

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ СВОЙСТВ ТКАНЕЙ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

STUDY OF FIRE-HAZARDOUS PROPERTIES OF FABRICS MADE OF CELLULOSE FIBERS BY THERMAL ANALYSIS METHODS

В.Г. СПИРИДОНОВА, О.Г. ЦИРКИНА

V.G. SPIRIDONOVA, O.G. TSIRKINA

(Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России)

(Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters)

E-mail: nika.spiridonowa@yandex.ru, ogtsirkina@mail.ru

Пожарная опасность текстильных изделий определяется рядом характеристик. Данная работа посвящена исследованию влияния поверхностной плотности текстильного материала из целлюлозных волокон на пожароопасные свойства готовой ткани. Испытания проводились с использованием хлопкольняной ткани "брезент" с разной поверхностной плотностью. Представлены результаты термического анализа образцов в инертной и воздушной среде. В исследовании применены методы термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показана зависимость величины потери массы образцов, происходящей в результате в термодеструкции, от их поверхностной плотности. Обозначены температурные границы этапов разложения целлюлозного материала, имеющих место при термодеструкции исследуемых образцов. Установлено, что величина теплового эффекта реакции термического разложения целлюлозы и ее примесей обратно пропорциональна поверхностной плотности ткани. Выявлено, что поверхностная плотность влияет на пожароопасные свойства ткани не более, чем состав волокнообразующего полимера. Отмечено соответствие данных термодеструкции "брезента" параметрам термического разложения входящих в его состав хлопковых и льняных волокон.

The fire hazard of textiles is determined by a number of characteristics. This work is devoted to the study of the influence of the surface density of a textile material made of cellulose fibers on the fire-hazardous properties of the finished fabric. Cotton-linen fabric "tarpaulin" of the same composition, but of different surface density is considered. The results of thermal analysis in an inert and stuffy environment are presented. Methods of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry are applied. The dependence of the mass loss of the sample as a result of thermal degradation on the surface density of the textile material is shown. The temperature limits of the stages of thermal destruction of the studied samples are indicated. It has been established that the magnitude of the thermal effect of the reaction of thermal decomposition of cellulose and its impurities is inversely proportional to the surface density of the tissue. It was revealed that the surface density affects the fire-hazardous properties of the fabric not more than the composition of the fiber-forming polymer. The correspondence of the thermal

degradation data of the "tarpaulin" to the parameters of thermal decomposition of the cotton and linen fibers included in its composition was noted.

Ключевые слова: пожарная опасность, целлюлоза, текстильный материал, брезент, термодеструкция, термический анализ, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Keywords: fire hazard, cellulose, textile material, tarpaulin, thermal destruction, thermal analysis, thermogravimetry, differential scanning calorimetry.

Введение

Пожарная опасность текстильных материалов является ключевым показателем, определяющим возможность применения ткани в тех или иных целях. Для обеспечения соответствия требованиям пожарной безопасности значительная часть текстиля подлежит огнезащитной обработке. Однако для определения эффективности антипиренов необходимо знать пожароопасные свойства суровых тканей.

Наиболее распространенными являются испытания на воспламеняемость. Для определения температуры воспламенения полимерных материалов применяется печь Сечкина. При этом воспламенение хлопковых волокон происходит при воздействии тепловых потоков в диапазоне 20–25 кВт/м² [1]. В соответствии с действующими национальными стандартами испытываемые ткани могут быть определены как легковоспламеняемые или трудновоспламеняемые [2, 3].

При описании пожарной опасности текстильных материалов также используется величина кислородного индекса – минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение [4]. В США и Великобритании для оценки пожароопасных свойств текстильных материалов используется понятие Limiting oxygen index – Предельный кислородный индекс (ПКИ). Материалы с ПКИ выше, чем концентрация атмосферного кислорода, называются огнестойкими материалами [5].

Однако одним из наиболее высокочувствительных и универсальных методов является термический анализ, представляющий собой вид физико-химического анализа веществ и материалов.

На пожароопасные свойства готового текстильного полотна могут влиять как внешние факторы, так и характеристики самого материала. Термические свойства материалов отражают их поведение при изменении температуры.

