УДК 66.091.2:614.841.41
DOI 10.47367/0021-3497_2025_2_181

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПВХ-ПОКРЫТИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ОГНЕЗАЩИТЫ*

INFLUENCE OF PVC COATING FILLERS CELLULOSE-CONTAINING TEXTILE MATERIALS ON THEIR FIRE PROTECTION EFFICIENCY

С.А. СЫРБУ[1], О.Г. ЦИРКИНА[1], Н.Н. КОЛЕСНИКОВА[1,2], В.Г. СПИРИДОНОВА[1], А.Х. САЛИХОВА[1], А.Н. КЛУШИН[1]

S.A. SYRBU[1], O.G. TSIRKINA[1], N.N. KOLESNIKOVA[1,2], V.G. SPIRIDONOVA[1], A.KH. SALIKHOVA[1], A.N. KLUSHIN[1]

([1]Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, [2]МИРЭА - Российский технологический университет)

([1]Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, [2]MIREA - Russian Technological University)

E-mail: syrbue@yandex.ru; ogtsirkina@mail.ru; nina.kuzmina.1992@mail.ru; nika.spiridonowa@yandex.ru; salina_77@mail.ru; gpn-obninsk@mail.ru

Одним из перспективных путей получения текстильных материалов пониженной горючести является нанесение полимерных композиционных материалов, содержащих антипирены, на поверхность текстильного полотна. В данном случае на ткани формируется негорючая полимерная эластичная пленка. Целью работы является анализ влияния наполнителей, вводимых в полимерную поливинилхлоридную (ПВХ) композицию, на эффективность огнезащиты целлюлозосодержащих тканей на примере хлопкополиэфирного полотна саржевого переплетения и выдвижение гипотезы о возможных механизмах антипирирующего действия выбранных добавок. В ходе выполнения работы получены образцы двухслойных материалов, состоящих из тканой основы, в качестве которой использована саржа волокнистого состава 65% хлопок и 35% полиэфир, и полимерного ПВХ-покрытия с различными наполнителями. Проведены испытания изготовленных образцов, характеризующие их поведение в условиях высоких температур, с использованием метода термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией. Рассмотрены особенности термоокислительной деструкции полученных композиционных материалов. Испытания образцов на огнестойкость, проведенные в соответствии с национальным стандартом, показали, что огнестойкими являются образцы саржи, имеющие покрытия, в составах которых присутствует шунгит или гидрофосфат аммония. Дано научно обоснованное описание возмож-

* Работа выполнена в рамках государственного задания на НИР «Разработка базы данных «Пожарная опасность текстильных материалов» в целях судебной пожарно-технической экспертизы» (НИР «Текстиль») (подпункт 9.1 пункта 9 раздела I Плана научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области гражданской обороны, предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций, обеспечения пожарной безопасности, преодоления последствий радиационных аварий и катастроф на 2025 год и плановый период 2026 и 2027 годов, утвержденного приказом МЧС России от 17.07.2024 г. № 592).

ных механизмов взаимодействия используемых наполнителей с поливинилхлоридом, продуктами его постадийного разложения и продуктами термоокислительной деструкции волокнообразующих полимеров, что в некоторых случаях ускоряет процесс образования коксового остатка и увеличивает его количество, предотвращающее контакт материала с кислородом воздуха.

One of the promising ways to obtain textile materials with reduced flammability is to apply polymer composite materials containing flame retardants to the surface of the textile fabric. In this case, a non-flammable polymer elastic film is formed on the fabric. The aim of the work is to analyze the effect of fillers introduced into a polymer polyvinyl chloride (PVC) composition on the effectiveness of fire protection of cellulose-containing fabrics using the example of twill polyester fabric and hypothesize possible mechanisms of the antipyretic effect of the selected additives. In the course of the work, samples of two-layer materials were obtained, consisting of a woven base, which used twill, a fibrous composition of 65% cotton and 35% polyester, and a polymer PVC coating with various fillers. The tests of the manufactured samples characterizing their behavior under high temperature conditions were carried out using the method of thermogravimetric analysis combined with mass spectroscopy. The features of thermo-oxidative degradation of the obtained composite materials are considered. Fire resistance tests of the samples, carried out in accordance with the national standard, showed that fire-resistant are twill samples with coatings containing shungite or ammonium hydrophosphate. A scientifically based description is given of the possible mechanisms of interaction of the fillers used with polyvinyl chloride, products of its stepwise decomposition and products of thermal oxidative degradation of fiber-forming polymers, which in some cases accelerates the formation of coke residue and increases its amount, preventing the material from contacting with atmospheric oxygen.

Ключевые слова: антипирены, наполнители, ПВХ-покрытие, полимерный композиционный материал, целлюлозосодержащая ткань, термический анализ, масс-спектроскопия, огнестойкость.

Keywords: flame retardants, fillers, PVC coating, polymer composite material, cellulose-containing fabric, thermal analysis, mass spectroscopy, fire resistance.

Введение

Объем мирового производства и потребления всех видов текстильных материалов и изделий из них неуклонно возрастает наряду с расширением сферы применения текстильной продукции. В быту текстиль широко используется в качестве одежды, постельного и столового белья, а также элементов декора – штор, покрывал, ковров, гобеленовых изделий. Текстиль применяют и для отделки помещений общественных зданий – ресторанов, кафе, конференц-залов, кинотеатров, офисных помещений, отелей, объектов социальной сферы. Текстильная продукция используется на различном транспорте (железнодорожные вагоны, самолеты, суда), а также для производства спецодежды, спортивной атрибутики, театральных декораций.

Основу текстильных материалов представляют различные волокнообразующие полимеры, разлагающиеся при температуре выше 300 °С, при этом выделяются газообразные продукты, часть из которых является горючей. Хлопок, основой которого является природная целлюлоза, зани-

мает около 50 % мировых текстильных рынков, поэтому снижению пожарной опасности хлопчатобумажных и смесовых целлюлозосодержащих тканей придается огромное значение, а работы в данном направлении не теряют актуальности.

Огнезащитная обработка тканей может проводиться различными видами антипиренов. При этом материалу придается повышенная устойчивость к непосредственному контакту с открытым пламенем или к высокотемпературному тепловому воздействию. С этой целью применяются огнезащитные пропитки препаратами с техническими названиями «Тезагран», «Нортекс», «Антал-ТМ», «Асфор-ТМ», «Огнеза» и другие. Такой вид пропиток при соответствующей фиксации в материале препятствует его возгоранию и обеспечивает огнезащитные свойства ткани. Помимо этого, одним из наиболее перспективных путей получения текстильных материалов пониженной горючести за счет перманентной огнезащитной обработки является нанесение поверхностным способом на тканую основу полимерных композиционных материалов, содержащих антипирены. В данном случае на поверхности полотна формируется негорючая полимерная эластичная пленка.

Целью данной работы является анализ влияния наполнителей, вводимых в полимерную поливинилхлоридную (ПВХ) композицию, на эффективность огнезащиты целлюлозосодержащих тканей на примере хлопкополиэфирного полотна саржевого переплетения и выдвижение гипотезы о возможных механизмах антипирирующего действия выбранных добавок.

Объекты и методы исследования

В качестве субстрата, на поверхность которого наносились различные составы, выбрана смесовая (в пряже) хлопкополиэфирная ткань, содержащая 65% хлопкового и 35% полиэфирного волокна (65%ХВ/35%ПЭ), саржевого переплетения – саржа арт. 3153 суровая с поверхностной плотностью 240 г/м^2.

