

УДК 614.84

bezzaponnaya@mail.ru

**ОЦЕНКА ТЕРМОСТОЙКОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
БОЕВОЙ ОДЕЖДЫ ПОЖАРНОГО МЕТОДОМ
СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**EVALUATION OF THERMAL RESISTANCE OF TEXTILE MATERIALS
COMBAT CLOTHING BY THE FIRE METHOD
SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS**

*Беззапонная О. В., кандидат технических наук, доцент,
Бизин И. В., Головина Е. В., кандидат технических наук,
Хабибуллина Н. В., кандидат сельскохозяйственных наук,
Мансуров Т. Х., Уральский институт Государственной
противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург*

*Bezzaponnaya O., Bizin I., Golovina E., Khabibullina N., Mansurov T.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

Представлены результаты исследования текстильных материалов боевой одежды пожарного методом синхронного термического анализа. Установлено, что из исследуемых текстильных материалов наибольшей термостойкостью характеризуется материал с силиконовым слоем. Стирка материалов приводит к снижению их термостойкости: повышению потери массы, снижению зольного остатка, повышению скорости потери массы, повышению горючести материала. Пропитка материалов составом, содержащим антипирены, повышает их термостойкость, причем некоторые характеристики термостойкости становятся даже выше, чем у исходных материалов (до стирки).

Ключевые слова: термостойкость, боевая одежда пожарного, синхронный термический анализ, потеря массы, зольный остаток, горючесть.

The paper presents the results of a study of textile materials for a firefighter's combat clothing by the method of synchronous thermal analysis. It was found that among the studied textile materials, the material with a silicone layer is characterized by the highest heat resistance. Washing of materials leads to a decrease in their heat resistance: an increase in weight loss, a decrease in ash residue, an increase in the rate of weight loss, and an increase in the flammability of the material. Impregnation of materials with a composition containing fire retardants increases their heat resistance, and some of the heat resistance characteristics become even higher than those of the starting materials (before washing).

Keywords: heat resistance, firefighter combat clothing, synchronous thermal analysis, weight loss, ash residue, flammability.

Введение

Известно, что работа пожарных является одной из самых опасных. Для обеспечения безопасности работы пожарного в условиях воздействия опасных факторов пожара, боевая одежда пожарного (БОП)

должна быть устойчивой к высокотемпературному воздействию, к воздействию воды и агрессивных сред, а также устойчивой к неблагоприятным климатическим воздействиям окружающей среды. Для обеспечения защиты пожарного ведутся разработки

новых термически устойчивых волокон и модификация уже существующих текстильных материалов («Кевлар», «Арселон», «Номекс», «Карбон» и др.) [1–4], разработка новых антипиренов, используемых при создании БОП, совершенствование методов оценки влияния теплового воздействия [5]. Увеличение термо- и огнестойкости текстильного материала спецодежды позволяет повысить ее устойчивость к воспламенению и снижению степени деструкции при длительном термическом воздействии [6].

Однако известно, что многие применяемые текстильные материалы БОП не в полной мере обеспечивают защиту пожарного. Зачастую пожарный после тушения пожара замечает, что нижняя часть брюк боевой одежды превращается в обгоревшие лохмотья. Кроме этого, в процессе эксплуатации БОП происходит снижение ее термостойкости, так как с каждой стиркой из нее вымывается огнезащитная пропитка.

Авторы работы [7] отмечают, что метод термогравиметрического анализа позволяет контролировать качество материалов, подвергающихся термическому воздействию. Авторы статьи считают, что метод синхронного термического анализа (СТА), который позволяет получить термоаналитические характеристики исследуемого материала в широком диапазоне тем-

ператур и определить закономерности термоокислительной деструкции исследуемых текстильных материалов, целесообразно применять для оценки термостойкости материалов БОП различной химической природы. Кроме этого, актуальны исследования по оценке изменения термостойкости этих материалов в процессе эксплуатации и прогнозирования ее сроков службы. Целью данной работы является исследование термостойкости БОП методом синхронного термического анализа.

Характеристика объектов и условий проведения исследования

В качестве образцов для испытаний выбраны шесть материалов боевой одежды пожарного для различных климатических районов разной модификации. Фото образцов текстильных материалов представлено на рис. 1 (а–е):

№ 1 – БОП тип У (рис. 1а);

№ 2 – БОП тип У, РЭ 8572-003-49984806-2004 (рис. 1б);

№ 3 – БОП тип У, вид А Люкс ткань арт 77-БА-АП (рис. 1в);

№ 4 – БОП тип У, ТУ 8572-003-49984806-2004 Мод К-902 (рис. 1г);

№ 5 – Боп Тип Х Силотекс-97 (рис. 1д);

№ 6 – Feuerwehr-Schutzanzug V-Force (LION APPAREL) (рис. 1е).



