области температур более 250 °С происходят с выделением горючих газов, при этом температуры максимумов скорости потери массы близки или совпадают с температурами максимумов тепловыделения и выделения горючих газов.

Таблица 1.

Характерные результаты исследования образцов тканей с различной степенью огнезащиты.

Состав ткани	Огнезащитный состав	Огнезащитная эффективность	T _{прог} , °С	T ₁ , °С	A ₁ , %/мин	T ₂ , °С	A ₂ , %/мин	T ₃ , °С	A ₃ , %/мин	m ₂ , %
100% хлопок	-	ЛВ	252	348	41.4	375	24.8	-	-	0.1
100% хлопок	МС	ТВ	192	276	30.3	305	9.5	-	-	3.3
100% хлопок	ОСТМ-2000	ТВ	231	298	49.3	-	-	471	4.1	4.7
50%х/б, 50%ПЭ	-	ЛВ	281	358	23.6	454	17.1	559	6.9	0.5
50%х/б, 50%ПЭ	ОСТМ-2000	ТВ	199	258	12.6	425	10.5	531	2.2	9.4
100% полиэфир	-	ЛВ	386	-	-	464	36.6	566	5.8	1.3
100% полиэфир	ОСТМ-2000	ТВ	342	-	-	421	31.7	555	2.8	3.2
33% х/б, 67 % ПЭ	-	ЛВ	276	361	9.0	450	28.3	536	4.9	0.4
33% х/б, 67 % ПЭ	ОСТМ-2000	ТВ	246	312	7.7	440	13.7	527	2.6	8.4
65% ПЭ, 35%х/б	-	ЛВ	308	353	14.2	445	24.0	514	7.4	0.5
65% ПЭ, 35%х/б	После стирки	-	298	363	20.6	448	18.0	502	8.3	0.1
65% ПЭ, 35%х/б	МС	ЛВ	192	281	14.6	454	15.6	-	-	6.2
65% ПЭ, 35%х/б (д)	ОСТМ-2000	ТВ	221	281	9.5	431	7.4	558	2.7	8.3
49% ПЭ, 51%х/б	-	ЛВ	300	355	17.8	452	15.7	531	7.4	1.3
49% ПЭ, 51%х/б	МС	ЛВ	200	292	10.6	458	16.1	540	3.1	4.7
49% ПЭ, 51%х/б	ОСТМ-2000	ТВ	237	290	9.1	417	10.1	535	2.4	7.3

*Выделены жирным шрифтом характеристические данные ТА - показатели эффективности огнезащиты текстильного материала.

Отличия полученных результатов испытаний на пожарную опасность между исходными и огнезащищенными материалами на основе Ц ткани (па-

русина полульняная, бязь и т.д.) объясняются различием их термодеструкции.

Основные аспекты действия указанных антипиренов на деструкцию хлопковой ткани проявляются как в уменьшении скорости разложения макромолекул целлюлозы - гемцеллюлозы (интенсивность первого пика ДТГ - A_1) и соответственно скорости газификации среды (причем амплитуда максимума скорости деструкции уменьшается примерно в четыре раза), так и в эффекте снижения максимальной скорости окисления карбонизованной после основного газовыделения составляющей материала - (интенсивность второго пика ДТГ - A_2) - этапа термоокислительной деструкции в диапазоне температур 350-500 °С, ответственного за тление и разрушение карбонизированной сетки материала.

Данные композиционного анализа, на примере Ц ткани, показывают, что с обработкой ее ОС увеличивается количество образующегося кокса и увеличивается его устойчивость к окислению. (Рис.3)

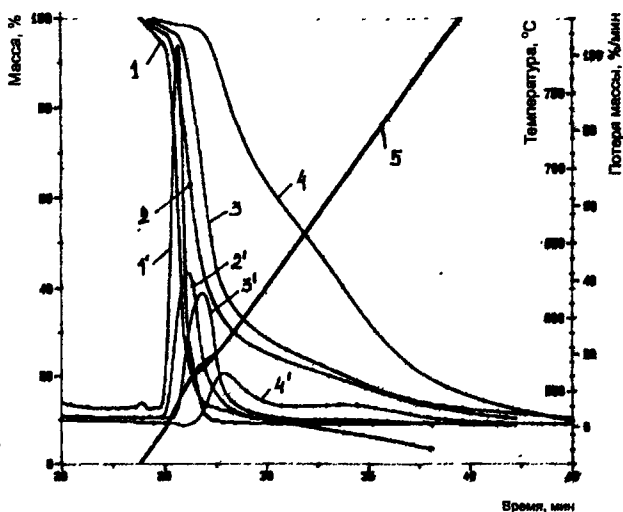


Рис.3. ТГ (1,2,3,4) и ДТГ (1', 2', 3', 4') кривые окисления кокса образцов целлюлозной ткани с обработкой составами МС-Т и ОСТМ-2000;
1, 1' - исходный образец ткани, 2, 2' - 15% МС-Т;
3, 3' - 20% МС-Т; 4, 4' - 20% ОСТМ-2000; 5 - температура.