Саржевое переплетение, отличающееся диагональным рубчиком, придает ткани не только эстетическую привлекательность, но и ряд функциональных преимуществ: оптимальный баланс между прочностью и гибкостью в сочетании с мягкостью и эластичностью. Эти характеристики делают саржевые материалы универсальными в применении. Они используются не только для производства одежды, но и в технических целях [1, 2].

В качестве полимера, за счет которого на поверхности целлюлозосодержащей ткани формируется пленка, использовался эмульсионный поливинилхлорид (ПВХ). Характеристики наполнителей, применяемых в рецептурах композиционных материалов, приведены в табл. 1.

В качестве матрицы, в которую вводили представленные в табл. 1 наполнители, использовали приготовленный ПВХ-пластизоль, содержащий 60 мас. ч. ПВХ эмульсионного и 40 мас. ч. пластификатора ДОФ.

Таблица 1

Название	Формула	Агрегатное состояние	Область применения
Поливинилхлорид (ПВХ) эмульсионный	$-(CH_2-CHCl)_n-$	Твердый порошок $t_{пл.}$= 150…220 °С	Полимерное покрытие
Диоктилфталат (ДОФ)	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	Вязкая жидкость	Пластификатор
Тефлон [1] (политетрафторэтилен)	$-(C_2F_4)_n-$	Белый порошок $t_{разл.}$>415 °С	Широкая область применения в различных отраслях промышленности
Диоксид титана [2]	TiO_2	Белый порошок $t_{пл.}$= 1850…1870 °С	Лакокрасочная продукция, пластмассы
Мочевина [3] (карбамид)	$CO(NH_2)_2$	Белый порошок $t_{пл.}$= 132,7 °С	Широкая, в т. ч. в отделочном производстве
Шунгитовый порошок [4]	$C_{тв.}$ (96-99%)	Черный порошок $t_{пл.}$~3527 °С	Широкая, в т. ч. радиационная защита

Окончание табл. 1

Оксид цинка [5]	ZnO	Белый порошок $t_{пл.}$~ 1977 °С	Химическая промышленность, наполнитель
Гидрофосфат аммония [6]	$(NH_4)_2HPO_4$	Белый кристаллический порошок $t_{пл.}$= 155 °С	Антипирен, удобрения

Примечание. [1]Тефлон обладает высокой химической стабильностью, устойчивостью к воздействиям высокой температуры, высокими диэлектрическими свойствами; [2]Диоксид титана устойчив к действию высоких температур, имеет высокую прочность, хорошую адгезию к различным поверхностям, высокую инертность, низкую растворимость, бактерицидные свойства, используется как светоотражающий агент; [3]Мочевина обладает гидротропными свойствами, может использоваться в качестве адгезивов, при температуре, превышающей $t_{пл.}$, образует в материале расплав; [4]Шунгитовый порошок представляет собой смесь неорганических соединений в виде фуллеренов и алюмосиликатов, расположенных послойно; обладает радиоэкранирующими и радиопоглощающими свойствами; имеет высокую сорбционную способность; экологически безопасен; [5]Оксид цинка обладает низкой теплопроводностью, дымопоглощающей способностью, поглощает ультрафиолет, не горюч; [6]Гидрофосфат аммония применяется в виде раствора, в т. ч. в качестве огнезащитного средства для тканей.

В «базовый» ПВХ-состав перед нанесением на ткань отдельно добавляли по 15 мас. ч. наполнителя. Желирование ПВХ-пластизоля, приводящее к образованию прочнофиксированной полимерной пленки на поверхности ткани, проводили в среде горячего воздуха при температуре 145…150 °С в течение 5 мин.

Таким образом, для исследования были подготовлены следующие образцы материалов:

образец 1 – исходная саржа;

образец 2 – саржа + ПВХ-покрытие;

образец 3 – саржа + ПВХ-покрытие с тефлоном;

образец 4 – саржа + ПВХ-покрытие с диоксидом титана;

образец 5 – саржа + ПВХ-покрытие с мочевиной;

образец 6 – саржа + ПВХ-покрытие с шунгитом;

образец 7 – саржа + ПВХ-покрытие с оксидом цинка;

образец 8 – саржа + ПВХ-покрытие с гидрофосфатом аммония.

Изучение поведения образцов материалов под воздействием высоких температур осуществляли с использованием метода термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией [3, 4], что позволило судить об изменении физико-химических характеристик изготовленных материалов в процессе их нагрева. По полученным результатам выдвинуты предположения о механизме действия наполнителей, придающих разработанным композитам более высокую огнезащитную эффективность. Исследования проводились в Объединенном учебно-научном центре коллективного пользования МИРЭА (https://ckp.mirea.ru/) на синхронном термоанализаторе STA 449 F3, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 (NETZSCH-Gerateban Gmbh, Германия) (рис. 1), в интервале температур 35…700 °С в среде воздуха, скорость подачи газа составляла 100 мл/мин, скорость нагревания – 10 град/мин. Данный измерительный комплекс позволяет одновременно получать значения калориметрических величин при различных термодинамических переходах, измерять температуру этих переходов и регистрировать изменение массы исследуемого образца.

Рис. 1

Исследование образцов материалов на устойчивость к воздействию открытого пламени проводили в соответствии с наци-

ональным стандартом ГОСТ Р 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний».

Полученные результаты и их обсуждение

В рамках методов исследования пожарной опасности текстильных материалов, содержащихся в ряде нормативных документов, можно определить, является ли исследуемый образец в одном случае легко- или трудновоспламеняемым, в другом – огнестойким или неогнестойким.

Однако для материалов с нанесенными огнезащитными композитами такие результаты не позволяют провести сравнительный анализ и выбрать наиболее эффективно «работающий» композит [5].

С целью изучения поведения полученных образцов под действием повышенных температур использованы термические методы анализа, позволяющие проводить исследования физико-химических процессов, происходящих в системе в условиях программированного изменения температуры. Данные методы также позволяют определить температуру и теплоту фазовых переходов.

В представленной работе термический анализ использован для изучения зависимости скорости термоокислительной деструкции целлюлозы и полученных композитов от температуры, что позволило спрогнозировать термостойкость полученных материалов и определить качественный состав газообразных продуктов разложения образцов. Данные термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, получены в кислородно-азотной смеси, имитирующей воздушную среду. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 2…9, на которых изменения массы образцов в процессе их термоокислительной деструкции показаны кривой зеленого цвета, тепловые эффекты протекающих реакций – кривой синего цвета, выделяющиеся в результате термического разложения в воздушной среде газообразные продукты – прочими кривыми разного цвета. При этом все низкомолекулярные продукты, приведенные на графиках, идентифицируются по их молекулярной массе: 18 – пары воды (H_2O); 44 – углекислый газ (CO_2); 36 – смесь хлороводорода и атомарного хлора ($HCl+Cl_{ат}$).

На рис. 2 приведены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для исходного образца саржи (образец 1). В научной литературе [6] имеются данные, что продуктами термического распада целлюлозы являются уголь, вода, различные газы и смолы. В составе жидких продуктов распада присутствуют уксусная кислота, ацетон и ряд других веществ. Исследователи [7] также отмечают выделение муравьиной кислоты, формальдегида, фурфурола, оксиметилфурфурола, метилфурфурола, фуранов, метилэтилкетона, фенола и следов толуола. При термоокислительном разложении полиэфиров выделяются низкомолекулярные продукты – альдегиды и карбоновые кислоты, а также низшие полимеры и эпоксидные смолы.