С целью определения влияния поверхностной плотности ткани одного вида на процесс термического разложения проведена серия испытаний текстильного материала "брезент" одинакового волокнистого состава (55 % хлопка + 45 % льна) и вида ткацкого переплетения, но разной поверхностной плотности – 280, 380 и 580 г/м².

Методы исследования

Перед проведением термических испытаний определена фактическая влажность исследуемых образцов, поскольку наличие влаги в материале и ее количество могут повлиять на результаты термических исследований. Влажность образцов определялась в соответствии с методикой [6].

Термические исследования проводились на термическом анализаторе SETSYS Evolution и термоанализаторе STD Q600. Общий порядок проведения термического анализа описан в ГОСТ Р 53293-2009 "Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа". Значимыми идентификационными характеристиками термического анализа признаются коксовый остаток и потеря массы, выраженные в процентах. К качественным характеристикам термического анализа относятся интервалы температур процессов термодеструкции, значения температур начала и окончания процесса термического разложения, тепловые эффекты в абсолютных единицах [7].

Термогравиметрический анализ позволяет получить данные об убыли массы образца в зависимости от достигнутой температуры. В методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) теплота определяется через тепловой поток – производную теплоты от времени. Скорость изменения температуры нагревателя может находиться в диапазоне от 0,001 до 100 °/мин [8]. При проведении испытаний использовался диапазон скорости изменения температуры нагревателя от 5 до 20 °/мин в зависимости от среды проведения испытаний.

Результаты и обсуждение

В ходе испытаний получены следующие

данные: наибольшую влажность имеет "брезент" с поверхностной плотностью 280 г/м² – 3,3 %; фактическая влажность "брезента" с поверхностной плотностью 380 г/м² составила 3,25 %; "брезента" с поверхностной плотностью 580 г/м² – 2,9 %. Таким образом, с увеличением поверхностной плотности ткани величина ее фактической влажности снижается.

Испытания с использованием методов термического анализа проводились как в инертной среде (аргон), так и в среде воздуха. Отмечено, что термическое разложение всех исследуемых образцов брезента проходит в 3 степени (табл. 1).

Таблица 1

Поверхностная плотность брезента, г/м ²	1 степень, °С	2 степень, °С	3 степень, °С
280	227,92	227,92...368,3	368,3...519,89
380	237,09	237,09...370,55	370,55...521,46
580	239,77	239,17...372,89	372,89...525,06

Из представленных данных по температурам разложения можно сделать вывод, что диапазоны достаточно близки или совпадают с диапазонами разложения хлопковых и льняных волокон [9]. Вместе с тем "брезент" с поверхностной плотностью 580 г/м² начинает и заканчивает разлагаться при более высокой температуре, чем образцы меньшей плотности.

На рис. 1 представлены данные по потере массы исследуемых образцов, выраженные в процентах.

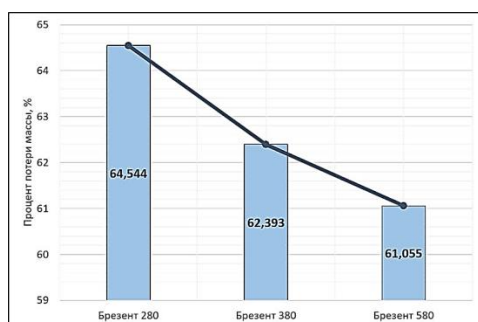


Рис. 1

В данном случае процент потери массы образцов в результате термодеструкции и их поверхностная плотность связаны обратно пропорциональной зависимостью – "брезент" с поверхностной плотностью 580

г/м² сохраняет больший процент массы в сравнении с другими образцами. Этот факт можно объяснить незначительным количеством кислорода воздуха в порах волокна и межволоконном пространстве, то есть термоокисления целлюлозы для указанного образца практически не происходит. При этом для всех исследуемых образцов наблюдается угольный остаток, имеющий определенную структуру, схожую с волокнистой структурой исходного материала.