Полученные результаты анализа динамики выделения при термоллизе горючих газов показывают, что на стадиях термодеструкции целлюлозы и окисления кокса происходит закономерное уменьшение интенсивности выделения ПГ и их суммарного выхода.

Для ТМ из смеси волокон анализ полученных ТА данных и зависимостей последовательного сравнительного термического анализа (ТА) - огнезащищенных и незащищенных исходных составляющих тканей, а также их композиций показал, что у них имеются также существенные закономерные отличия.

Изменение характеристик кривых ТА происходит так же, как и определяемая нормативным методом эффективность действия ОС, в зависимости от его реакционной способности и величины расхода (табл. 2 и рис. 4-5).

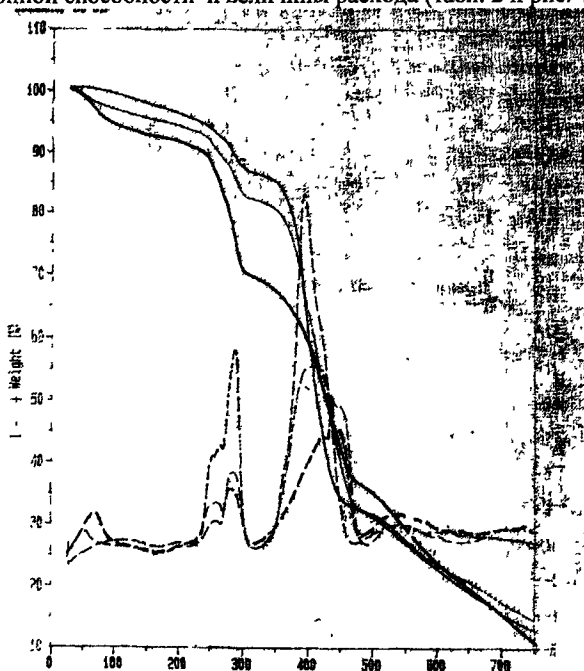


Рис. 4. Характерные ТА зависимости тканей из смеси волокон (Ц/ПЭ), обработанных составом ОСТМ-2000

I, I' 80:20 % - Ц/ПЭ

II, II' 60:40 % - Ц/ПЭ

III, III' 65:35 % - Ц/ПЭ

Данные композиционного анализа показывают, что с обработкой ткани ОС (и при увеличении его концентрации), увеличивается количество образующегося при термическом воздействии кокса, а также его устойчивость к окислению. Данные анализа горючих газов (рис.5) показывают, что в результате огнезащитной обработки, в том числе при увеличении концентрации ОС, для ТМ происходит закономерное уменьшение суммарного выхода и ин-

тенсивности выделения ГГ, однако только для тканей обработанных составом ОСТМ-2000 указанное уменьшение наблюдается в области температур разложения полиэфира (350-500°C).

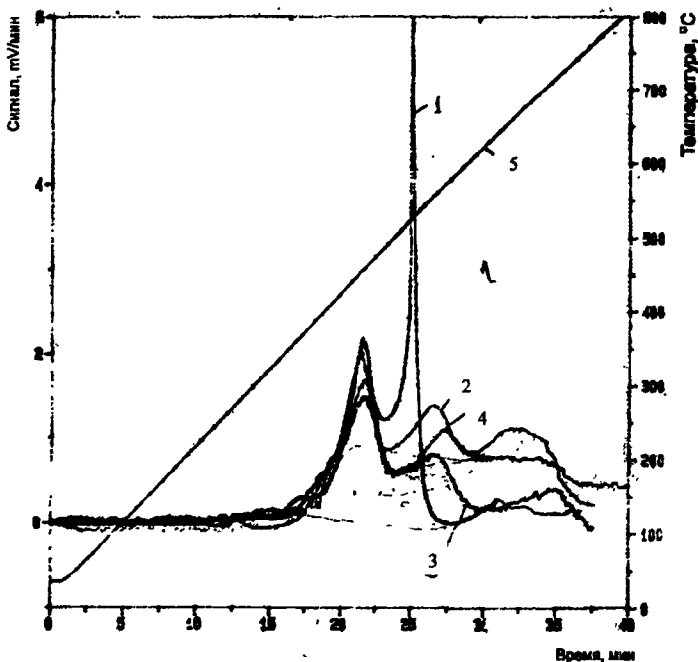


Рис. 5. Динамика выделения горючих газов при совмещенном термическом анализе образцов для смеси ткани (67% полиэфир – 33% хлопок):
1 – исходный образец; 2 – привес 10% ОСТМ-2000; 3 – привес 20% ОСТМ-2000;
4 – привес 20% МС-Т; 5 – температура.