а



б



В



Г



Д



Е

Рисунок 1. Фото исследуемых текстильных материалов БОП:

- а – БОП тип У; б – БОП тип У, РЭ 8572-003-49984806-2004;
- в – БОП тип У, вид А Люкс ткань арт 77-БА-АП;
- г – БОП тип У, ТУ 8572-003-49984806-2004 Мод К-902;
- д – Bon Tun X Силотекс-97; е – Feuerwehr-Schutzanzug V-Force (LION APPAREL)

Исследования образцов текстильных материалов БОП проводили методом синхронного термического анализа на приборе Netzsch STA 449 F5 Jupiter в среде воздуха при скорости нагрева 20 °С/мин в корундовых тиглях. При проведении испытаний фиксировались следующие

термоаналитические зависимости: термогравиметрическая (ТГ) кривая; дифференциально-термогравиметрическая (ДТГ) кривая; кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Условия проведения испытаний образцов БОП приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия проведения испытаний

Условия испытаний	Используемый метод (модуль)	
	ТГ	ДСК
Термопара (материал)	S типа (Pt/PtRh)	
Тигель (материал, объем)	Al ₂ O ₃ (85 мкл)	
Масса образца, мг	5÷6 мг	

Форма образца	Диск ткани диаметром 4,0 мм, толщиной 0,2–0,3 мм
Атмосфера	воздух
Расход газа, мл/мин	75
Скорость нагрева, °С/мин	20
Конечная температура нагрева, °С	900

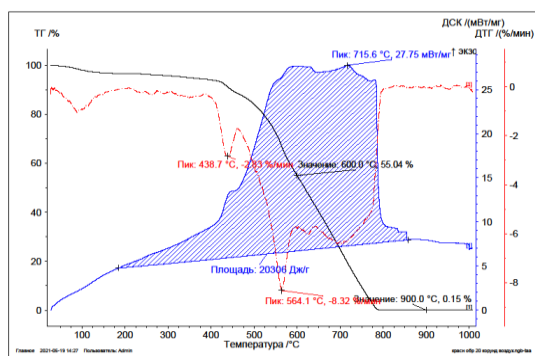
Полученные в ходе термического анализа ТГ-кривые, кривые ДТГ и ДСК трех параллельных испытаний, были обработаны и проанализированы с использованием программного обеспечения Proteus Thermal Analysis.

При анализе термостойкости текстильных материалов БОП основывались на следующих признаках, указывающих на высокую термостойкость материала: невысокая потеря массы при заданной температуре, низкая скорость потери массы, высокое значение зольного

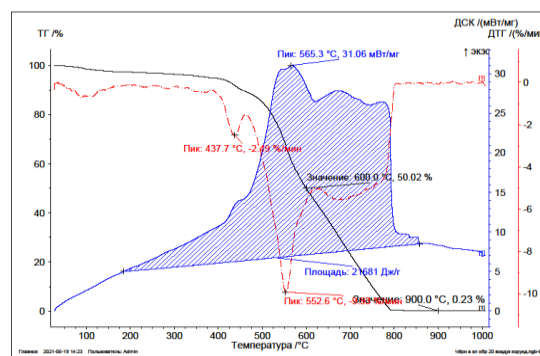
остатка, нахождение ДТГ-пиков в высокотемпературной области, низкий тепловой эффект термоокислительной деструкции материала.

Результаты термического анализа образцов исходных текстильных материалов БОП

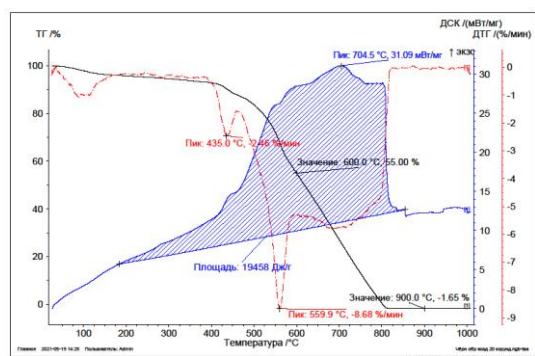
Термограммы исходных текстильных материалов БОП, полученные методом синхронного термического анализа (СТА), представлены на рис. 2 (а–е).