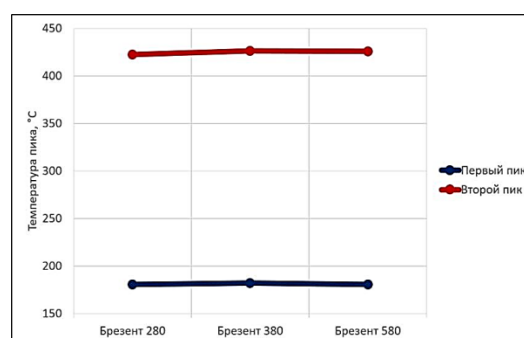


Рис. 2

В процессе термического разложения на кривой теплового потока наблюдаются два пика для каждого исследуемого образца: 180,813 и 422,206 °С – для материала "брезент" 280 г/м²; 182,215 и 426,475 °С –

для "брезента" 380 г/м²; 180,559 и 425,671 °С – для "брезента" 580 г/м² (рис. 2). Из представленных графиков видно, что значения температур пиков на кривой теплового потока для рассматриваемых образцов "брезента" близки.

Общий характер кривых теплового потока также является одинаковым для всех анализируемых образцов. Наиболее выраженный пик на кривой теплового потока наблюдается для "брезента" с поверхностной плотностью 280 г/м², наименее выраженный – для "брезента" с поверхностной плотностью 580 г/м².

Величина тепловых эффектов для исследуемых образцов составила:

"Брезент" 280 г/м² – 7526,9 Дж/г;

"Брезент" 380 г/м² – 4531,2 Дж/г;

"Брезент" 580 г/м² – 3068,2 Дж/г.

Основными факторами, влияющими на величину теплового эффекта при протекании деструкции, являются содержание кислорода в материале и выход летучих веществ, то есть термическая стойкость материала, которая, в свою очередь, зависит от состава элементарного звена и макромолекулярной структуры [10]. Исходя из значений величины тепловых эффектов видно, что для разложения более плотного материала требуется меньшее количество энергии. На кривой теплового потока наблюдается эндоэффект – реакция, сопровождаемая поглощением тепла. Данные эффекты обусловлены удалением влаги гидратации [11]. В связи с этим для ткани "брезент" с большей фактической влажностью (280 г/м²) наблюдается и больший тепловой эффект.

С целью имитации термического разложения материалов из природных целлюлозных волокон в реальных условиях высокотемпературного воздействия проведена серия экспериментов в воздушной среде. Полученные зависимости тепловых эффектов при исследованиях в среде воздуха имеют схожие закономерности. Появление экзотермического эффекта в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика указывает на "взрывной" характер превращения [12]. Наибольший тепловой эффект отме-

чен для "брезента" с поверхностной плотностью 280 г/м² и составил 8670 Дж/г; для "брезента" 380 г/м² – 6511 Дж/г; для "брезента" 580 г/м² – 6306 Дж/г (рис. 3). Характер поведения в условиях нагрева для исследуемых образцов в инертной среде и воздухе совпадает.

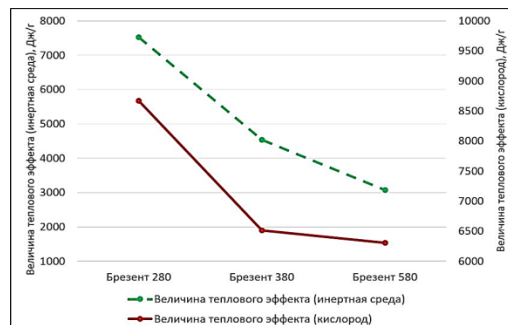


Рис. 3

В данном случае протекает термоокислительный процесс, сопровождающийся выделением тепла, полностью или частично компенсирующего затраты на эндотермические реакции разложения [10]. При этом, чем меньше значение поверхностной плотности, тем больше величина выделяющегося тепла. Данный факт можно объяснить тем, что менее плотный материал изначально содержит большее количество кислорода воздуха в межволоконном пространстве, способствующего более интенсивному окислению целлюлозы. Кривая теплового потока аналогично с инертной средой имеет два пика, температуры которых приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Поверхностная плотность брезента, г/м ²	Пик 1, °С	Пик 2, °С
280	363,39	453,59
380	363,22	453,13
580	348,00	420,36

Отмечено, что в результате термического анализа можно установить значения величин с высокой точностью, что отражено в разнице показателей для образцов с плотностями 280 и 380 г/м², где отличия между значениями составляют десятки градуса.