Анализ приведенных на рис. 2 кривых показывает, что на начальном этапе нагрева исходного образца саржи потеря массы составляет 6,55 % за счет удаления из ткани влаги. В диапазоне температур 100…240 °С потеря массы незначительна, что свидетельствует об устойчивости обеих составляющих хлопкополиэфирной ткани. В диапазоне 260…365 °С происходит постепенный разрыв межмолекулярных водородных связей и деполимеризация самих макромолекул целлюлозы и полиэфира с распадом на более короткие цепи, в результате чего потеря массы составляет 33,17 %. О протекающих физико-химических процессах также свидетельствует некоторый подъем на кривых, соответствующих выделению воды (кривая 18) и углекислого газа (кривая 44). Далее в диапазоне температур 365…450 °С наблюдается резкая потеря массы образца, которая сопровождается более высокой скоростью разрушения полимерных цепей, затрагивающего внутримолекулярные ковалентные связи.

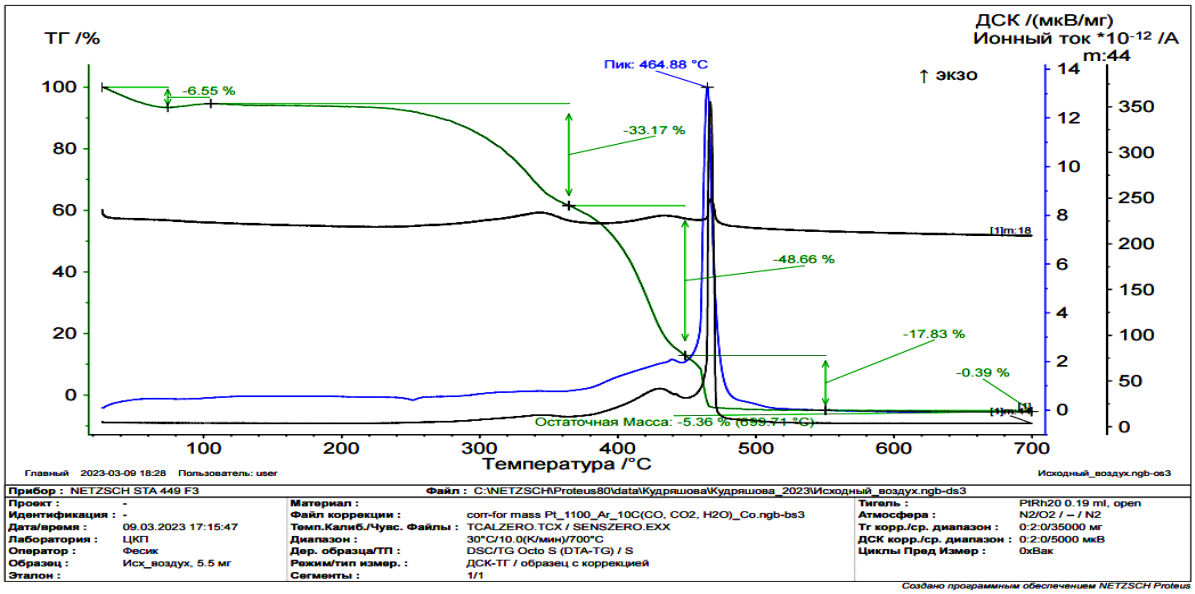


Рис. 2

Параллельно с этим отщепляется вода и выделяется углекислый газ, что может свидетельствовать об образовании низкомолекулярных продуктов – глюкозы, простых и сложных эфиров. При температурах 455…465 °С идет окончательное разрушение органических веществ до С, H_2O и CO_2. На полное завершение процесса термоокислительной деструкции также указывает резкий подъем кривой теплового потока с пиком при температуре 464,88 °С. Полное разрушение образца с образованием угольного остатка, воды и углекислого газа имеет место при 550 °С.

В данном случае за счет наличия в системе окислителя – кислорода воздуха – деструкция волокнообразующих полимеров протекает по свободно-радикальному механизму в результате самозарождения цепи под воздействием O_2 и повышенной температуры.

На рис. 3 приведены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для образца саржи со сформированной на ее поверхности ПВХ-пленкой (образец 2).