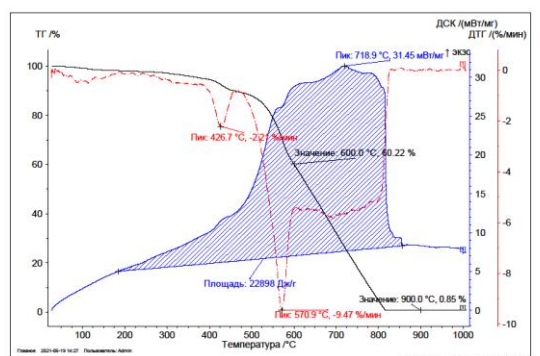
а



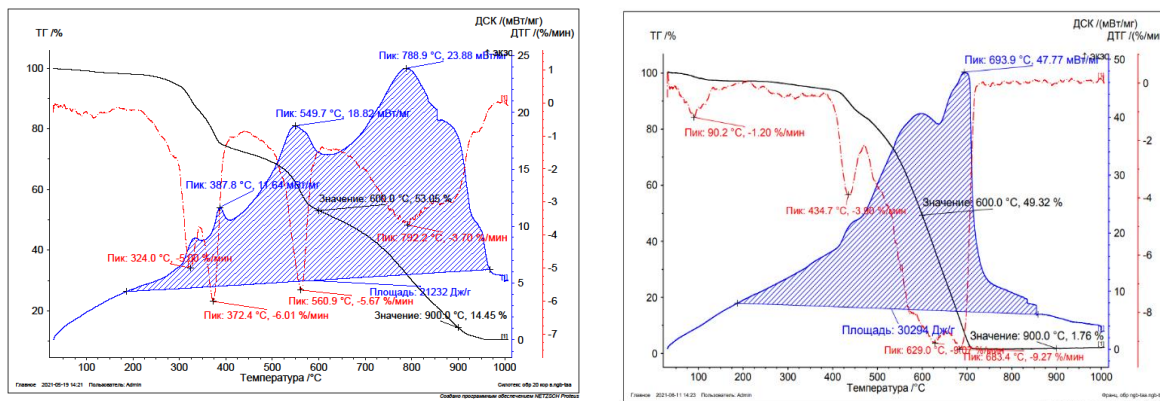
б



в



г



д е
 Рисунок 2. Термограммы исходных текстильных материалов БОП:
 а – БОП тип У; б – БОП тип У, РЭ 8572-003-49984806-2004;
 в – БОП тип У, вид А Люкс ткань арт 77-БА-АП;
 г – БОП тип У, ТУ 8572-003-49984806-2004 Мод К-902;
 д – Боп Тип X Силотекс-97; е – Feuerwehr-Schutzanzug V-Force (LION APPAREL)

По ТГ-, ДТГ- и ДСК- кривым с помощью программного обеспечения Proteus Thermal Analysis были определены следующие термоаналитические характеристики:

- потеря массы (Δm_t , %) при фиксированном значении температуры 600 °С (температуре, при которой интенсивно протекает процесс термоокислительной деструкции);
- зольный остаток, % при температуре 900 °С (максимальной

температуре стандартного режима пожара);

- значения температур при максимумах скорости потери массы (ДТГ-максимумов);

- температуры максимумов тепловых эффектов фазовых переходов, (Т, °С).

Значения термоаналитических характеристик текстильных материалов БОП представлены в табл. 2.

Таблица 2
 Результаты термического анализа текстильных материалов боевой одежды пожарного

№ п/п	Термоаналитическая характеристика	Исследуемый материал*					
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	Потеря массы при Т = 600 °С	44,96	49,98	45,00	39,78	46,95	50,68
2	Зольный остаток при Т = 900 °С	0,15	0,23	1,65	0,85	14,45	1,76
3	Температуры максимума 1 ДТГ-пика °С / скорость потери массы, %/мин	<u>438,7</u> 2,83	<u>437,7</u> 2,49	<u>435,0</u> 3,46	<u>426,7</u> 2,21	<u>372,4</u> 6,01	<u>434,7</u> 3,90

4	Температуры максимума 2 ДТГ-пика °С / скорость потери массы, %/мин	<u>564,1</u> 8,32	<u>552,6</u> 9,53	<u>559,9</u> 8,68	<u>570,9</u> 9,47	<u>560,9</u> 5,67	<u>629,0</u> 9,07
5	Температуры максимума 3 ДТГ-пика °С / скорость потери массы, %/мин	<u>702,3</u> 5,36	<u>693,5</u> 5,38	<u>704,1</u> 5,12	<u>698,6</u> 5,36	<u>732,2</u> 3,70	<u>683,4</u> 9,27
6	Температуры максимума ДСК-пика, °С	715,6	565,3	704,5	718,9	788,9	693,9
7	Тепловой эффект термоокислительной деструкции, Дж/г	20306	21681	19458	22898	21232	30,29

*Примечание: № 1 – БОП тип У; № 2 – БОП тип У, РЭ 8572-003-49984806-2004;

