

Введение Антипирены – это химические вещества, которые добавляются в горючие материалы для придания им большей сопротивляемости воспламенению. Термин «антипирен» говорит о функции, а не о химическом классе. Антипирены замедляют или сдерживают процесс возгорания. В качестве антипиренов применяется широкий спектр различных химических веществ минеральные (основанные на алюминии и магнии), фосфорсодержащие, азотсодержащие, галогены. Механизм защитного действия антипиренов можно описать следующим образом: материал подвергается воздействию высоких температур от открытого огня, при этом антипирены в поверхностных слоях подвергаются термическому разложению и образуют материалы, не поддерживающие горение. Далее эта термически активная масса химических материалов вспенивается и образует особый слой, который защищает текстильный материал от дальнейшего воздействия пламени. Данный защитный слой блокирует поступление кислорода и тепла к слоям ткани, что обеспечивает остановку дальнейшего распространения пламени. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: · 1) газообразным веществам (горючим и свободных радикалов окажутся в газовой фазе одновременно с топливом, что обеспечит максимальную эффективность действия антипирена. Скорость образования галогенрадикалов должна быть такой, чтобы улавливание активных радикалов могло происходить в течение всего времени, пока температура на поверхности остаётся выше температуры возгорания летучих. 2) твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным). При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и пр. При выборе антипирена необходимо учитывать несколько факторов, главный из которых – тип материала и требования по огнеопасности. Другим важным условием является поведение антипирена при переработке в изделие – т.е. термостабильность, температура плавления, качество смешения с материалом. Эффективность антипиренов не зависит от степени их диспергирования или растворимости в полимере, так как большинство реакций, связанных с торможением горения происходит в газовой фазе. Поэтому эффективность добавок определяется по скорости диффузии галогенрадикалов, и скорости их взаимодействия со свободными радикалами. Необходимо также учитывать влияние антипирена на физико-механические, электрические и прочие свойства, определяемые конечным применением изделия. Вот здесь как раз и оказывается важным фактор равномерного диспергирования. Более того, рекомендуется выбирать антипирен таким образом, чтобы галогенрадикалы образовывались при той же температуре, что и горючие продукты пиролиза полимера. Таким образом, поглотители свободных радикалов окажутся в газовой фазе одновременно с топливом, что обеспечит максимальную эффективность действия антипирена. Скорость образования галогенрадикалов должна быть такой, чтобы улавливание активных радикалов

могло происходить в течение всего времени, пока температура на поверхности остаётся выше температуры возгорания летучих. Важную роль, для определения возможности использования того или иного материала, играют правильно выбранные критерии оценки пожарной опасности материала. С этой целью осуществлен комплекс исследований по оценке эффективности огнезащиты текстильных материалов в зависимости от функционального назначения и способам модифицирования материалов с целью придания им требуемых пожаробезопасных свойств. Достаточно большое количество ГОСТов и различных международных методик используется для исследования показателей пожарной опасности использования текстильных материалов в тех или иных областях. Например, декоративно-накидочные материалы, постельные принадлежности, специальная защитная одежда проходят испытания по ГОСТам, сертифицируются и только тогда могут быть использована по назначению. Выбор материала для той или иной цели осуществляется в зависимости от функционального назначения, предъявляются определенные требования, и проводится тестирование материалов в соответствии с установленными нормативами. К декоративно-обивочным материалам предъявляются менее жесткие требования, однако дым и токсичность необходимо снижать и получать материалы с пониженным дымообразованием и токсичностью продуктов горения. Очень сложно получить материал, который удовлетворял бы всем требованиям, поскольку эти материалы должны обладать не только устойчивостью к воздействию открытого пламени, теплозащитной эффективностью, сопротивляться каплям расплавленного металла и искрам, воздействию электрической дуги, но эти свойства должны сохраняться в процессе многократных стирок и химчисток. Поэтому в большинстве случаев разработанные в соответствии с нормативной документацией методы испытаний дают информацию о материале, но не позволяют определить защитные функции изготавливаемой из этого материала. В итоге приходится проводить опытную носку, и срок внедрения этого материала достаточно длительный, поскольку в процессе опытной носки могут быть выявлены недостатки, и потребоваться корректировка технологии. Существует два основных способа получения текстильных материалов с пониженной пожарной опасностью: - получение текстильных материалов из термостойких волокон, обладающих пониженной горючестью; - модифицирование натуральных или химических волокон замедлителями горения, которые обеспечат снижение горючести и дымообразования токсичных продуктов горения. Материалы первого типа, обладают высокими физико-механическими и огнезащитными показателями, которые сохраняются в процессе длительной эксплуатации. Данные материалы имеют достаточно много преимуществ в плане пожарной безопасности. Но ценовая политика, а также трудность получения эффективного сырья ограничивают область использования этих волокон в текстильном секторе, в

частности для получения спецодежды. Производства термостойких волокон в Российской Федерации нет. Поэтому такие материалы используют в специальных областях, например, в военной технике. Для получения материалов второго типа используются многотоннажные волокна, которые более доступны по цене. Для снижения горючести таких волокон могут быть использованы различные методы модифицирования, известны три основных метода модифицирования, также возможно сочетание этих методов (табл. 1).