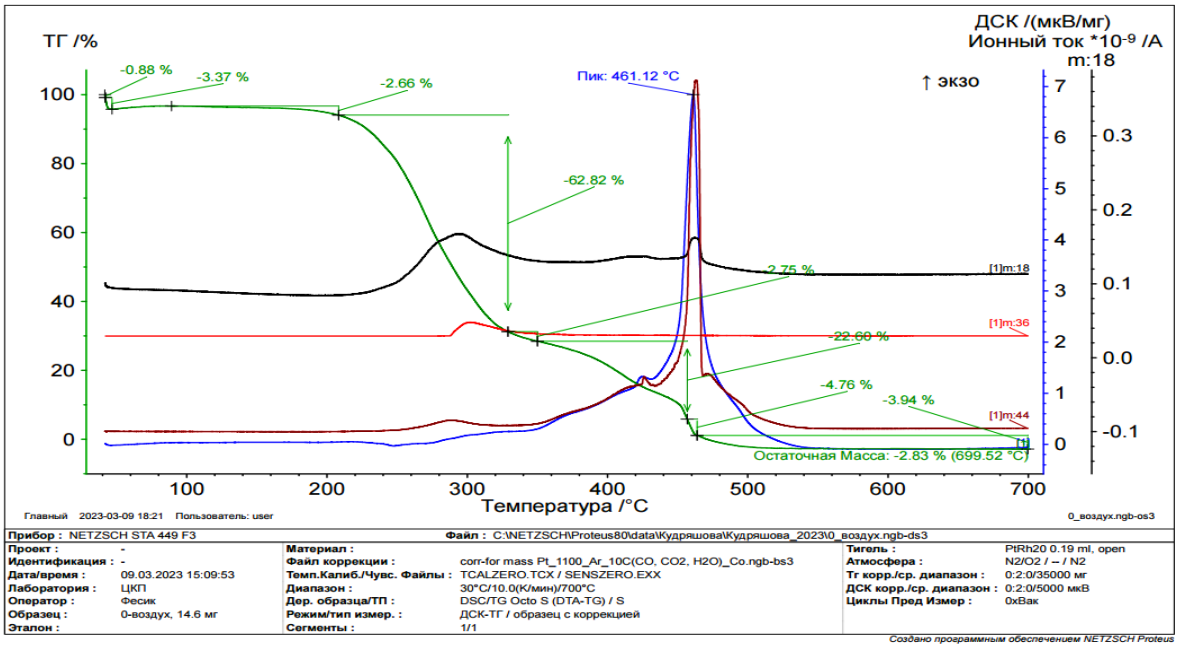


Рис. 3

При анализе полученных данных обращает на себя внимание меньшая потеря массы образца на начальном участке – 3,37 %, поскольку ПВХ-пленка препятствует удалению влаги из материала. В диапазоне температур 100…210 °С происходит переход полимерной пленки сначала в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние, после чего наблюдается резкая потеря массы образца в диапазоне температур 220…330 °С, составляющая 62,82 %, что связано с одновременно протекающими процессами разрушения макромолекул ПВХ, целлюлозы и полиэфира. Это подтверждается наличием максимумов на кривых, отражающих выделение H_2O (18), смеси $HCl+Cl_{ат}$ (36) и CO_2 (44). Далее при 340…460 °С продолжается разрушение олигомеров, то есть более коротких макромолекулярных цепей, и в конечном итоге при температуре ~ 520 °С в системе присутствует угольный остаток, вода, углекислый газ и смесь хлороводорода с атомарным хлором. Таким образом, для образца саржи с ПВХ-покрытием характерно смещение диапазона температур, при которых начинаются процессы термоокислительной деструкции, в более низкую область по сравнению с исходным образцом саржи. На наш взгляд, это связано с наличием в системе HCl, который начинает выделяться практически сразу при достижении температуры плавления ПВХ, катализирует процесс термического разложения полиэфирной составляющей по цепному катионному механизму ($HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$), «вклиниваясь» протоном по простой связи между атомами С и О в сложную эфирную группировку ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$). Образующийся из второй части макрорадикал запускает процесс разрушения макромолекул волокнообразующих полимеров по свободно-радикальному механизму. Одновременно с этим в присутствии кислоты возможно протекание гидролиза целлюлозы, который является частным случаем деструкции. Не стоит забывать и о том, что в системе присутствует окислитель, который, как и в случае с образцом 1, при высокой температуре приводит к самозарождению цепи. Данное предположение не противоречит имеющимся в литературе данным [8], что инициаторами разрушения макромолекулярных цепей могут выступать различные по химической природе вещества.

На рис. 4 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для образца саржи с нанесенным композитом, содержащим ПВХ-матрицу и тефлон (образец 3).

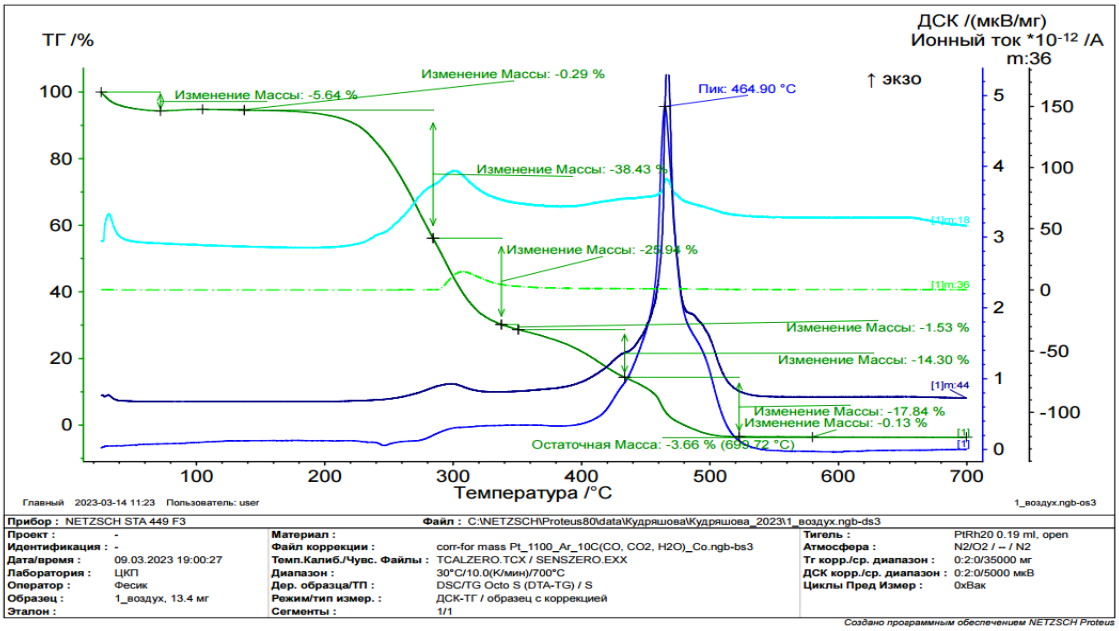


Рис. 4

Анализ кривых, приведенных на рис. 4, свидетельствует о том, что наличие термостойкого тефлона в составе ПВХ-матрицы практически не влияет на термические характеристики полимерной пленки и полученного материала в целом. Это может быть связано с тем, что термическое разложение политетрафторэтилена (тефлона) происходит при температуре выше 415 °С, процесс протекает медленно и без плавления с образованием тетрафторэтилена и газообразных продуктов, а к данному моменту уже весь материал практически полностью разрушен до низкомолекулярных веществ. Из хода кривых, полученных с помощью масс-спектроскопии, видно, что при отсутствии тефлона в ПВХ-покрытии хлороводород выделяется при потере массы образца около 60% (рис. 3), с тефлоном – около 70% (рис. 4), из чего можно сделать вывод, что указанный наполнитель хоть и незначительно, но ингибирует разложение ПВХ.

На рис. 5 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для образца саржи с нанесенным ПВХ-покрытием, в которое добавлен диоксид титана (образец 4).

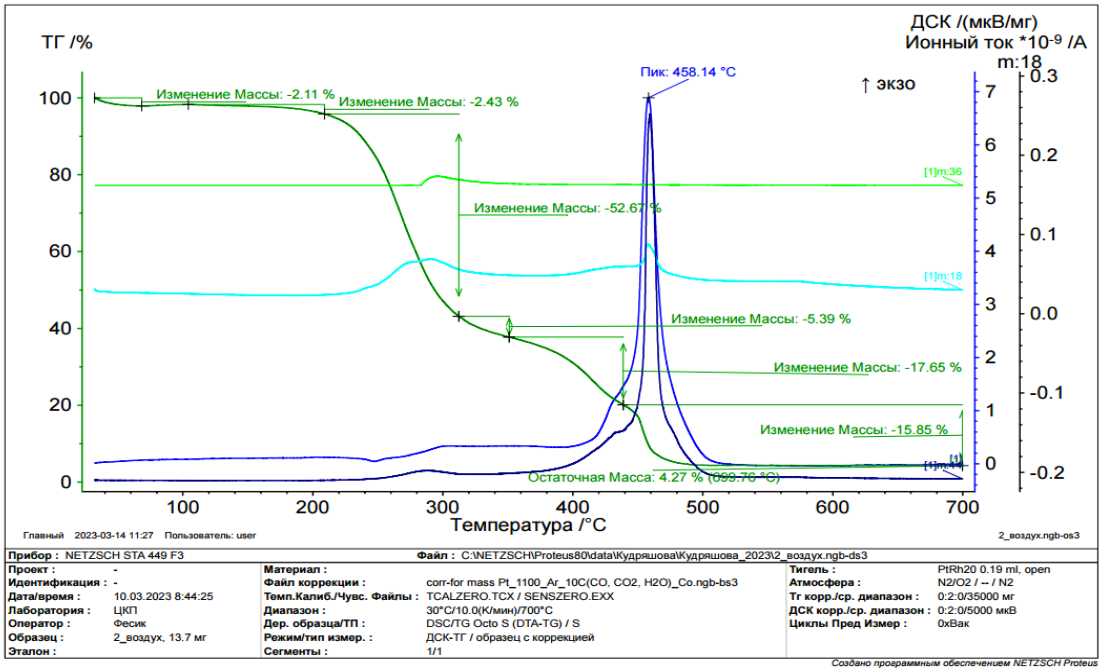


Рис. 5

В случае использования в качестве наполнителя диоксида титана TiO_2 необходимо отметить более высокую устойчивость образца к температурному воздействию. Так, в температурном диапазоне 310…315 °С потеря массы образца 4 составляет 52,67 % против 62,82 % для саржи с ПВХ-покрытием без наполнителя (образец 2). Полученный результат можно объяснить значительно более высокой термической стойкостью диоксида титана по сравнению с целлюлозой, полиэфиром и ПВХ-пленкой и высокой теплоотражающей способностью. Помимо этого, ранее полученные данные, приведенные в [9], свидетельствуют о равномерном распределении наполнителя неорганической природы в ПВХ-матрице.