№ 3 – БОП тип У, вид А Люкс ткань арт 77-БА-АП; № 4 – БОП тип У, ТУ 8572-003-49984806-2004 Мод К-902; № 5 – Боп Тип Х Силотекс-97; № 6 – Feuerwehr-Schutzanzug V-Force (LION APPAREL)

Анализ результатов СТА показал, что наименьшая потеря массы при температуре 600 °С характерна для материала № 4, что свидетельствует о достаточно высокой термостойкости данного материала. Пик с наибольшей потерей массы (второй ДТГ-пик) наблюдается при более высоких температурах, нежели чем у других материалов, что указывает на более высокую термостойкость данного материала. Однако тепловой эффект процесса термоокислительной деструкции (горения) данного материала превышает тепловой эффект горения некоторых других материалов. Самой высокой скоростью потери массы на 2 стадии термолиза материала характеризуется материал № 2.

Из всех исследуемых текстильных материалов по термостойкости выделяется Силотекс-97 (материал № 5), изготовленный с добавлением полимерных нитей, а также покрытый полимерным силиконовым слоем, который предохраняет от тепловых воздействий: материал характеризуется высоким значением зольного остатка (14,45 %) по сравнению с другими анализируемыми материалами. Однако тепловой эффект термоокислительной деструкции (горения) материала достаточно высокий (21 232 Дж/г), то есть материал горючий и целесообразно модифицировать данный материал для снижения его горючести. Обычно для этих целей при производстве

волокон ткани применяют негорючие добавки, а также используют пропитки для повышения термостойкости текстильного материала [8–10].

Заслуживает внимания образец материала № 6 французского производства. Результаты термического анализа данного материала противоречивы: зольный остаток составил 1,76 %, что больше, чем у материалов 1-4, но значительно ниже, чем у материала № 5. Это свидетельствует о достаточно высокой термостойкости материала, но не сравнимой с термостойкостью материала, покрытым силиконовым слоем. При этом потеря массы при температуре 600 °С характеризуется высоким значением (50,68 %), превышающим потерю массы другими анализируемыми материалами при данной температуре, а высокий экзотермический эффект свидетельствует о высокой горючести материала.

Результаты термического анализа образцов текстильных материалов БОП после стирки

Известно, что после стирки БОП частично теряет свои теплозащитные свойства – ткань становится менее термостойкой, так как из нее вымывается пропитка с огнезащитными свойствами. Для оценки потери термостойкости материалов БОП после стирки были проведены исследова-

ния образцов материалов, характеризующихся по результатам СТА самой высокой термостойкостью – образцов материалов

№ 4 и № 5. Термограммы данных материалов БОП после стирки приведены на рис. 3–4.