Таким образом, полученные результаты по корреляции данных ТА и стандартных методов оценки воспламеняемости и горючести текстильных материалов, обработанных огнезащитными составами, позволяют объяснить различия в эффективности исследованных огнезащитных составов на смешанные ткани различием механизма их действия. Так для состава ОСТМ-2000 он заключается не только в модифицировании хлопковой составляющей смешанной ткани, но и в ингибировании терморазложения второй составляющей - термопластичного полимера.

Состав "МС-Т" эффективен только для целлюлозных тканей, т.к. соединения неорганических солей фосфорной кислоты, в основном, влияют на процессы, протекающие в конденсированной фазе в направлении увеличения выхода нелетучего коксового остатка и уменьшения количества горючих

продуктов разложения, и не оказывают влияния в данном случае на подавление газозащитных реакций горения полиэфира.

В третьей главе рассмотрены особенности оценки эффективности и выбора средств огнезащиты для обеспечения пожаробезопасности ТМ различного назначения (специальной защитной одежды, мягкой мебели и постельных принадлежностей)

Современная защитная одежда выполняет сложную и ответственную функцию обеспечения условий для безопасной и комфортной работы человека, в том числе, экстремальных условиях.

В зависимости от специфики эксплуатации, к этим материалам могут предъявляться и другие требования, которые должны быть четко сформулированы в технических условиях, как на материалы, так и на изделия в целом.

Особое место при рассмотрении требований к тепло- и огнезащитным характеристикам специальной защитной одежды занимает разработка комплекса критериев, показателей, их обеспечивающих и, соответственно, экспериментальных методов оценки этих показателей и, особенно, методов оценки, применительно к различным условиям их эксплуатации. При этом важно учесть, чтобы эти показатели и методы их определения были применимы в широком спектре востребованности и, в том числе, на этапе разработки новых реценгур ТМ с требуемыми свойствами.

В качестве комплекса параметров, регламентирующих пожаробезопасность, предлагается использовать следующие характеристики текстильных защитных материалов:

- воспламеняемость;
- устойчивость к воздействию лучистого теплового потока;
- устойчивость к непосредственному воздействию открытым пламенем.

Для определения воспламеняемости ТМ верхнего слоя рабочей одежды может быть использован разработанный нами ГОСТ Р 51080-96.

Для проведения исследований устойчивости к воздействию лучистого теплового потока нами была разработана экспериментальная установка, позволяющая воспроизводить различные по численному значению уровни лучистого теплового потока в диапазоне 0 до 60 кВт/м², падающего на материал (или пакет материалов) и оценивать не только коэффициент ослабления, как это предложено в ИСО 6942, но также температуру обратной стороны поверхностного слоя защитной одежды или пакета материалов для оценки степени их безопасной эксплуатации применительно к кожному покрову человека.

Устойчивость материалов специальной защитной одежды к воздействию открытого пламени определяется величиной теплового потока, пропускаемого исследуемым защитным материалом при воздействии открытого пламени тепловой мощности до 80 кВт/м². Измеряемой величиной, характеризующей сопротивляемость прохождению пламени и нагрева внутренней поверхности материала, является время увеличения температуры на 24⁰ С.

Метод косвенно связан с определением условий, исключающих возможность нагрева внутренней поверхности одежды до температуры 45⁰С, путем определения критических дифференциальных условий достижения порогового значения равного 24⁰С.

Научный и практический интерес представляет определение оптимального соотношения компонентов состава ткани из смеси волокон, при котором наблюдается наибольший огнезащитный эффект от применения ОС.

Были проведены исследования на образцах различных материалов рабочей одежды, отличающихся между собой содержанием в составе материала хлопка и полиэфира (100% - хлопок; 60%- хлопок + 40% - полиэфир; 35% - хлопок + 65% - полиэфир; 20 % - хлопок + 80% - полиэфир; 100% - полиэфир). Все исследуемые образцы были обработаны антипирином ОСТМ-2000 с одинаковым расходом с помощью плюсовочно-термофиксационного метода.

Исследования по оценке эффективности огнезащиты проводились разработанным комплексом методов. Было установлено, что оптимальное соотношение компонентов состава «хлопок-полиэфир» при котором огнезащита возрастает, составляет 60:40.