Температурные пики тепловых эффектов экзотермических реакций для рассмотренных образцов 2, 3 и 4 лежат в области образования продуктов распада целлюлозы, полиэфира и ПВХ на простые вещества (H_2O, смесь $HCl+Cl_{ат}$ и CO_2) и незначительно отличаются друг от друга (458…461 °С). Это говорит о том, что наличие вышерассмотренных наполнителей не влияет на параметры термоокислительной деструкции низкомолекулярных

продуктов разложения волокнообразующих полимеров и ПВХ-пленки.

На рис. 6 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для образца саржи с ПВХ-покрытием, содержащим мочевину (образец 5).

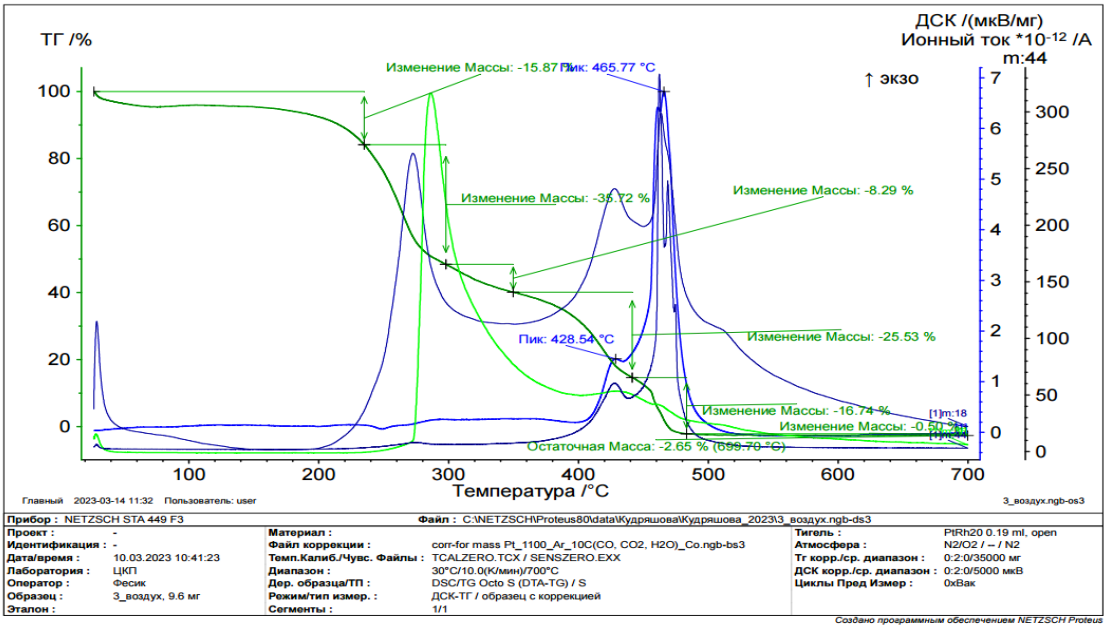


Рис. 6

В данном случае предполагалось, что мочевина (карбамид), являясь гидротропным веществом, будет совместно с ПВХ препятствовать удалению воды из материала. Помимо этого, при температуре выше 132,7 °С мочевина переходит в расплав и может дополнительно защищать ткань от контакта с кислородом воздуха. Однако вопреки ожиданиям в температурном диапазоне 20…220 °С потеря массы образца 5 составила 15,87 %, что значительно превысило показатели в 3,37 % для образца 2 с ПВХ-покрытием без наполнителей.

Кроме того, интересным является факт появления пиков на кривых масс-спектроскопии: при температурах 260…280 °С наблюдается интенсивное выделение CO_2 (фиолетовая кривая 44), а при 290…310 °С – интенсивное выделение смеси $HCl+Cl_{ат}$ (светло-зеленая кривая 36). На наш взгляд, увеличение выхода CO_2 связано с разложением самой мочевины, а наличие большого количества хлороводорода в смеси с атомарным хлором – с тем фактом, что атомы хлора в ПВХ заменяются на амино- и аминокислотные группы. Высказанное предположение по замещению атомов Cl в поливинилхлориде подтверждается результатами исследований, приведенных в работе [10]. Авторами выполнен спектральный анализ модифицированного мочевиной ПВХ, и в ИК-спектре получены полосы поглощения в области 3288 $см^{-1}$, указывающие на деформационные колебания N-H связей. В процессе нагрева и сама мочевина подвергается разложению на аммиак и изоциановую кислоту (H–N=C=O). Присутствие последней подтверждается полосой поглощения при 1650 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связи C=O кислот, способных к образованию внутренней водородной связи. Под действием воды изоциановая кислота гидролизуется до аммиака и углекислого газа, а наличие в системе кислоты HCl ускоряет ее гидролиз.

На кривой теплового потока в данном случае появляются два пика: первый пик в области 420…430 °С, соответствующий выделению воды и углекислого газа из разрушающихся волокнообразующих полимеров, и максимальный пик при

465,77 °С, что на 4…7 °С выше, чем для рассмотренных выше образцов.

На рис. 7 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для образца саржи с ПВХ-пленкой, содержащей шунгит (образец 6).

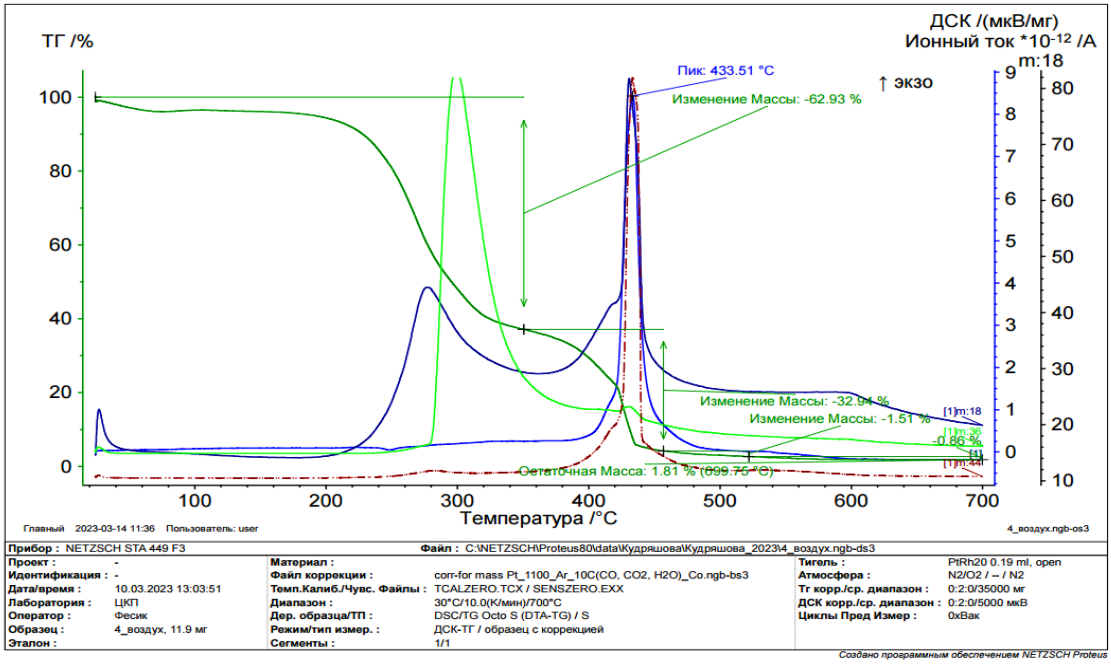


Рис. 7

Одно из основных достоинств шунгита заключается в том, что данный минерал полностью состоит из биполярных высокодисперсных частиц. Такое уникальное свойство минерала позволяет хорошо внедрять шунгит в качестве наполнителя в разнообразные полимерные материалы [11].

