

Обеспечение пожарной безопасности является важной государственной задачей. Текстильные материалы (ТМ) достаточно широко применяются во всех отраслях хозяйства, однако наряду с многочисленными достоинствами обладают повышенной пожарной опасностью. ТМ, в основе которых лежат легковоспламеняемые природные или химические полимерные волокна, быстро распространяют пламя по поверхности и являются источниками возгорания. Особенно возрастает риск возгорания с трагическими последствиями в местах массового пребывания людей - гостиницах, больницах, школах, детских учреждениях, железнодорожном транспорте, самолетах, автомобилях и др [1]. В мировом производстве отмечается рост емкости рынка огнестойких текстильных материалов. Так, если в 2010 году рынок защитной одежды вырос на 15%, то в 2012 году отмечен рост на 22%. Анализ производства тканей за 10 лет показывает, что до 2012 года для создания огнезащитной одежды в мире в основном использовались ткани из натуральных волокон, защитные эффекты которых определяются толщиной, весом и специальной пропиткой [2]. Учитывая сложность и многогранность проблемы обеспечения огнезащиты ТМ без потери ими функциональных свойств и ценовой доступности для широкого применения, представляется актуальной проблемой обосновать требования пожарной безопасности для выбора необходимого и достаточного уровня является актуальным наиболее эффективным способом и средством огнезащиты и контроля его качества с учетом предназначения материала. На основании имеющихся литературных данных [3] оценку и изучение огнезащитных свойств текстильных материалов осуществляют несколькими методами: 1) определением воспламеняемости и скорости распространения пламени; 2) определением кислородного индекса; 3) калориметрическим определением; 4) исследованием процессов, протекающих в текстильных материалах при высоких температурах; 5) анализом дыма и токсических газов, выделяемых материалами при горении; 6) определением огне- и термозащитных свойств текстильных материалов специального назначения [4]. Такое разнообразие методов испытаний связано широким ассортиментом выпускаемых текстильных материалов и предъявляемыми к ним требованиями. Основная задача, поставленная при создании тканей технического назначения - обеспечение необходимого комплекса свойств, в зависимости от области применения ткани. Решение данной задачи во многом зависит от рационального сочетания свойств выбранного исходного сырья, параметров строения ткани и технологии ее изготовления [5]. Для снижения пожарной опасности текстильных материалов используются замедлители горения различного состава - неорганические и органические вещества, среди них преобладают галоген- и фосфорсодержащие соединения. Мировая потребность в замедлителях горения составляет 500 тыс. т в год [6]. Немецкая фирма Хехст применяет различные фосфорсодержащие двухосновные спирты и кислоты, а также их эфиры для получения полиэфиров

пониженной горючести [7,8]. Следующим способом снижения горючести синтетических волокнообразующих полимеров является использование стабилизаторов инертных замедлителей горения (ЗГ) - добавок аддитивного типа [9]. Применение ЗГ является наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести текстильных материалов. ЗГ аддитивного типа интересны для разработчиков волокон и тканей пониженной горючести тем, что их применение необязательно непосредственно связано с производством полимеров. Такие добавки механически совмещаются с полимерным субстратом. Однако они способны экстрагироваться водой или моющими средствами, склонны к миграции, выпотеванию из материала [10]. В процессе старения горючесть таких волокон и тканей возрастает. ЗГ такого типа в большей степени влияют на физико-химические свойства и термостабильность получаемых волокон и тканей по сравнению с реакционноспособными. Эти недостатки являются причиной наблюдающейся тенденции к некоторому сокращению объема потребления инертных ЗГ по сравнению с реакционно-способными [11]. Среди инертных ЗГ ведущее место у неорганических веществ - оксидов, гидроксидов и солей металлов, затем идут производные кислот фосфора и галогенсодержащие соединения [12,13]. Неорганические ЗГ более доступны и дешевы по сравнению с органическими, многие из них не летучи и образуют при разложении малотоксичные газы. Несмотря на эффективность вышеперечисленных ЗГ, они, как уже отмечалось выше, не столь устойчивы в процессе эксплуатации волокон и тканей. Многие бромированные дифенилы неустойчивы к сухой чистке, но благодаря ограниченной растворимости в воде большинство из них относительно стойки к домашней стирке. Многие добавки подвержены экстракции из ПЭТФ волокон и тканей в процессе крашения. Однако часто ЗГ пластифицируют ПЭТФ волокно, понижая температуру его стеклования [14]. Для снижения горючести синтетических волокон и тканей представляет интерес применение огнезащитных пропиток и покрытий, т.е. поверхностная обработка уже готовых материалов [15]. Такая отделка предназначена для уменьшения вероятности возгорания материала при воздействии пламени, снижения горючести материала и токсичности продуктов горения. Примером такой обработки является нанесение покрытий на основе фторкаучука на полиамидные ткани [16]. Эти материалы предназначены для использования в особо жестких условиях. Чаще все же используют такой вид обработки, как пропитывание тканей. Однако материалы, аппретированные теми же ЗГ, что применяются в виде добавок, вводимых в расплав ПЭТФ и ПА, менее устойчивы к различным видам обработки (стирке, химчистке), чем их аналоги с добавками. Поэтому при поверхностном аппретировании полиэфирных волокон, тканей и пленок стремятся использовать реакционные ЗГ, способные переходить в нерастворимое состояние [17]. После пропитки подобными ЗГ материалы подвергают термообработке. В результате ЗГ претерпевают реакции