С целью объяснения полученных закономерностей были проведены термоаналитические исследования (табл. 2).

Таблица 2.

Результаты термогравиметрического анализа и определения кислородного индекса огнезащитенных тканей различного состава

Ткань	Зольный остаток	Коксовый остаток	V _{макс} , %/мин	T _{макс} , °С	КИ,%
Хлопок (100%)	14,1	56	19,2	281	51
ПЭ (100%)	9,1	72	27,8	410	29
Хлопок:ПЭ (20:80)	10,9	69	<u>3,3</u> 19,3	<u>285*</u> 396	32
Хлопок:ПЭ (35:65)	13,0	68	<u>4,9</u> 20,9	<u>288*</u> 404	34
Хлопок:ПЭ (60:40)	14,7	64	<u>11,9</u> 9,4	<u>286*</u> 437	42

* - температура первого пика

Анализ значений выявленных нами ТА критериев эффективности огнезащиты подтверждает оптимальность выбора рецептуры.

Так, для ткани с 40%ным содержанием ПЭ характерно самое большое снижение максимальной скорости разложения полиэфирной составляющей

(9,4 %/мин по сравнению с 27,8% /мин для 100% ПЭ), максимальное значение зольного остатка и минимальная потеря массы при 500^oC.

Следовательно, в присутствии хлопка фосфорсодержащий замедлитель горения оказывает более существенное влияние на термоллиз термопластичного волокнообразующего полимера, входящего в состав ткани, ингибируя его разложение.

По результатам испытаний оптимальной с точки зрения гигиенических свойств по максимальному содержанию хлопка без потери огнезащитных свойств также является рецептура ткани с полиэфиром и хлопком в соотношении 40:60.

Результаты сравнительного анализа эксплуатационных характеристик тканей из смеси волокон разработанной рецептуры и используемых тканей из термостойких волокон «Номекс», «Герлон», а также пакетов из этих материалов подтверждают возможность ее использования для специальной защитной одежды. При этом, предлагаемая огнезащитная ткань не уступает по прочностным характеристикам и по показателям гигроскопичности, имея меньшую стоимость.

До настоящего времени для оценки пожароопасности тканей обивочных мебельных при проведении огнезащитной обработки использовали метод, изложенный в ГОСТ 50810-95, или метод КИ. Однако при таком подходе абсолютно не учитывались конструктивные особенности мебельных элементов. В связи с этим, нами разработаны методики, позволяющие определить комплекс показателей воспламеняемости и распространения пламени (тления) и классифицировать пожарную опасность мягкой мебели или ее элементов. Показатели определяются на разработанной экспериментальной установке, реализующей тепловое воздействие, имитирующее реальные условия и источники зажигания – зажженная спичка или сигарета.

Были проведены испытания на воспламеняемость элементов мягкой мебели из комбинаций материалов различного состава. В качестве обивочных материалов были использованы ткани отечественного производства, выпускаемые на хлопко-прядильных фабриках, трудновоспламеняемые ткани на основе термостойких волокон, натуральная кожа, винилискожа, огнезащитные смесовые ткани из полиэфирных и хлопковых волокон. В качестве набивочных материалов – вспененный эластичный полиуретан (пороло), хлопчатобумажная вата.

Было установлено, что в испытаниях по разработанной методике при достаточном уровне сопротивления к воспламенению от малокалорийных источников зажигания некоторые ткани и материалы, например, огнезащитные, трудновоспламеняющиеся (ТВ) целлюлозные ткани или ткани из смеси волокон полиэфира и хлопка, при использовании их в сочетании с легковоспламеняемым набивочным материалом – хлопчатобумажной ватой, классифицируются, как легковоспламеняемые. Таким образом, испытания по разработанной методике, вошедшей в НПБ 257-2002 дают более точную

картину, приближенную к реальным условиям эксплуатации материала и его функциональному назначению.

Представляется, что различия в условиях экспериментов, обусловленные расположением и композиционным составом образцов, мощностью, расположением и продолжительностью действия источников зажигания двух рассматриваемых методов, меняют условия теплового воздействия на образец испытуемого материала и могут координально изменить картину воспламенения и распространения пламени одного и того же материала. Представляется целесообразным в дальнейшем сформировать регламентные требования, основывающиеся на предложенной классификации воспламеняемости материалов и ограничивающие применение легковоспламеняемых композиций мягкой мебели в общественных зданиях.

В связи с отсутствием требований и методов оценки, позволяющих установить уровень пожарной безопасности и классификацию воспламеняемости постельных принадлежностей, нами была разработана установка и методика классификационной оценки воспламеняемости постельных принадлежностей (аналог ИСО 12952), применимые для текстильных изделий, входящих в состав композиции постельных принадлежностей.