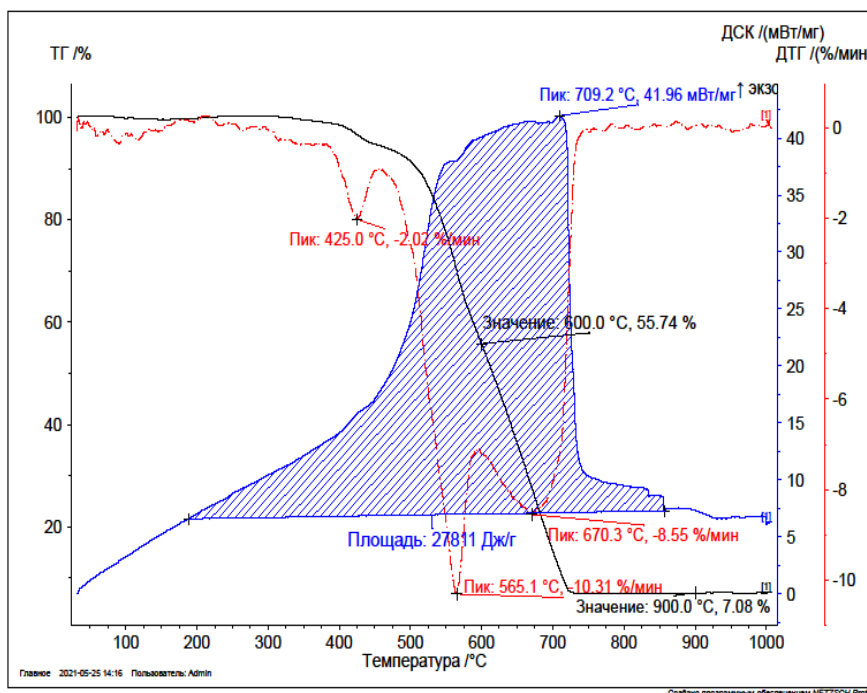


Рисунок 3. Термограмма материала БОП № 4 после стирки

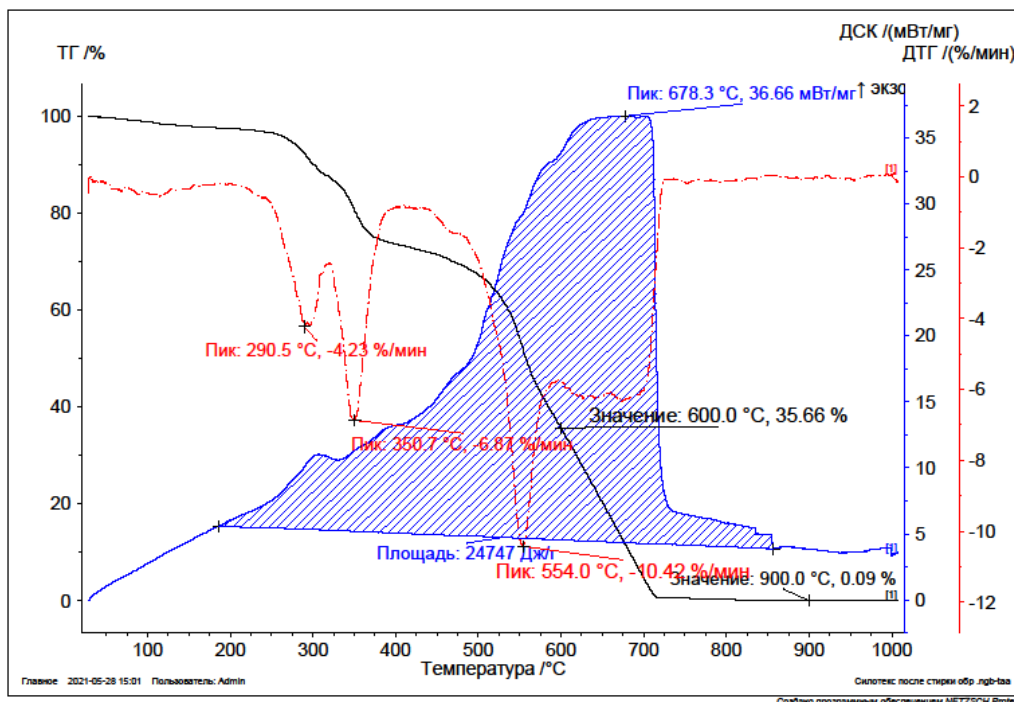


Рисунок 4. Термограмма материала БОП № 5 после стирки

Термоаналитические характеристики, полученные после обработки термограмм с помощью программного обеспечения Proteus, приведены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты термического анализа образцов материала БОП после стирки

№ п/п	Термоаналитическая характеристика	Исследуемый материал БОП после стирки	
		№ 4	№ 5
1	Потеря массы при T = 600 °C	44,26	64,34
2	Зольный остаток при T = 900 °C	7,08	0,09
3	Температуры максимума 1 ДТГ-пика °C / скорость потери массы, %/мин	<u>425,0</u> 2,02	<u>350,7</u> 6,87
4	Температуры максимума 2 ДТГ-пика °C / скорость потери массы, %/мин	<u>565,1</u> 10,31	<u>554,0</u> 10,42
5	Температуры максимума 3 ДТГ-пика °C / скорость потери массы, %/мин	<u>670,3</u> 8,55	<u>708,2</u> 6,08
6	Температуры максимума ДСК-пика, °C	709,2	678,3
7	Тепловой эффект термоокислительной деструкции, Дж/г	27811	24747

Анализ термоаналитических характеристик свидетельствует о значительном снижении термостойкости обоих анализируемых материалов: повышается потеря массы (в среднем на 24 %), ДТГ-максимума смещаются в низкотемпературную область (при меньших температурах происходит термодеструкция ткани), повышается скорость потери массы, повышается тепловой эффект процесса горения материала (в среднем на 19 %). То есть стирка боевой одежды пожарного приводит к снижению стойкости материала БОП к термическому воздействию. Данный факт приводит к выводу о необходимости применения после каждой стирки пропитки материала

для недопущения снижения его термостойкости.

Результаты термического анализа образцов после пропитки текстильного материала БОП огнезащитной пропиткой

Для пропитки использовались защитные пропитки «Эксперт» и OLIMP. Огнебиозащитная пропитка OLIMP содержала антипирены (вещества, замедляющие процесс термоокислительной деструкции (горения) материала). Пропитку проводили в течение 6 часов с последующей сушкой не менее 24 часов. Термограммы материала БОП после стирки и дальнейшей пропитки представлены на рис. 5–6.