поликонденсации или полимеризации. Их растворимость в воде и органических растворителях уменьшается [18]. Для изготовления обивочных и декоративных тканей и нетканых материалов разработаны огнезащитные синтетические и искусственные волокна. Что касается текстильных материалов, используемых для изготовления спецодежды, то они должны обладать не только пониженной горючестью, но также достаточной прочностью и высокими гигиеническими показателями [19]. Этим требованиям удовлетворяют ткани, изготовленные из смеси целлюлозных волокон или шерстяной пряжи с синтетическими волокнами, в частности с полиэфирными, обработанными замедлителями горения [20]. Для придания огнезащитных свойств целлюлозным материалам и тканям из смеси целлюлозных и синтетических волокон используются следующие методы: 1) пропитка тканей растворами замедлителей горения (поверхностная обработка), 2) химическое модифицирование волокон и изделий из них, 3) введение замедлителей горения в расплав или формовочный раствор полимера [21]. 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 [22]. Для огнезащиты текстиля в Германии используются составы: FR Cros 330, представляющий собой водную винилацетатную суспензию с полифосфатом аммония, и FR 334 [23], включающий модифицированный полифосфат аммония. Огнезащитный эффект достигается при содержании 30-40% препарата в материале, но при этом ухудшаются физико-механические показатели и гриф тканей. Для закрепления замедлителя горения при пропитке в рабочую среду вводятся соединения, способные образовывать в процессе термообработки водонерастворимые полимеры [24]. Одновременно может происходить формирование химических связей между макромолекулой целлюлозы и образовавшимся полимером, что обуславливает устойчивость огнезащитного эффекта к мокрым обработкам. В качестве таких соединений обычно используются метилolatedные соединения или меламино-формальдегидные смолы. В СССР в промышленном масштабе был реализован метод поверхностной ткани с применением ортофосфорной кислоты и азотсодержащих соединений (дициандиамида, карбамида, меламина, гуанидина и т.п.) по этому способу ткань пропитывают водным раствором фосфорной кислоты и азотсодержащего соединения, а затем подвергают термообработке, в результате чего образуется труднорастворимая соль [25]. Созданием спецодежды, способной надежно защищать от взрывов, огня, обеспечивать теплоизоляцию, давно занимаются в научно-исследовательских лабораториях всего мира. В России самым распространенным средством защиты людей при сварочных работах, в металлургических цехах и даже при тушении