Эксперименты с использованием широкого класса материалов постельных принадлежностей, отличающихся, как по своему функциональному назначению, так и по используемым для них изготовления волокнам, показывают, что при одинаковых условиях испытаний, показатели воспламеняемости зависят от сочетания материалов в композиции. Так, введением в комплект материалов одного огнезащитного компонента, можно достичь необходимого эффекта огнезащиты композиции в целом.

Для огнезащиты ТМ постельных принадлежностей может быть использован способ поверхностной обработки ОС. Однако, обеспечивая высокий огнезащитный эффект, ОС зачастую снижают эксплуатационные показатели текстильных материалов. С целью получения эффективной огнезащиты, при обработке тканей ОС без ухудшения прочностных характеристик и параметров дымообразования и выхода токсичных продуктов горения, были проведены исследования по оптимизации расхода огнезащитного состава «ОСТМ-2000» при поверхностной обработке с применением разработанного комплексного подхода к оценке эффективности огнезащиты (с использованием совокупности методов).

Результаты исследований показали, что оптимальная концентрация состава «ОСТМ-2000», составляет 15% с расходом на 1 м^2 целлюлозной ткани (плотностью 182 г/м^2) 150 г, что существенно ниже значений технологических параметров, широко используемых в настоящее время в этой области, огнезащитных составов «Пироватекс» и «Антипирен Т-2».

Проведены исследования по определению выхода токсичных продуктов горения СО и СО₂, а также дымообразующей способности ТМ. Полученные экспериментальные данные подтвердили возможность применения огнезащитного состава ОСТМ-2000, снижающего эффект токсичного выхода

газообразных продуктов терморазложения и дымообразования обработанных им тканей. Кроме того, технология обработки позволяет получить текстильные материалы пониженной пожарной опасности устойчивые к сухим чисткам без изменения огнезащитного эффекта, с хорошими санитарно-гигиеническими свойствами без ухудшения прочностных показателей.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили целесообразность применения предложенного огнезащитного состава ОСТМ-2000, для снижения горючести, воспламеняемости, токсичности продуктов горения при термодеструкции ТМ без существенного снижения их качественных показателей.

Четвертая глава посвящена разработке системы и методов контроля качества огнезащиты ТМ.

Для подтверждения соответствия огнезащитных составов своему назначению и обеспечения надежности и качества огнезащитной обработки требуется разработка объективных методов контроля огнезащитной эффективности.

Кроме установления соответствия внешнего вида и технологических показателей покрытия, требованиям технической документации на применение, технологии производства и эксплуатации, обеспечивающих требуемую огнезащитную эффективность, необходимо наличие экспресс-методов контроля качества обработанного огнезащитным составом текстильного материала.

Осуществление инструментального экспресс контроля предлагается проводить с использованием двух подходов (принципов испытаний).

Первый – оценочный подход. Для оценки качества огнезащиты непосредственно на объекте выбраны два метода, отличающиеся использованием 2-х различных источников зажигания (воспламенения) – свеча и спиртовая горелка. Проведенные сравнительные исследования показали, что более объективным является метод с использованием спиртовой горелки.

Второй – более точный и информативный, проводимый в лабораторных условиях, на отобранных на объекте образцах малого размера. В качестве такого метода был выбран ТА, осуществляемый путем сравнения термоаналитических характеристик и параметров огнезащитного текстильного материала с данными, представленными в технической документации на его производство или полученными при первичных испытаниях образцов рассматриваемого огнезащитного текстильного материала.

Проведенная оценка возможности применения данного метода для контроля соответствия пропитанного текстильного материала нормативному показателю воспламеняемости дала положительные результаты. Полученные результаты показали, что метод позволяет различить материалы, пропитанные по норме и пропитанные с отклонением от нормы примерно на 20%.

Анализ результатов, представленных в главе 2 (табл.1) исследований и применения ТА характеристик ТМ показал, что при отклонении расхода ОС от нормативного, наиболее информативными ТА характеристиками, свидетельствующими о наличии и действии огнезащитного состава являются:

- увеличение зольного остатка (%) при температуре окончания процесса деструкции;

- изменение точек максимумов ДТГ кривой (T_{\max} , °C; $A_1, \% \cdot \text{мин}^{-1}$);

- изменение $T_{\text{ирэ}}$ – экстраполированной точки начала разложения).

В качестве критериев экспресс-оценки эффективности огнезащиты для задач контроля качества огнезащиты, контроля соответствия пропитанного текстильного материала нормативному показателю воспламеняемости были выбраны приведенные ниже характеристики ТА кривых (термоаналитические показатели качества).

