

Богданова Валентина Владимировна – Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»; e-mail: bogdanova@bsu.by; 220050, г. Минск, ул. Ленинградская, 14; тел.: 80172264697, 80172784591, 0295552089; лаборатория огнетушащих материалов; зав. лабораторией; д.х.н.; профессор.

Радкевич Людмила Вячеславовна – лаборатория огнетушащих материалов; младший научный сотрудник.

Bogdanova Valentina Vladimirovna – Scientific Research Institute of Physical-Chemical Problems of the Belarus State University; e-mail: bogdanova@bsu.by; 14, Leningradskaya, Minsk, 220050, Belarus; phones: 80172264697, 80172784591, 0295552089; laboratory extinguishing materials; head of laboratory; dr. of chem. sc.; professor.

Radkevich Lyudmila Vyacheslavovna – laboratory extinguishing materials; junior researcher.

УДК 677.027.625(043.3)

Н.С. Зубкова, М.С. Горин, Н.В. Тимагина, Ю.К. Нагановский

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ С КОМПЛЕКСОМ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ

Термостойкая, огнестойкая спецодежда, используемая для защиты от термических рисков, должна сохранять свойства в течение всего срока эксплуатации, включающего проведение многократных стирок, воздействия механических нагрузок, климатических условий. Оценка сохранения свойств материалов в процессе эксплуатации является сложной задачей, так как отсутствуют нормативные документы, позволяющие определять старение материалов. В работе приведены данные по исследованию процесса старения термостойкой ткани номекс разной поверхностной плотности, переплетения и после различных методов отделки путем определения физико-механических показателей и с использованием методов термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии. Показано, что наибольшее снижение прочности на разрыв пряжи в ткани номекс происходит при воздействии света (до 27 %). При проведении стирок и фотоокислительной деструкции не отмечено существенного снижения прочностных показателей. Методом термогравиметрического анализа исследовано изменение кинетических показателей разложения исходной ткани и после эксплуатации. Установлена взаимосвязь между соотношением максимальной скорости разложения полимера на 2-й и 3-й стадиях термодеструкции для исходной ткани и после различных видов воздействия с показателями, характеризующими снижение прочностных характеристик, что позволяет оценивать степень старения материала. Полученные результаты показывают, что метод термогравиметрического анализа позволяет контролировать качество материалов в процессе эксплуатации и проводить экспресс-анализ спецодежды.

Термостойкость; номекс; термогравиметрический анализ; светостойкость.

N.S. Zubkova, M.S. Gorin, N.V. Timagina, Yu.K. Naganovsky

OBTAINING HEAT-RESISTANT MATERIALS WITH A COMPLEX OF PROTECTIVE PROPERTIES

Heat resistant, flame-resistant clothing, used for protection against thermal risks, should maintain properties during all term of operation, including the holding of repeated washings, the impact of mechanical loads, climatic conditions. Assessment of conservation of properties of materials in the process of exploitation is a difficult task, as there are no regulatory documents, which allow to define the ageing of materials. The work gives the data on the study of the aging process heat-resistant fabric Nomex different surface density of the weave and after various methods of finishing by determining physical-mechanical indicators and using the methods of thermogravimetric analysis, IR spectroscopy. It is shown that the greatest decrease in tensile strength of the yarn into

fabric Nomex occurs under the influence of light (up 27 %). When conducting washings and photooxidative destruction no noticeable reduction in the strength indicators. Method of thermogravimetric analysis investigated the change of the kinetic parameters of decomposition of the original fabric and after the operation. The correlation between the ratio of the maximum speed of decomposition of the polymer on the 2nd and 3rd stages of thermal destruction for the original fabric and after various types of impact indicators reduction of the strength characteristics, which allows to evaluate the degree of aging of the material. The obtained results show that the method of thermogravimetric analysis allows to control quality of materials in the process of operation and to carry out Express analysis of clothing.