Анализ данных, приведенных на рис. 7, свидетельствует об интенсивном выделении H_2O в диапазоне температур 285…290 °С (фиолетовая кривая 18) и еще более интенсивном появлении в системе смеси $HCl+Cl_{ат}$ (светло-зеленая кривая 36) в диапазоне 295…310 °С. Выделение значительного количества воды может быть объяснено тем, что шунгит имеет в своем составе фуллереноподобные структуры, что обуславливает большую концентрацию парамагнитных центров (1019 спин/г) в минерале, которая обеспечивает повышенную активность шунгита в окислительно-восстановительных реакциях [11]. Образующаяся таким образом вода замещает атомы хлора в полимерных цепях ПВХ на гидроксильные группы. Высказанное предположение подтверждается графически последовательностью образования низкомолекулярных продуктов при термическом воздействии на образец. Кроме того, авторами работ [12, 13, 14] получены данные, показывающие, что резкое дехлорирование ПВХ происходит при температурах от 240 до 260 °С и эффективность дехлорирования возрастает с повышением гидротермальной температуры. Основной механизм дехлорирования ПВХ заключается в нуклеофильном замещении атомов хлора на гидроксильные (–ОН) группы. В нашем случае дехлорирование происходит сразу, как только в системе появляется вода. В результате реакции замещения образуется поливиниловый спирт, который деполимеризуется до винилового спирта. Последний является неустойчивым соединением и изомеризуется до уксусного альдегида, который, в свою очередь, под действием кислорода воздуха и высокой температуры разлагается с выделением углекислого газа. Этим можно объяснить появление резкого пика для CO_2 на кривой масс-спектроскопии в области ~ 434 °С.

Таким образом, нетривиальное поведение образца с внедренным в ПВХ-матрицу

шунгитом позволяет предположить наличие огнезащитных свойств предлагаемой композиции и делает его использование перспективным.

На рис. 8 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для образца саржи с ПВХ-покрытием, содержащим оксид цинка (образец 7).

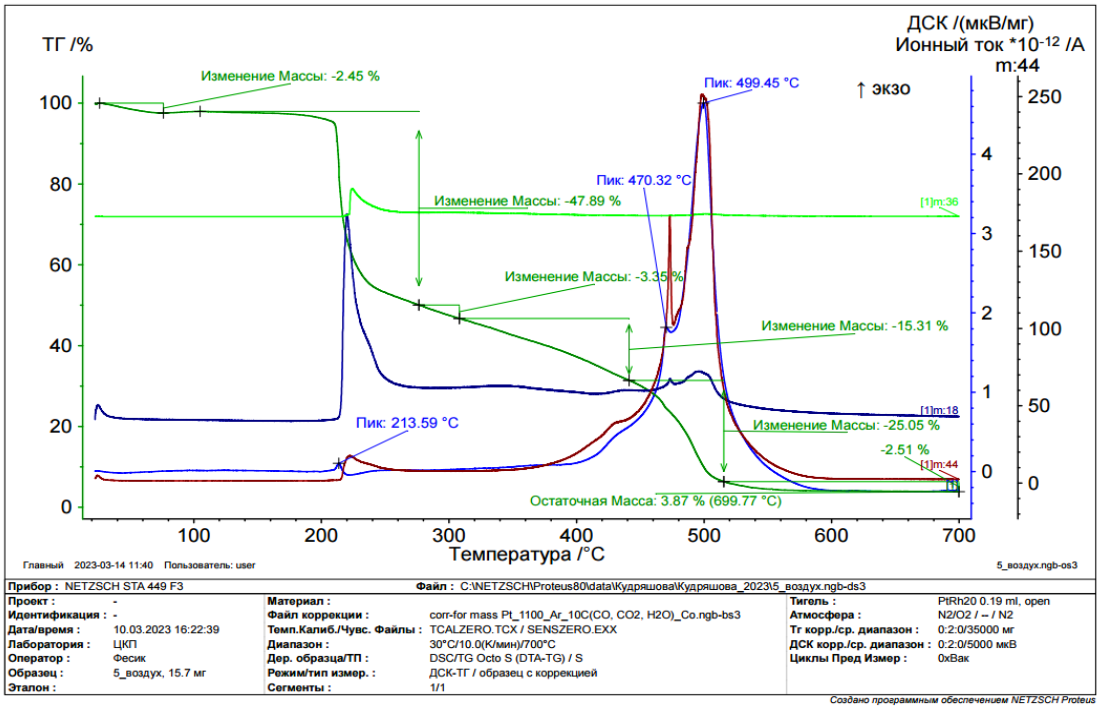


Рис. 8

Возможность применения оксида цинка ZnO в качестве наполнителя, придающего материалу огнезащитные свойства, обусловлена негорючестью и низкой теплопроводностью указанного соединения.

Проведя анализ данных рис. 8, следует отметить, что до температуры 200 °С потеря массы образца составляет 2,45 %, то есть минимальна из всех рассмотренных ранее образцов. При достижении 200 °С (в диапазоне 200…240 °С) происходит резкая убыль массы образца, выделение воды, а за ней и хлороводорода в смеси с атомарным хлором. Данный процесс аналогичен процессам, протекающим в присутствии шунгита, с той лишь разницей, что пики на масс-спектроскопических кривых менее выражены. Известно [13], что оксиды металлов выступают в качестве катализаторов при разложении и дехлорировании ПВХ. Вместе с тем авторы указывают, что оксиды металлов действуют и как адсорбенты выделяющейся HCl или как ингибиторы образования HCl в зависимости от их основности. В работе [15] отмечается, что оксиды металлов широко применяются в процессе гидролиза-дегидратации и окисления целлюлозы. По-видимому, с этим связана резкая потеря массы целлюлозной составляющей материала при достижении 200 °С. Данный факт ставит под сомнение возможность использования оксида цинка в составе огнезащитной композиции.

Для рассматриваемого образца 7 кривая теплового потока имеет три пика и, как и во всех рассматриваемых случаях, характеризует экзотермические эффекты. Первый пик наблюдается при температуре 213,59 °С и соответствует резкому увеличению количества воды в системе; второй пик имеет место при 470,32 °С и соответствует резкому увеличению выхода CO_2; третий пик при 461,12 °С традиционно в рамках данного исследования соответствует разложению низкомолекулярных продуктов термоокисления волокнообразующих полимеров до простых веществ: газов

и зольного остатка. Наличие трех пиков может свидетельствовать о многоступенчатом процессе термоокислительной деструкции, где ZnO, возможно, играет роль катализатора или стабилизатора в различных стадиях разложения полимера.

На рис. 9 представлены результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, для образца саржи с ПВХ-покрытием, содержащим гидрофосфат аммония (образец 8).