Результаты исследований показали, что для тканей на основе хлопка контроль огнезащитенности целесообразно проводить:

по величине зольного остатка,

температуре максимума 1го пика - $T_{\max 1}$,

величине (амплитуде максимума) второго пика - $A_2, \% \cdot \text{мин}^{-1}$.

Для смешанных тканей контроль огнезащитенности необходимо проводить по величине зольного остатка;

температуре максимума 2го пика - $T_{\max 2}$;

величине второго или третьего пика - $A_2, \% / \text{мин}$.

В ходе проведения исследований разработана методика экспресс-контроля качества огнезащиты текстильных тканей с применением методов ТА для контроля качества выполненных огнезащитных работ, а также в рамках лицензирования деятельности по проведению огнезащитных работ и сертификации услуг в этой области.

Разработаны технические требования к аппаратуре применяемой для контроля качества огнезащиты текстильных материалов, оптимальные условия экспериментов и требования к подготовке образцов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Выбраны методы и разработаны методики классификационной оценки огнезащитной эффективности ТМ в зависимости от функционального назначения (шторы, занавеси, материалы специальной защитной одежды, элементы мягкой мебели, постельные принадлежности);
2. Выявлено влияние состава и структуры исходных и огнезащитенных ТМ на скорость распространения пламени.
3. С использованием аппаратуры комплексного ТА, совмещенного с методом АГТ и методики композиционного анализа установлены основные закономерности изменения процесса пиролиза и термоокисления Ц, ПЭ и из смеси тканей (с различным соотношением ПЭ.Ц) в зависимости от химической природы огнезащитного состава и его концентрации
4. В результате ТА исследований исходных ТМ и с поверхностной огнезащитной обработкой огнезащитными составами на основе солей фосфорной кислоты и фосфоратосодержащих препаратов установлены критерии эффективности огнезащиты для Ц, ПЭ и из смеси тканей.

Наиболее полно и однозначно определяющие эффективность огнезащитного действия средств огнезащиты ТМ являются:

- для целлюлозных материалов: коксовый остаток, скорость окисления кокса, температура максимума первого пика, величина – амплитуда интенсивности второго пика

- для смешанных и полиэфирных материалов: коксовый остаток, скорость окисления кокса, экстраполированная температура начала разложения, ДТГ, величина – амплитуда интенсивности третьего пика

5. Разработана методика с использованием аппаратуры ТА для решения задач оценки эффективности средств поверхностной огнезащитной обработки ТМ и качества огнезащитных работ.

6. Разработан метод экспресс оценки качества огнезащитной обработки ТМ на объекте с использованием в качестве источника зажигания спиртовой горелки

7. Выявлены наиболее эффективные ОС и проведена оптимизация концентрации и расхода состава для каждой группы ТМ из Ц, ПЭ и из смеси волокон (с различным соотношением ПЭ/Ц)