пожаров были и остаются костюмы из сукна, брезента или спилка. Справедливо считается, что при работе с огнем натуральные материалы лучше защищают человека, чем полиэстер или смесовые ткани, которые почти моментально расплавляются и обжигают тело [26]. Но в наши дни на смену традиционным брезентовым костюмам с огнеупорными пропитками пришли новые, созданные по современным технологиям из новых материалов. Именно созданию качественно новых материалов сегодня уделяется особое внимание во всем мире. Во-первых, создаются огнеупорные и термостойкие хлопчатобумажные ткани со специальной обработкой. Во-вторых, развивается производство тканей на основе синтетических волокон, таких как арамиды, иногда - в сочетании с хлопком или вискозой. В-третьих, есть особые материалы для работы в условиях открытого пламени [27]. Хлопок издавна зарекомендовал себя как экологически чистый, антистатичный натуральный материал. Поэтому неслучайно именно на его основе известная во всем мире английская компания Albright&Wilson UK Limited внедрила в производство технологию создания огнестойких материалов -PROBAN [28]. Технология включает в себя следующие операции: обработку хлопчатобумажного полотна химическим веществом Proban, сушку, обработку полотна газом аммония по запатентованной технологии Albright&Wilson, окисление и конечную нейтрализацию. На первой стадии производственного процесса молекулы химического вещества очень малы и мобильны, что облегчает их проникновение между волокнами хлопка и во внутренние микропространства самих волокон. Сушка удаляет лишнюю влагу и готовит материал к обработке газом аммония. Результатом этой обработки является образование полимера [29]. Конечное окисление и нейтрализация завершают закрепление связей внутри полимера и удаляют побочные продукты. Процесс образования полимера необратим. Полимер инертен и нерастворим, не вымывается при стирке и может быть удален только вместе с волокном при механическом трении [30]. Обычно потребителя интересует, насколько снижаются огнеупорные свойства пропитки при каждой чистке и стирке? Компания-изготовитель утверждает, что при правильной эксплуатации и чистке ткань сохранит свои свойства, пока "жива". Безусловно, от многократных стирок происходит медленное ослабление полимера и постепенное его удаление с хлопчатобумажных волокон. Но, как показали испытания, даже после 100 стирок оставшийся на ткани полимер полностью отвечает требованиям. Конечно, не следует стирать ткань с отбеливателями на основе хлоринола, так как они ослабляют структуру полимера. Не рекомендуется также при стирке в жесткой воде пользоваться порошками из чистого мыла, поскольку это ведет к появлению осадка вещества, содержащего легковоспламеняющиеся компоненты. Ткань следует стирать при температуре не выше 60 °C. Таковы общие рекомендации производителя. Да, недостатки у этой технологии есть, но и достоинства тоже очевидны [31]. Главное -ткань из натурального волокна

антистатична, не вызывает аллергии, дышит и вообще представляет собой экологически чистый материал. В сочетании с огнеупорными пропитками, он отвечает требованиям защиты на многих производствах. Разработкой средств защиты от огня с использованием разных технологий занимается еще одна известная компания - немецкая SchumerSecan. Ею недавно создан материал Schuemer-SecanSecuro, состоящий на 98% из трудновоспламеняющегося Schuemer-Secan хлопка и на 2% - из легких нитей Naptex. И все же, при своих многочисленных плюсах, эта технология постепенно уступает место тканям на основе арамидных волокон [32]. В 70-е годы параллельно - в СССР и США - начались исследования, целью которых стало создание материалов на основе арамидных волокон. Можно долго спорить о том, кто первым изобрел новую технологию, сегодня же на первенство в этом вопросе претендует американская компания DuPont. Хотя исследования и испытания проводились одновременно в нескольких американских компаниях и советских лабораториях, в частности, и во Всесоюзном научно-исследовательском институте Полимерных Волокон. Важнейшим результатом исследований в DuPont стало создание материала Kevlar на основе параарамидного волокна. Kevlar, как и его советский аналог СВМ [33,15], используется в самых разных целях: в бронежилетах для баллистической защиты от пуль и их осколков; для одежды, защищающей от тепловых воздействий, пламени и порезов; для производства канатов и тросов; при горных работах; при морской добыче нефти и газа; во фрикционных деталях и прокладках в качестве замены асбестовых волокон; в каучуковых составах, термоотверждаемых и термопластичных материалах с целью армирования; в клеях, герметиках и красках в качестве тиксотропной добавки; в промышленных тканях, лентах и нитках; в нетканых материалах и прочем [34]. Молекулы волокон Kevlar образуют длинные прямые цепи, делая любой материал в пять раз прочнее стали. В центре каждого молекулярного кластера лежит кольцо из шести атомов углерода, прочно соединенных между собой. Каждое углеродное кольцо окружено по периферии атомами кислорода, водорода и азота. В такие цепи соединяются тысячи молекул, образуя макромолекулу синтетического полимера. Молекулярные цепи волокон Kevlar получаются из полипара-фенилентерефталамида. Несмотря на общую структуру волокон, существует несколько типов материала Kevlar, незначительно отличающихся по своим свойствам [35]. Kevlar поставляется заказчикам в виде комплексной нити, ровницы, штапеля, флока, пульпы и некоторых типов крученой пряжи и тканей. Если говорить об основных свойствах пара-арамидных волокон Kevlar, то, в зависимости от типа волокна, выделяют высокую прочность на растяжение (205-235 сН/текс), высокий модуль упругости (60-120 ГПа), прочность на разрыв (2900-3320 МПа), малое относительное удлинение при разрыве (1,9-4,5%), стойкость к воспламенению, самогашение, отсутствие плавления, низкое дымовыделение, низкую термическую усадку и многое другое [36]. Важно, что Kevlar не