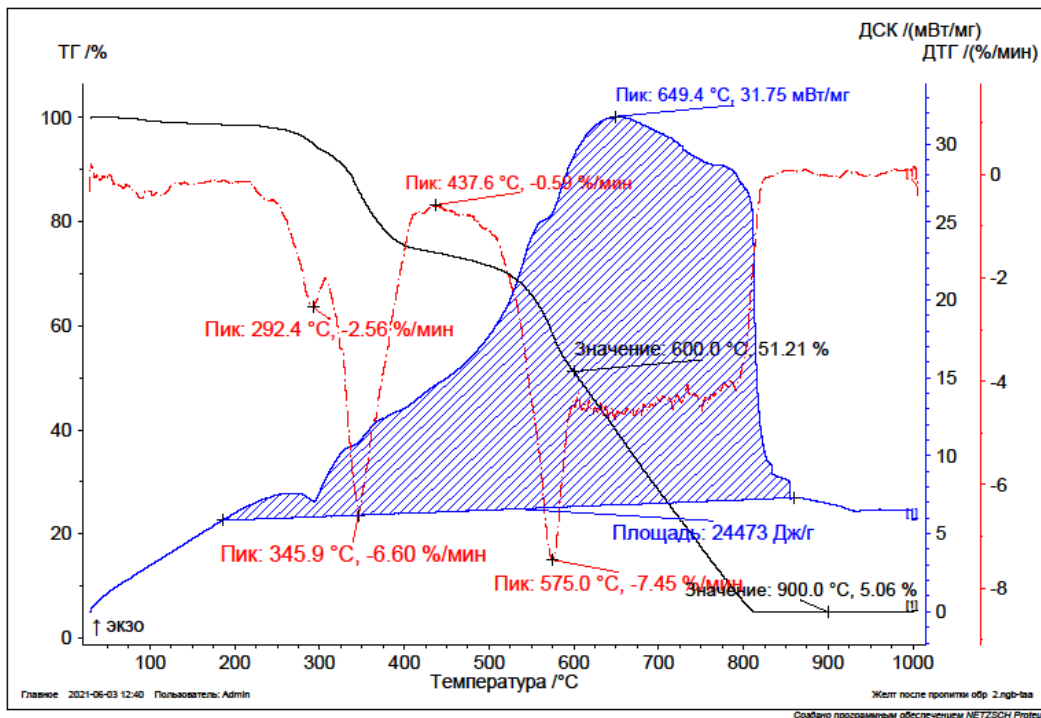


Рисунок 5. Термограмма материала БОП № 4 после стирки и последующей пропитки

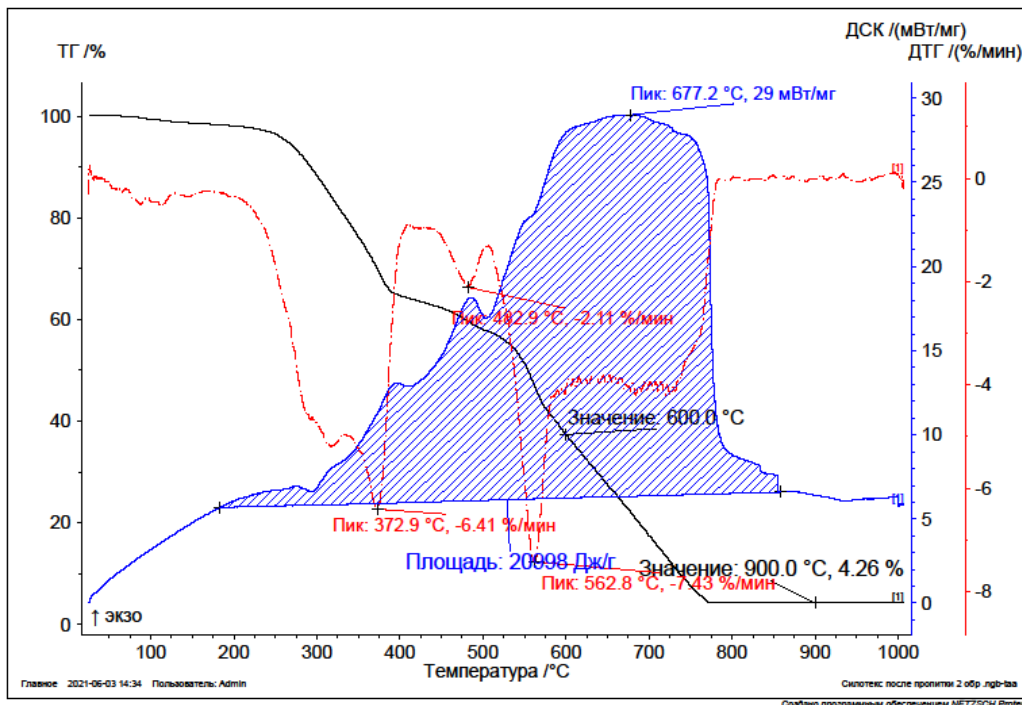


Рисунок 6. Термограмма материала БОП № 5 после стирки и последующей пропитки

Результаты, полученные после обработки термоаналитических кривых с помощью программного обеспечения Proteus, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты термического анализа образцов материала БОП после стирки и после пропитки огнебиозащитной пропиткой OLIMP