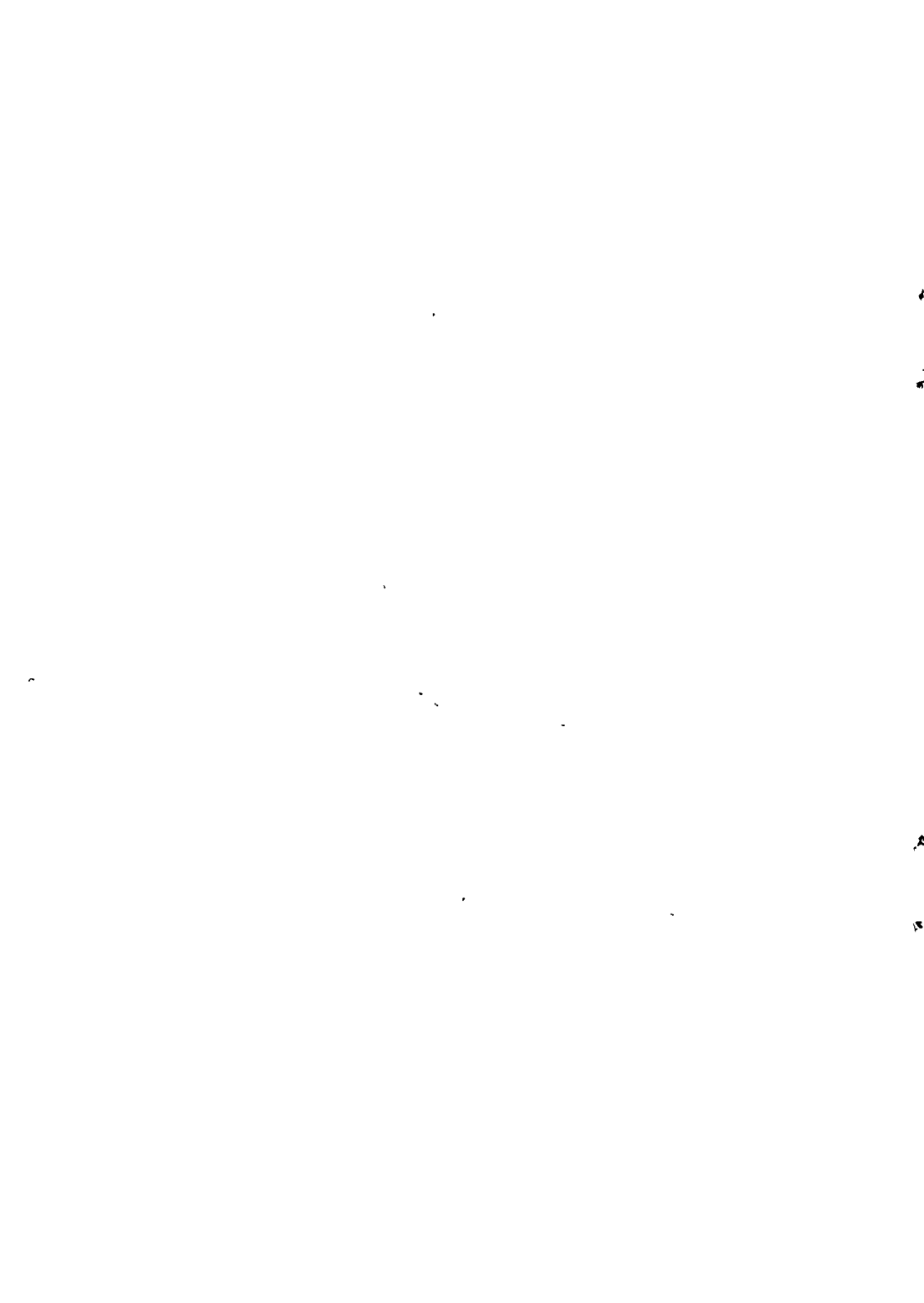
8. Разработаны нормативные документы для задач сертификации огнезащитных средств для ТМ и контроля качества огнезащиты