Величины потери массы, выраженные в процентах, для образцов при испытаниях в условиях кислорода представлены на рис. 4.

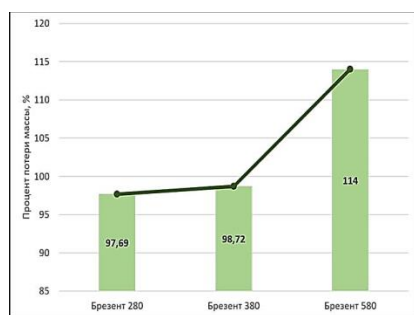


Рис. 4

В отличие от результатов, полученных при проведении испытаний в инертной среде, максимальный процент потери массы отмечается для образца с наибольшей поверхностной плотностью ("брезент" 580 г/м²). В данном случае, поскольку плотность образца высокая, процесс термоокисления ткани и входящих в ее состав примесей происходит интенсивнее. Величину потери массы 114 % можно обосновать тем, что в процессе термодеструкции образуются продукты разложения целлюлозы, взаимодействующие с кислородом.

Из представленных данных видно, что закономерности поведения исследуемых текстильных материалов при термических исследованиях в условиях инертной среды и воздуха противоположны для полученных термогравиметрических зависимостей (рис. 1 и 4) и схожи для тепловых потоков (рис. 3). Вместе с тем термические процессы протекают в пределах незначительно отличающихся друг от друга диапазонов температур, зависимости, полученные в условиях одной среды, имеют схожий характер. При увеличении температуры свыше 120 °С в природном полимере начинают протекать процессы термической деструкции. При температурах, превышающих 240 °С, начинается процесс дегидратации, в результате чего изменяется химический состав элементарного звена целлюлозы [13].

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что поверхностная плотность ткани влияет на температурные показатели, характеризую-

щие протекающие в материале термические процессы, но не более, чем состав материала. Текстильные материалы, выработанные из одинаковых по природе волокон и отличающиеся только поверхностной плотностью, имеют близкие термические показатели.

Таким образом, термические исследования позволяют получить данные о пожароопасных свойствах необработанных текстильных материалов и их изменении в зависимости от условий проведения испытаний, в частности среды. Тем не менее изменение поверхностной плотности ткани одного состава и структуры не изменяет общих зависимостей протекания термических реакций и не оказывает существенного влияния на температурные диапазоны отмечаемых явлений. Следовательно, в дальнейшем отпадает необходимость в проведении детального термического анализа для текстильных полотен одинакового химического состава, но разной поверхностной плотности.

ВЫВОДЫ

1. Анализ процесса термодеструкции, протекающего в инертной среде с поглощением тепла, показал, что поверхностная плотность и толщина тканей оказывают влияние на термические показатели. С увеличением плотности и толщины образцов уменьшается величина тепловых эффектов реакций: для хлопкольняных полотен с поверхностной плотностью 280 г/м² данная величина составляет 7527,9 Дж/г; для поверхностной плотности 380 г/м² – 4531,2 Дж/г; для 580 г/м² – 3068,2 Дж/г.

2. При проведении термических исследований в условиях кислорода процесс термоокислительной деструкции сопровождается выделением тепла. Наибольший тепловой эффект отмечен для хлопкольняной ткани с поверхностной плотностью 280 г/м² и составил 8670 Дж/г; для поверхностной плотности 380 г/м² – 6511 Дж/г; для 580 г/м² – 6306 Дж/г. Таким образом, величина теплового эффекта реакции обратно пропорциональна поверхностной плотности ткани.

3. Термические исследования позволяют наиболее полно оценить поведение материала в условиях нагрева до высоких температур. Результаты испытаний целлюлозо-содержащих текстильных материалов показали, что на поведение материала при термических испытаниях оказывают влияние поверхностная плотность и толщина материала, но не более, чем его химический состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horrocks A.R. Textile flammability research since 1980 – Personal challenges and partial solutions // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98. P. 2813...2824.