Химическое модифицирование используется для получения материалов, в которые на стадии получения полимера добавляется фосфорсодержащий мономер, и таким образом получается уже сополимер, обладающий огнезащитными свойствами. Эти волокна в промышленном масштабе выпускаются около 30 лет, но имеются определенные ограничения в областях использования материалов из этого волокна, так как: нельзя ввести достаточно большое количество замедлителя горения, поскольку резко изменяются технологические показатели полимера, что обуславливает сложность формования волокна. Также полученный полимер характеризуется низкой вязкостью расплава при поджигании. Поэтому эти материалы, обладающие пониженной горючестью и сохраняющие свойства в процессе многократной стирки и чистки, не могут использоваться в качестве декоративно-обивочных материалов в мебельной промышленности, где предъявляются достаточно высокие требования по горючести.

Таблица 1 - Методы снижения горючести полимерных волокнистых материалов

Методы	Количество замедлителя горения	Преимущества	Недостатки
Химическое модифицирование	$\leq 0,7-0,9\%$	+ устойчивость огнезащитных свойств к водным обработкам; + равномерное распределение в полимерной матрице - образование капель расплава полимера при горении;	- строгий контроль технологических свойств полимера при синтезе
Введение замедлителей горения при формовании	10-20%	+ устойчивость огнезащитных свойств к водным обработкам; + возможность регулирования количества вводимого замедлителя горения; + реализация метода на формовочном оборудовании	использование термостабильных замедлителей горения (устойчивых при температуре формования) и эффективных при небольшом ведении в полимер
Поверхностная обработка	10-20%	+ доступность метода; + реализация метода на оборудовании отделочных производств - использование гидролитически устойчивых замедлителей горения;	- огнезащитные свойства не сохраняются в процессе стирок

Второй метод это введение замедлителя горения при формовании. Этот метод используется для модифицирования термопластичных волокнообразующих полимеров. Но в большей степени, используется для получения полиолефинов с пониженной пожарной опасностью. Достаточно жесткие требования предъявляются к самому замедлителю горения, который должен вводиться в расплав полимера при высокой температуре. Формование проводится при температурах 230-270°C, и

этот замедлитель горения не должен влиять на процесс переработки полимера. Более доступным методом, который широко используется в Российской Федерации, является поверхностная обработка уже готовых материалов. Ткани различного состава - это ткани из натуральных волокон, химических волокон или смеси этих волокон - подвергаются поверхностной обработке. Можно получать ткани с огнезащитным эффектом, как устойчивым к многократным водным обработкам, в частности стиркам, химчисткам, так и ткани с разовым огнезащитным эффектом, когда не требуется устойчивости к этим видам обработок. Причина широкой распространенности данного метода в России - это возможность его реализации на оборудовании обивочного производства, не требующего дополнительного технологического переоборудования. В качестве альтернативы модификации поверхности волокнистых материалов особую значимость приобретает воздействие низкотемпературной плазмы.

Низкотемпературная газоразрядная плазма представляет собой слабоионизованный газ при давлениях 10^{-1} - 10^3 Па со степенью ионизации 10^{-5} - 10^{-3} , температура рабочего газа составляет примерно 300 К. К внешним параметрам НТП относятся тип плазмообразующего газа, его давление и расход, ток разряда. Плазма высокочастотного разряда пониженного давления находит широкое применение при модификации материалов с развитой капиллярно пористой структурой, при этом благодаря возможности поддержания плазмы в поровом объеме материала реализуется сквозная или объемная модификация. При обработке ВЧ плазмой пониженного давления происходит ионное внедрение компонентов, развитие и уплотнение пористости, разрыв и образование межмолекулярных связей, образование активных центров. Плазма позволяет изменить свойства поверхностей материалов в широких пределах, улучшает адгезионные свойства текстильного материала, увеличивает смачиваемость растворителя. Как выяснилось, плазменная обработка не увеличивает огнестойкость материалов в отсутствие огнестойких аппретов. Проведенные промышленные испытания огнестойкости тканей, обработанных потоком плазмы, показали, что наибольшую огнестойкость при используемом составе огнезащитного раствора можно получить, если ткань обрабатывать плазмой перед пропиткой огнезащитным раствором. При обработке ВЧ плазмой текстильных материалов происходит их расщепление, что влечет за собой увеличение микропористости и внутренней поверхности волокон. Изменение капиллярных свойств и морфологической структуры приводит к улучшению доступности антипиренов, происходит равномерное распределение реагента по всему объему ткани, не меняя при этом химического состава и структур материала, обеспечивает устойчивость огнезащитного эффекта к многократным стиркам. Производство тканей из термостойких волокон имеет определенные перспективы, и необходимо возродить производство антипиренов, или наладить выпуск какого-то нового волокна. Это позволило бы нам получать материалы,

способные заменить импортные ткани, и освободиться от зависимости от западного производителя.