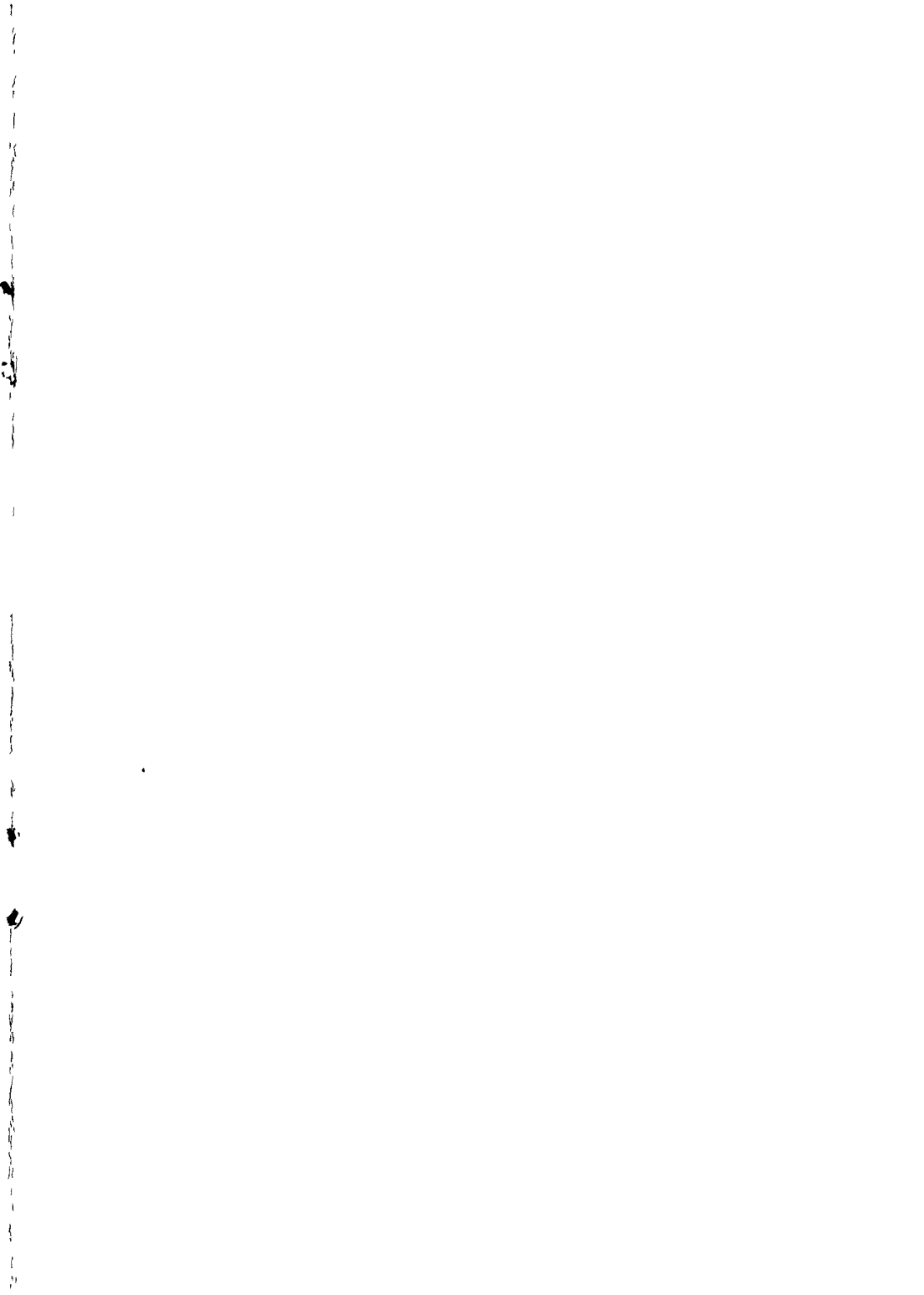
Результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И., Болодьян Г.И. Снижение горючести тканей из смеси хлопчатобумажной пряжи и полиэфирного волокна. //Химическая технология, 2001, № 8, С 17-20.
2. Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И., Болодьян Г.И. Снижение пожароопасности текстильных материалов на основе полиэфира. // Сборник материалов I международной научно-практической конференции «Проблемы обеспечения пожарной безопасности Северо-Западного района», Санкт-Петербург, 2001, С.262-263.
3. Смирнов Н.В., Константинова Н.И., Терещина Н.А., Болодьян Г.И. К вопросу об оценке эффективности огнезащиты материалов для постельных принадлежностей. // Сборник материалов XVI Научно-практической конференции «Крупные пожары: предупреждение и тушение», Москва, 2001, С.216-218.
4. Болодьян Г.И., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И., Молчадский О.И. Сравнительная оценка эффективности фосфоразотсодержащих замедлителей горения для текстильных материалов. // Сборник материалов XVI Научно-практической конференции «Крупные пожары: предупреждение и тушение», Москва, 2001, С. 214-216.
5. Болодьян Г.И., Константинова Н.И., Дудеров Н.Г. Зубкова Н.С. Снижение пожарной опасности тканей для защитной одежды из смеси волокон. // Материалы VII Научно-практической конференции «Техносферная безопасность», Ростов-на Дону, 2002, С. 247-251.
6. Зубкова Н.С., Болодьян Г.И., Константинова Н.И., Терещина Н.А. Принципы выбора тканей для изготовления пожаробезопасной спецодежды. // Текстильная промышленность, 2002, № 10, С. 19-21.
7. Константинова Н.И., Болодьян Г.И. Огнезащита тканей для рабочей одежды из смеси волокон. // Сборник материалов Международного симпозиума «Комплексная безопасность России – исследования, управление, опыт», Москва, 2002, С.318-319.
8. Зубкова Н.С., Константинова Н.И., Болодьян Г.И. Огнезащитные текстильные материалы. // Сборник материалов Международного симпозиума «Комплексная безопасность России – исследования, управление, опыт», Москва, 2002, С. 124-125.
9. Болодьян Г.И. Комплексный подход к созданию огнезащитных текстильных материалов. // Пожарная безопасность, 2003, № 1, С.24-24.
10. Дудеров Н.Г., Константинова Н.И., Молчадский О.И., Болодьян Г.И. Оценка качества огнезащитной обработки тканей. // Пожарная безопасность, 2003, № 4, С. 103-107.
11. Дудеров Н.Г., Константинова Н.И., Молчадский О.И., Болодьян Г.И. Контроль качества огнезащиты специальной защитной одежды. // Сборник материалов XVIII научно-практической конференции «Снижение риска гибели людей при пожарах», Москва, 2003, С.177-178.

Подписано в печать 23.03.04 г. Формат 60x84/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,63 . Уч.-изд. л. 1,43. Т. – 90 экз. Заказ № 36.

Типография ФГУ ВНИИПО МЧС России.
143903, Московская обл., Балашихинский р-н,
пос. ВНИИПО, д. 12





05.24 - 05.26

РНБ Русский фонд

2006-4

5760

15 АПР 2004