Heat resistance; Nomex; thermogravimetric analysis; lightfastness.

По мнению экспертов, российский рынок спецодежды на данный момент находится в фазе активного развития – это один из наиболее динамично развивающихся сегментов текстильной отрасли. Он отличается постоянным пополнением и совершенствованием ассортимента, становится все более современным и клиенто-ориентированным.

Одежда на основе термостойких, огнестойких химических волокон имеет широкий спектр применения, особенно там, где требуется защита от термических рисков: это одежда, используемая работниками энергетической отрасли, металлургических предприятий, пожарными, нефтяниками, газовиками, спасателями, сварщиками т.п. Лидером спроса в сегменте одежды для повседневного ношения выступают ткани на основе волокон Номекс[®], как обладающие наиболее оптимальным сочетанием защитных характеристик: физико-механических, термо-, огнезащитных, хемостойких [1].

Специальная одежда должна обеспечивать безопасность работы и здоровье человека в обычной ежедневной работе и в случае промышленных аварий, обеспечивать комфортные условия работы и удобство в эксплуатации. В связи с этим на первый план выступают проблемы безопасности и качества.

Улучшение показателей безопасности текстильных материалов, используемых для пошива специальной одежды, обуславливается необходимостью защитить работника на весь срок службы одежды при постоянном воздействии негативных факторов производства. Повышение требований к первоначальным показателям качества не является единственным условием на пути к повышению требований к специальной одежде, также необходимо учитывать изменение этих свойств в процессах эксплуатации.

В настоящее время все стандарты и другие нормативные документы, как правило, нормируют показатели для исходных тканей и в лучшем случае только после 5 стирок [2]. Защитные показатели специальных тканей не должны терять свои свойства в течение всего срока эксплуатации, включающего проведение многократных стирок, воздействия механических нагрузок, климатических условий.

Совокупность физико-химических процессов, протекающих в полимерном материале при хранении, переработке и эксплуатации и приводящих к изменению его свойств, – старение полимеров.

Исследован процесс старения ткани номекс разной поверхностной плотности (180 г/м², 220 г/м²), переплетения и модифицированного путем пропитки и покрытия с целью придания дополнительных защитных свойств.

В качестве методов старения были использованы:

- ◆ 50 бытовых стирок;
- ◆ 50 стирок в мыльно-содовом растворе;
- ◆ воздействие ксеноновой лампы 100 часов;
- ◆ фотоокислительная деструкция 100 часов.

Для анализа изменения показателей тканей после указанных видов воздействия проводилось:

- ◆ определение прочностных показателей ткани и пряжи;
- ◆ определение изменения окраски ткани;
- ◆ истирание в петле пряжи.

В результате проведенных исследований было показано, что наибольшее снижение прочности на разрыв пряжи в ткани номекс происходит при воздействии света (до 27 %). При проведении стирок и фотоокислительной деструкции не отмечено существенного снижения прочностных показателей.

Для анализа изменения разрывной нагрузки тканей в процессе старения тканей лучше всего использовать испытания на стойкость к свету. Испытания показывают, что разброс данных показателей, характеризующих потерю свойств после облучения небольшой, говорит о том, что все волокна примерно одинаково теряют свойства при облучении, а сам метод даёт сопоставимые результаты, в отличие от стирок или фотоокислительной деструкции. При стирках и фотоокислительной деструкции за счет усадки тканей происходит увеличение поверхностной плотности и, как следствие, разрывных характеристик.

Характер изменения окраски тканей под воздействием стирок и света одинаковый. Стирка в мыльно-содовом растворе вызывает более сильное изменение окраски, чем бытовые стирки. Самую сильную потерю цвета вызывает свет, что необходимо принимать во внимание особенно при проектировании летних костюмов.

Выгорание ткани происходит интенсивнее у тканей, подвергшихся воздействию света или стиркам в растворе соды. Лёгкие ткани поверхностной плотностью 180 г/кв.м в большей степени подвержены разрушению под действием света.