№ п/п	Термоаналитическая характеристика	Исследуемый материал после стирки			
		№ 4	№ 4 после пропитки	№ 5	№ 5 после пропитки
1	Потеря массы при T = 600 °С	44,26	48,79	64,34	62,15
2	Зольный остаток при T = 900 °С	7,08	5,06	0,09	4,26
3	Температуры максимума 1 ДТГ-пика °С / скорость потери массы, %/мин	425,0	345,9	350,7	372,9
		2,02	6,60	6,87	6,41
4	Температуры максимума 2 ДТГ-пика °С / скорость потери массы, %/мин	565,1	575	554,0	562,8
		10,31	7,45	10,42	7,43
5	Температуры максимума 3 ДТГ-пика °С / скорость потери массы, %/мин	670,3	780,3	708,2	740,2
		8,55	4,43	6,08	4,17
6	Температуры максимума ДСК-пика, °С	709,2	649,4	678,0	677,2
7	Тепловой эффект термоокислительной деструкции, Дж/г	27 811	24473	24 747	20998

Анализ результатов показал, что для материала № 5 понизилась потеря массы и повысился зольный остаток, температуры максимумов ДТГ-пиков сместились в высокотемпературную область, понизилась скорость потери массы, снизился тепловой эффект от горения материала (в среднем на 15,7 %), что свидетельствует о повышении термостойкости данного текстильного материала. Необходимо также отметить, что при воздействии высоких температур на материал № 4 происходит повышение потери массы за счет процесса терморасширения пропитки (интумесценции) с выделением газа CO₂ и паров воды, т. е. негорючих газов – флегматизаторов, что дополнительно приводит к снижению скорости окислительной деструкции материала № 4 БОП.

Таким образом, применение после стирки пропиток, содержащих антипирены, приводит к повышению термостойкости текстильных материалов, причем некоторые характеристики термостойкости становятся даже выше (температура максимума третьего ДТГ пика смещается в высокотемпературную область, снижается горючесть (тепловой эффект горения), чем у исходного материала (до стирки).

Выводы:

1. Термический анализ шести исследуемых материалов БОП показал, что наибольшей термостойкостью характеризуется материал с силиконовым слоем – Силотекс-97.

2. Стирка материалов приводит к снижению их термостойкости: повышается

потеря массы, понижается зольный остаток, повышается скорость потери массы, повышается горючесть материала.

3. Пропитка материалов составом, содержащим антипирены, повышает их

термостойкость, причем некоторые характеристики термостойкости становятся даже выше, чем у исходного материала (до стирки).

Литература

1. Лукьянов А. С. и др. Анализ повреждений боевой одежды пожарных в подразделениях по чрезвычайным ситуациям при проведении работ по тушению пожаров и связанных с ними аварийно-спасательных работ // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. 2019. № 2 (46). С. 150–162.
2. Таласпаева А. А., Жилисбаева Р. О. Анализ существующих разработок в области проектирования спецодежды пожарных // Вестник Алматинского технологического университета. 2013. № 4. С. 16–21.
3. Лаврентьева Е. П., Дьяченко В. В., Михайлова М. П., Ковальчук Л. С. Исследование свойств и возможности применения отечественного огнестойкого волокна Нитокс при создании ассортимента огнезащитных тканей для спецодежды // Швейная промышленность. 2007. № 3. С. 47–50.
4. Коломейцева Э. А., МORYГАНОВ А. П. Огнезащитная и комплексная отделка технического текстиля из целлюлозных и смешанных волокон // Физика волоконистых материалов: структура, свойства, наукоёмкие технологии и материалы (SMARTEX). 2017. № 1. С. 49–54.
5. Трофимец Е. Н., Туголуков Д. М., Эрлих Е. А. Оценка влияния теплового воздействия на боевую одежду пожарного // Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты). 2019. № 3 (31). С. 25–30.
6. Шингалеев А. Э., Снегирёв Д. Г. Классификация термостойких текстильных материалов // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сб. мат. Международной научно-практической конференции, посвящённой Году культуры безопасности. 2018. С. 185–187.
7. Зубкова Н. С., Горин М. С., Тимагина Н. В., Нагановский Ю. К. Получение термостойких материалов с комплексом защитных свойств // Известия ЮФУ. Технические науки: математика, механика, химия. 2014. № 1. С. 205–209.
8. Иванова С. Н., Шульц Ю. М., Загоруйко М. В. Огнезащитная модификация полушерстяных тканей фосфорсодержащими замедлителями горения // Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности: мат. докладов международной научно-технической конференции, посвященной Году науки. Витебск, 21–22 ноября 2017 г. Витебск, 2017. С. 44–46.
9. Барелко В. В., Кирюхин Д. П., Кузнецов М. В. Новые стеклополимерные композиционные материалы с фторопластовыми наполнителями для нужд МЧС России // Технологии гражданской безопасности. 2014. Т. 11, № 4 (42). С. 34–38.
10. Кузнецов М. В., Кирюхин Д. П. Перспективные композиционные материалы с улучшенными физико-химическими характеристиками для нужд МЧС России // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сб. мат. Международной научно-практической конференции, посвященной Году культуры безопасности, Иваново, 19 сентября 2018 г. Ч. II. Иваново, 2018. С. 22–25.