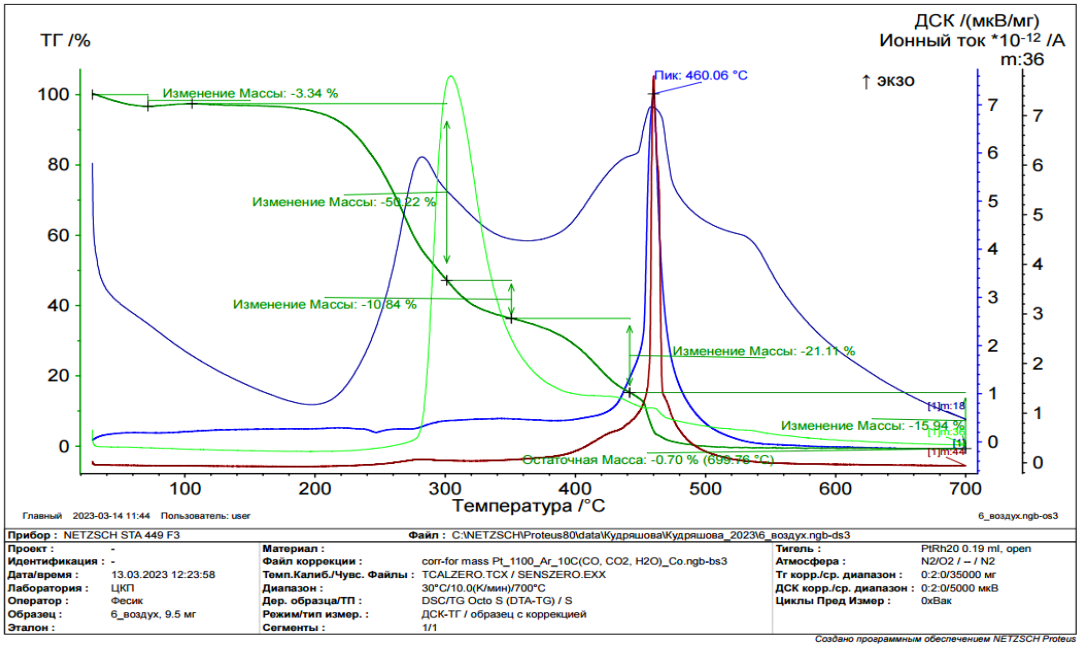
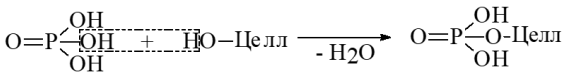


Рис. 9

Фосфорная кислота и ее соли широко применяются в виде растворов, которые наносятся на ткань путем пропитки, на этапе заключительной отделки текстильных полотен с целью придания материалам огнезащитных свойств. В данном случает процесс протекает по схеме:



Данные препараты ценны тем, что образуют с целлюлозным волокном прочные ковалентные связи, что обеспечивает высокую устойчивость отделки в процессе эксплуатации изделия. Поэтому представляет интерес изучить поведение данной группы препаратов на примере гидрофосфата аммония при поверхностном нанесении на ткань в составе ПВХ-матрицы.

Термогравиметрическая кривая (рис. 9) демонстрирует незначительную потерю массы образца до 200 °С. Аналогично образцам с шунгитом и оксидом цинка из образца с ПВХ-матрицей + гидрофосфат аммония при температурах, близких к 300 °С, последовательно происходит выделение H_2O, а затем $HCl+Cl_{ат}$ в результате замещения атомов хлора на гидроксильные группы. Характер термогравиметрической кривой, кривой теплового потока, а также кривых, полученных с использованием масс-спектроскопии, практически полностью совпадает с данными, приведенными на рис. 7 для ПВХ-матрицы с шунгитом.

В завершение описания результатов термического исследования, совмещенного с масс-спектроскопией, необходимо также обобщить некоторые закономерности. При анализе данных, приведенных на рис. 2…9, обращает на себя внимание различное поведение образцов при нагревании. Нагревание образцов исходной саржи (образец 1), саржа+ПВХ-пленка (образец 2), саржа+ПВХ-состав+тефлон (образец 3), саржа+ПВХ-состав+мочевина (образец 5), саржа+ПВХ-состав+гидрофосфат аммония (образец 8) приводит не к уменьшению, а к увеличению итоговой массы изучаемого материала, о чем свидетельствует отрица-

тельное значение остаточной массы образца. На наш взгляд, обнаруженный экспериментальный факт можно объяснить процессами адсорбции выделяющихся газов продуктами окисления и карбонизации исследуемых композиционных материалов. Аналогичное мнение высказывают и авторы работы [16]. Для остальных исследованных образцов – 4, 6, 7, содержащих в качестве наполнителей в ПВХ-покрытии диоксид титана, шунгит и оксид цинка, процессы нагревания сопровождаются потерей массы материалов.

С точки зрения целесообразности введения в ПВХ-покрытие различных добавок необходимо отметить, что эффективными являются наполнители, способствующие выделению воды при термическом воздействии. Наличие воды приводит к усилению процесса гидротермальной деструкции ПВХ, который на первой стадии сопровождается выделением хлороводорода и образованием полиена. Процесс протекает до температур 250 °С. На второй стадии в области температур 250…350 °С полиен начинает разлагаться до низкомолекулярных соединений. При температурах выше 350 °С полиен полностью разрушается с образованием большого количества простых веществ [12]. Таким образом, гидротермальная деструкция в конечном итоге способствует активному образованию карбонизированного слоя, защищающего текстильный материал от действия открытого пламени и доступа кислорода воздуха.

На следующем этапе работы проведено исследование огнезащитных свойств полученных материалов в соответствии с ГОСТ Р 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний». Необходимо отметить, что указанный ГОСТ разработан для тканей, которым придают огнезащитные свойства путем пропитки водными растворами антипиренов. Поэтому методика, приведенная в указанном ГОСТ, была несколько видоизменена. Пламя спиртовки подносили к середине образца, а не вносили конец образца в пламя спиртовки на 20 мм, поскольку образец имел незаработанный край. Результаты испытаний огнезащитных свойств новых материалов в соответствии с ГОСТ Р 11209-2014 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики горения материала	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	исходная саржа	саржа + ПВХ-состав	саржа + ПВХ-состав с тефлоном	саржа + ПВХ-состав + TiO_2	саржа + ПВХ-состав + мочевина	саржа + ПВХ-состав + шунгит	саржа + ПВХ-состав + ZnO	саржа + ПВХ-состав + $(NH_4)_2HPO_4$
Время прогорания образца, с	6	19	30	30	16	42	13	45
Остаточное горение	полностью сгорает	полностью сгорает	полностью сгорает	полностью сгорает	полностью сгорает	затухает при вынесении из пламени	полностью сгорает	затухает при вынесении из пламени
Примечания	–	черный дым на 10-й секунде	белый дым на 9-й секунде; черный дым на 19-й секунде	белый дым на 9-й секунде	белый дым на 7-й секунде	–	черный дым на 6-й секунде	белый дым на 7-й секунде; черный дым на 17-й секунде

Таким образом, требованиям ГОСТ Р 11209-2014 соответствуют образцы саржи, покрытые огнезащитными композиционными материалами, имеющими в качестве наполнителей шунгит и гидрофосфат аммония.

ВЫВОДЫ

1. Предложены рецептуры композиционных материалов на основе поливинилхлорида и наполнителей различной химической природы.

2. Получены образцы двухслойных материалов, состоящих из тканой основы, в качестве которой использована саржа волокнистого состава 65% хлопок и 35% полиэфир, и полимерного ПВХ-покрытия с различными наполнителями.

3. С использованием метода термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией, проведены испытания изготовленных образцов, характеризующие их поведение в условиях высоких температур. Подробно рассмотрены особенности термоокислительной деструкции полученных композиционных материалов.