Для увеличения срока службы тканей Nomex, используемых для летних костюмов, необходимо защищать их поверхность от воздействия света.

Проведены исследования по нанесению на поверхность ткани керамического покрытия, содержащего добавки, являющиеся абсорберами УФ-излучения. Показано, что светостойкость ткани номекс с разработанным керамическим покрытием позволяет повысить устойчивость к свету на 1–2 балла.

Для изучения процесса деструкции текстильных материалов после старения ткани номекс использовали термогравиметрический анализ, электронную микроскопию, ИК-спектроскопию.

Методам термогравиметрического анализа (ТГА) исследованы образцы исходной ткани номекс (образец №0) и ткани после старения – совместного воздействия стирок и света (образцы №1, №2).

Установлено, что для тканей номекс характерен сложный механизм термодеструкции, состоящий из 5 основных стадий, протекающих в следующих температурных интервалах:

- 1-я – 50–200 °С – удаление связанной воды и капиллярной влаги;
- 2-я – 200–400 °С – разложение низкомолекулярных соединений, содержащихся в полимере;
- 3-я – 400–500 °С – интенсивное разложение полимера с выделением горючих газов;
- 4-я – 500–650 °С – разложение полипараамида, входящего в состав ткани;
- 5-я – 800–1000 °С – окисление коксового остатка.

Различие в составе и структуре полимера, входящего в состав ткани номекс, определяется второй и третьей стадиями деструкции.

Из данных рис. 1 следует, что разложение тканей после воздействия света и стирок начинается при более низкой температуре, максимальные скорости разложения на 2-й и 3-й стадиях термодеструкции значительно больше, чем для исходной ткани. Методом ИК-спектроскопии проведен анализ состава исходной ткани

номекс (№ 0) и образцов ткани после старения (№1, №2). Показан рост количества концевых групп в составе полимеров после воздействия стирок и света. Это свидетельствует о протекании процесса фотоокислительной деструкции, приводящей к разрушению полимера. Указанные изменения приводят к снижению физико-механических показателей тканей: потеря прочности на раздир ткани №1 составляет 52 %, а ткани № 2–39 %. Установление взаимосвязи между соотношением максимальной скорости разложения полимера на 2-й и 3-й стадиях термодеструкции для исходной ткани и после различных видов воздействия с показателями, характеризующими снижение прочностных характеристик, позволяет оценивать степень старения материала. Использование метода термогравиметрического анализа для контроля качества материалов в процессе эксплуатации позволяет проводить экспресс-анализ спецодежды.

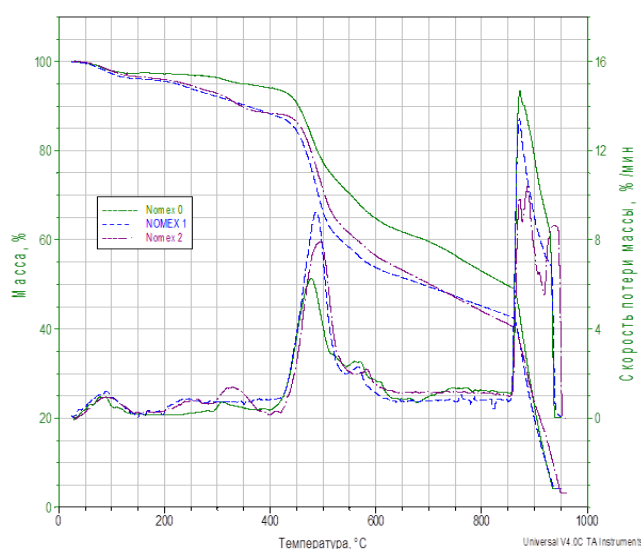


Рис. 1. Данные ТГ- и ДТГ-анализа исходной ткани номекс (0), ткани после воздействия света и стирок (№1, №2) (скорость нагрева 20 град/мин, атмосфера – азот до 850 °С, далее воздух)

На основе установленной взаимосвязи между данными ДТГ и изменением прочностных показателей ткани спецодежды можно проводить оценку степени износа и потери эксплуатационных характеристик без изъятия спецодежды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Юрцев О.О. Оценка изменения свойств тканей, предназначенных для специальной одежды работников нефтедобывающего комплекса, в процессах эксплуатации: Дисс...канд. тех. наук: 05.19.01. – М.: МГТУ, 2012. – 216 с.
2. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты».