References

1. Luk'yanov A. S. et al. Analiz povrezhdenij boevoj odezhdy pozharных v podrazdeleniyah po chrezvychajnym situacijam pri provedenii rabot po tusheniyu pozharov i svyazannyh s nimi avarijno-spasatel'nyh rabot // CHrezvychajnye situacii: preduprezhdenie i likvidaciya. 2019. № 2 (46). P. 150–162.
2. Talaspaeva A. A., ZHilisbaeva R. O. Analiz sushchestvuyushchih razrabotok v oblasti proektirovaniya specodezhdy pozharных // Vestnik Almatinskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. № 4. P. 16–21.
3. Lavrent'eva E. P., D'yachenko V. V., Mihajlova M. P., Koval'chuk L. S. Issledovanie svojstv i vozmozhnosti primeneniya otechestvennogo ognestojkogo volokna Nitoks pri sozdanii assortimenta ogneshchitnyh tkanej dlya specodezhdy // SHvejnaya promyshlennost'. 2007. № 3. P. 47–50.
4. Kolomejceva E. A., Moryganov A. P. Ogneshchitnaya i kompleksnaya otdelka tekhnicheskogo tekstilya iz cellyuloznyh i smeshannyh volokon // Fizika voloknistyh materialov: struktura, svojstva, naukojomkie tekhnologii i materialy (SMARTEX). 2017. № 1. P. 49–54.
5. Trofimec E. N., Tugolukov D. M., Erlih E. A. Ocenka vliyaniya teplovogo vozdejstviya na boevuyu odezhdu pozharного // Prirodnye i tekhnogennye riski (fiziko-matematicheskie i prikladnye aspekty). 2019. № 3 (31). P. 25–30.
6. SHingaleev A. E., Snegiryov D. G. Klassifikaciya termostojkih tekstil'nyh materialov // Sovremennye pozharobezopasnye materialy i tekhnologii: sb. mat. Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchyonnoj Godu kul'tury bezopasnosti. 2018. P. 185–187.

7. Zubkova N. S., Gorin M. S., Timagina N. V., Naganovskij YU. K. Poluchenie termostojkikh materialov s kompleksom zashchitnyh svojstv // Izvestiya YUFU. Tekhnicheskie nauki: matematika, mekhanika, himiya. 2014. № 1. P. 205–209.

8. Ivanova S. N., SHul'c YU. M., Zagorujko M. V. Ogneshchitnaya modifikaciya polusherstyanyh tkaney fosforsoderzhashchimi zamedlitelyami gorenija // Innovacionnye tekhnologii v tekstil'noj i legkoj promyshlennosti: materialy dokladov mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii, posvyashchennoj Godu nauki, Vitebsk, 21-22 noyabrya 2017 g. Vitebsk, 2017. P. 44–46.

9. Barelko V. V., Kiryuhin D. P., Kuznecov M. V. Novye steklopolimernye kompozicionnye materialy s ftoroplastovymi napolnitelyami dlya nuzhd MCHS Rossii // Tekhnologii grazhdanskoj bezopasnosti. 2014. T. 11, № 4 (42). P. 34–38.

10. Kuznecov M. V., Kiryuhin D. P. Perspektivnye kompozicionnye materialy s uluchshennymi fiziko-himicheskimi harakteristikami dlya nuzhd MCHS Rossii // Sovremennye pozharobezopasnye materialy i tekhnologii. CH. II: sb. mat. Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj Godu kul'tury bezopasnosti, Ivanovo, 19 sentyabrya 2018 g. Ivanovo, 2018. P. 22–25.