4. Испытания материалов на огнестойкость, проведенные в соответствии с требованиями ГОСТ Р 11209-2014, показали, что огнестойкими являются образцы саржи, имеющие покрытия «ПВХ-состав + шунгит» и «ПВХ-состав + гидрофосфат аммония».

5. Приведено научно обоснованное описание возможных механизмов взаимодействия используемых наполнителей с поливинилхлоридом, продуктами его постадийного разложения и продуктами термоокислительной деструкции волокнообразующих полимеров – целлюлозы и полиэфира, что в некоторых случаях ускоряет процесс образования коксового остатка и увеличивает его количество, предотвращающее доступ кислорода в зону горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кушнир Г.И.* Технология текстильных материалов. СПб.: Профессия, 2019. 288 с.

2. https://fabrikant-textile.ru/articles/tekhnicheskie-tkani-nbsp-vidy-nbsp-i-naznachenie/ (дата обращения 27.02.2024).

3. https://eltemiks-lab.ru/wp-content/uploads/2021/02/Termichesky-analiz.pdf (дата обращения 18.12.2024).

4. *Илларионова Е.А., Сыроватский И.П.* Основы метода масс-спектрометрии. Практическое применение метода: учебное пособие. Иркутск: ИГМУ, 2021. 49 с.

5. *Спиридонова В.Г.* Исследование пожароопасных свойств текстильных материалов из целлюлозных волокон и совершенствование методов их оценки: дис. ... канд. техн. наук. Иваново, 2022. 171 с.

6. *Азаров В.И.* Химия древесины и синтетических полимеров: учеб. для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628с.

7. *Кононов Г.Н.* Химия древесины и ее основных компонентов: учебное пособие для студ. вузов. 2-е изд., испр. и доп. М: МГУЛ, 2002. 260 с.

8. https://bigenc.ru/c/destruktsiia-polimerov-73c6db (дата обращения 15.01.2025).

9. *Циркина О.Г., Сырбу С.А., Торшинина Н.А. и др.* Разработка полимерных композиций для снижения горючести тканей технического назначения // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2024. №4. С. 136…146.

10. *Babojonova G.* Production of anionite by modification of polyvinyl chloride in the presence of urea // Интернет-журнал UNIVERSUM: Химия и биология. 2024. №2. С. 50…54. – https://cyberleninka.ru/article/n/production-of-anionite-by-modification-of-polyvinyl-chloride-in-the-presence-of-urea (дата обращения 16.01.2025).

11. *Ключникова Н.В., Пискарева А.О., Урванов К.А. и др.* Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. №2. С. 96…102. – https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-shungita-na-ekspluatatsionnye-svoystva-polimernogo-kompozitsionnogo-materiala/viewer (дата обращения 16.01.2025).

12. *Jie Yu, Lushi Sun, Chuan Ma etc.* Thermal degradation of PVC: A review. – https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26687228/2016. – DOI: 10.1016 /j.wasman.2015.11.041 (дата обращения 17.01.2025).

13. *Ling Zhang, Qing Wang, Faxing Xu, Zhenye Wang.* Migration Mechanism of Chlorine during Hydrothermal Treatment of Rigid PVC Plastics. – https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37687533/ – DOI: 10.3390/ma16175840 (дата обращения 17.01.2025).

14. *Mengxue Ling, Dong Ma, Xuan Hu, Zheng Liu, Dongbo Wang.* Hydrothermal treatment of polyvinyl chloride: Reactors, dechlorination chemistry, application, and challenges. – https://colab.ws/articles/10.1016%2Fj.chemosphere.2022.137718 (дата обращения: 17.01.2025).

15. *Громов Н.В.* Каталитические методы переработки целлюлозы в водной среде в ценные хими-

ческие вещества: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2016. 21 с. – http://cslnaskr.krena.kg› collections/uploads/gromov.pdf (дата обращения 14.01.2025).

16. *Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Егорова Е.Ю.* Термогравиметрический метод анализа силикатных материалов. – https://m.eruditor.one›file /4124826/ (дата обращения 20.01.2025).

R E F E R E N C E S

1. *Kushnir G.I.* Technology of textile materials. SPb.: Profession, 2019. 288 p.

2. https://fabrikant-textile.ru/articles/tekhnicheskie-tkani-nbsp-vidy-nbsp-i-naznachenie/ (date of access 02/27/2024).

3. https://eltemiks-lab.ru/wp-content/uploads /2021/02/Termichesky-analiz.pdf (date of access 12/18/2024).

4. *Illarionova E.A., Syrovatsky I.P.* Fundamentals of the mass spectrometry method. Practical application of the method: a tutorial. Irkutsk: Irkutsk State Medical University, 2021. 49 p.

5. *Spiridonova V.G.* Study of fire hazardous properties of textile materials made of cellulose fibers and improvement of methods for their assessment: dis. ... Cand. of Engineering Sciences. Ivanovo, 2022. 171 p.

6. *Azarov V.I.* Chemistry of wood and synthetic polymers: Textbook for universities. St. Petersburg: SPbLTA, 1999. 628 p.

7. *Kononov G.N.* Chemistry of wood and its main components: A tutorial for stud. universities. 2nd ed., corrected. and add. M: MGUL, 2002. 260 p.

8. https://bigenc.ru/c/destruktsiia-polimerov-73c6db (access date 01/15/2025).

9. *Tsirkina O.G., Syrbu S.A., Torshinina N.A. etc.* Development of polymer compositions to reduce the flammability of technical fabrics // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2024. No. 4. P. 136…146.

10. *Babojonova G.* Production of anionite by modification of polyvinyl chloride in the presence of urea // Online journal UNIVERSUM: Chemistry and biology. 2024. No. 2. P. 50…54. – https://cyberleninka.ru/article/n/production-of-anionite-by-modification-of-polyvinyl-chloride-in-the-presence-of-urea Date of access 01/16/2025.

11. *Klyuchnikova N.V., Piskareva A.O., Urvanov K.A. etc.* Influence of shungite on the performance properties of polymer composite material // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 2. P. 96…102. – https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-shungita-na-ekspluatatsionnye-svoystva-polimernogo-kompozitsionnogo-materiala/viewer Date of access 01/16/2025.

12. *Jie Yu, Lushi Sun, Chuan Ma etc.* Thermal degradation of PVC: A review. – https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26687228/2016. – DOI: 10.1016 /j.wasman.2015.11.041 (date of access 01/17/2025).

13. *Ling Zhang, Qing Wang, Faxing Xu, Zhenye Wang.* Migration Mechanism of Chlorine during Hydrothermal Treatment of Rigid PVC Plastics. – https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37687533/ – DOI: 10.3390/ma16175840 (accessed 01/17/2025).

14. *Mengxue Ling, Dong Ma, Xuan Hu, Zheng Liu, Dongbo Wang.* Hydrothermal treatment of polyvinyl chloride: Reactors, dechlorination chemistry, application, and challenges. – https://colab.ws/articles/10.1016%2Fj.chemosphere.2022.137718 (date of access: 01/17/2025).

15. *Gromov N.V.* Catalytic methods for processing cellulose in an aqueous medium into valuable chemicals. Abstract of Cand. Sci. (Chem.). Novosibirsk, 2016. 21 p. – http://cslnaskr.krena.kg›collections/uploads/gromov.pdf (date of access: 01/14/2025).

16. *Khabas T.A., Kulinich E.A., Egorova E.Yu.* Thermogravimetric method for analysis of silicate materials. – https://m.eruditor.one›file/4124826/ (date of access 01/20/2025).

Рекомендована кафедрой естественнонаучных дисциплин Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России. Поступила 04.02.25.