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор М.Ю. Сербиновский.

Зубкова Нина Сергеевна – ЗАО «ФПГ Энергоконтракт»; e-mail: zubkova@energocontract.ru; 119002, г. Москва, пер. Карманицкий, 9, оф. 707; тел.: 89165134053; зам. генерального директора по науке; профессор.

Тимагина Нина Владимировна – e-mail: timagina@energocontract.ru; тел.: 89175944845; инженер-технолог отдела новых технологий.

Горин Максим Сергеевич – e-mail: gorin@energocontract.ru; тел.: 89175944679; химик-технолог отдела новых технологий.

Нагановский Юрий Кузьмич – ФГУ «Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны» МЧС России; e-mail: reut11731@mail.ru; 143903, Московская область, г. Балашиха, жилой микрорайон ВНИИПО, 12; тел.: 89067512676; ведущий научный сотрудник.

Zubkova Nina Sergeevna – Energocontract JSC FPG; e-mail: zubkova@energocontract.ru; 9, Karmanitsky per. of. 707, Moscow, 119002, Russia; phone: +79165134053; deputy director for science; professor.

Timagina Nina Vladimirovna – e-mail: timagina@energocontract.ru; phone: +79175944845; engineer of the new technologies.

Gorin Maksim Sergeevich – e-mail: gorin@energocontract.ru; phone: +79175944679; chemical engineer of the new technologies.

Naganovsky Yuri Kuz'mich – VNIPO of EMERCOM of Russia; e-mail: reut11731@mail.ru; 143903, Moscow region, Balashikha, residential micro district VNIPO, 12; phone: +79067512676; leading researcher.

УДК 677.027.625(043.3)

Н.С. Зубкова, Ю.К. Нагановский

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ТКАНЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНОЙ СПЕЦОДЕЖДЫ

Важным показателем пожарной опасности материалов является токсичность продуктов горения. Определены показатели токсичности и состава продуктов горения текстильных материалов, используемых для изготовления спецодежды рабочих пожароопасных производств – ткани из огнезащитного хлопка, смеси хлопка с полиэфиром и из термостойкого волокна номекс. С использованием совмещенного анализа, включающего термогравиметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, ИК-спектроскопию с Фурье-преобразованием были проанализированы описанные выше материалы. Состав выделяющихся при пиролизе газов анализировался хромато-масс-спектроскопическим методом. Показано, что температурный интервал выделения основного количества газообразных соединений в процессе пиролиза в значительной степени зависит от способа огнезащитной обработки и состава материала. При пиролизе целлюлозосодержащих тканей основное количество газообразных, в том числе таких токсичных соединений, как монооксид углерода, ацетальдегид, выделяется в температурном интервале 300–350 °С. Ткань из термостойкого волокна номекс менее опасна при указанном тепловом воздействии, так как основное количество газообразных соединений выделяется при температуре 600 °С. Следовательно, при создании огнезащитной спецодежды следует учитывать возможность термического воздействия на материал, величину теплового потока, длительность воздействия, приводящего к термолизу полимера, сопровождающегося выделением токсичных продуктов разложения. Нормирование показателя токсичности продуктов пиролиза материалов в зависимости от действующего на спецодежду теплового потока позволит создать экологически безопасную спецодежду.

Токсичность продуктов горения; термоокислительная деструкция; пиролиз; огнезащитная система.