2. ГОСТ Р 50810-95. Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация. М.: Издательство стандартов, 1995.

3. ГОСТ Р 53294-2009. Материалы текстильные. Постельные принадлежности. Мягкие элементы мебели. Шторы. Занавеси. Методы испытаний на воспламеняемость. М.: Стандартинформ, 2009.

4. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Стандартинформ, 2006.

5. McCrum N.G., Buckley C.P., Bucknall C.B. Principles of Polymer Engineering. 2 rev. ed. Oxford: Oxford Academ, 1997. 462 p.

6. ГОСТ 6611.4-73. Нити текстильные. Методы определения влажности. М.: Издательство стандартов, 1992. 9 с.

7. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа. М.: Стандартинформ, 2019.

8. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. М.: Лаборатория химического факультета МГУ, 2009.

9. Циркина О.Г., Шарнина Л.В., Никифоров А.Л., Петров А.В., Ульева С.Н., Сорокин Д.В. Оценка пожароопасных свойств текстильных материалов из природных целлюлозных волокон // *Современные проблемы гражданской защиты*. 2019. №3 (32). С. 81...88.

10. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. Л.: Химия, 1976.

11. Работы по термодинамике и кинетике химических процессов: сб. ст. / отв. ред. В.С. Шпак. Л. [б. и.], 1974.

12. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов. 2-е изд., перераб. и доп. Братск: Изд-во БрГУ, 2011.

13. Циркина О.Г., Спиридонова В.Г., Салихова А.Х., Сырбу С.А. К вопросу обеспечения пожарной безопасности предприятий текстильной промышленности // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. 2022. № 6. С. 177...182.

REFERENCES

1. Horrocks A.R. Textile flammability research since 1980 – Personal challenges and partial solutions // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98. P. 2813...2824.

2. GOST R 50810-95. Fire safety of textile materials. Decorative fabrics. Flammability test method and classification. M.: Izdatel'stvo standartov, 1995.

3. GOST R 53294-2009. Textile materials. Bedding. Soft furniture elements. Curtains. Curtains. Flammability test methods. M.: Standartinform, 2009.

4. GOST 12.1.044-89 (ISO 4589-84). The system of occupational safety standards. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indicators and methods of their determination. M.: Standartinform, 2006.

5. McCrum N.G., Buckley C.P., Bucknall C.B. Principles of Polymer Engineering. 2 rev. ed. Oxford: Oxford Academ, 1997. 462 p.

6. GOST 6611.4-73. Textile threads. Methods for determining humidity. M.: Izdatel'stvo standartov, 1992. 9 p.

7. GOST R 53293-2009. Fire hazard of substances and materials. Materials, substances and means of fire protection. Identification by thermal analysis methods. M.: Standartinform, 2019.

8. Emelina A.L. Differential scanning calorimetry. M.: Laboratoriya himicheskogo fakul'teta MGU, 2009.

9. Cirkina O.G., SHarnina L.V., Nikiforov A.L., Petrov A.V., Ul'eva S.N., Sorokin D.V. Assessment of fire-hazardous properties of textile materials made of natural cellulose fibers // *Sovremennye problemy grazhdanskoj zashchity*. 2019. №3 (32). P. 81...88.

10. Rushev D.D. Solid Fuel Chemistry. L.: Himiya, 1976.

11. Works on thermodynamics and kinetics of chemical processes: sb. st. / отв. red. V.S. SHpak. L. [b. i.], 1974.

12. Makarova I.A., Lohova N.A. Physico-chemical methods of research of building materials: textbook. 2nd ed., reprint. and additional. Bratsk: Izd-vo BrGU, 2011.

13. Cirkina O.G., Spiridonova V.G., Salihova A.H., Syrbu S.A. On the issue of ensuring fire safety of textile industry enterprises i // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2022. № 6. P. 177...182.

Рекомендована кафедрой пожарной безопасности объектов защиты (в составе УНК "Государственный надзор") Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России. Поступила 20.03.23.