поддерживает горение, но карбонизируется при температуре около 4800 С (покрывается коркой). Kevlar бывает только желтовато-золотистого цвета и не окрашивается. Под воздействием ультрафиолетовых лучей изначальный цвет может незначительно измениться и приобрести коричневатый оттенок. Есть у волокна Kevlar и отечественный аналог -СВМ. Эта сверхмодульная нить была создана в 70-е годы [37]. Научно-исследовательский коллектив под руководством Г.И. Кудрявцева создал три типа арамидных волокон с высокими огнеупорными и термостойкими характеристиками: Терлон, СВМ и Армос. Нити СВМ, Армос и их аналоги были внедрены в производство, и несмотря на все кризисы, постигшие отечественную промышленность в 90-е годы, технологии их изготовления успешно развиваются [38]. Немаловажно, что, в отличие от Kevlar, нить СВМ рекомендуется и для создания тканей, из которых шьют спецодежду пожарникам и сварщикам. Ткани, изготовленные на основе нити СВМ, выпускаются в суровом виде, они, как и Kevlar, желтого цвета, но чуть темнее [39]. Особо высокими термическими и прочностными характеристиками отличается волокно Basofil, созданное компанией Basf. Это волокно хорошо подходит для огнестойкой одежды, оно выдерживает высокие температуры, имеет прекрасные теплоизолирующие свойства. Кроме того, волокно Basofil устойчиво к химикатам и жидким металлам. Овальная, «перекрестная» структура волокон, имеющих различную форму и размеры, позволяет задерживать воздух, укрепляя тем самым защиту от повышенных температур, пламени и электрошока. Волокно Basofil бывает нескольких разновидностей [40]. Например, Basofil в сочетании с пара-арамидом был специально разработан для спецодежды персонала, обслуживающего линии электропередач и трансформаторные станции. Basofil такого рода отличается механической прочностью и хорошими антистатическими характеристиками. А огнеупорные свойства у него даже лучше, чем у тканей из мета-арамидных волокон. Во время испытаний ткань Basofil показала один из лучших результатов на соответствие нормам EN 367. Basofil комбинируется также с вискозой или с хлопком. Но, пожалуй, наилучший результат и многофункциональность волокно показало в комбинации с пара-арамидом. Компания Basf рекомендует ткани своего производства для спецодежды, предохраняющей от повреждений при работе с электрической дугой, от попадания открытого пламени, от несчастных случаев при сварке, от брызг расплавленного металла, от конвективной теплоты, от радиоактивной теплоты, от воздействия химикатов и много другого, включая погодные условия [41,42]. В нашей стране требования, в полной мере обеспечивающие пожаробезопасное использование ТМ, отсутствуют. Существующие методы оценки характеристик пожарной опасности зачастую не содержат количественных критериев и классификации по степени пожарной опасности ТМ и эффективности используемых средств огнезащиты. Кроме того, отсутствует комплексный подход к исследованиям характеристик пожарной

опасности, учитывающий функциональное назначение ТМ [43]. В целях подтверждения достоверности лабораторных испытаний, обоснований требований по уровню эффективной огнезащищенности ТМ, необходима организация системы проведения крупномасштабных испытаний. Вопросы контроля качества проведенных огнезащитных работ на ТМ [44], влияние мокрых и сухих чисток на сохранение огнезащитных свойств, влияние условий эксплуатации на состояние огнезащитных составов представляются важной составной частью обеспечения пожарной безопасности изделий из ТМ в целом [45]. Однако в настоящее время практически отсутствуют четко сформулированные технические требования, регламентирующие эти процедуры. Поэтому решение проблемы контроля качества огнезащитной обработки ТМ на всех этапах функционирования представляется важной научно-практической задачей.