

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ОГНЕБИОЗАЩИЩЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ТКАНИ И НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

INNOVATIVE HEAT RESISTANT FIREBIOPROTECTED TECHNICAL FABRICS AND NONWOVEN MATERIALS

Э.А. Коломейцева¹, А.П. Морыганов²
E.A. Kolomeytseva¹, A.P. Moryganov²

¹ООО «Апотекс», (г. Иваново)

² Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, (г. Иваново)

¹Limited Company "Apotex", (Ivanovo)

²G.A. Krestov Institute of solution chemistry of the Russian Academy of Sciences, (Ivanovo)

E-mail: apotex@bk.ru, apm@isc-ras.ru

Представлены результаты испытаний новых модификаций препаратов Тезагран для огне-, термостойкой и огнебиозащитной отделки технических тканей, нетканых материалов и объемных утеплителей из натуральных волокон (хлопок, лен, конопля) и смесей их с синтетическими. Показано, что как сами препараты, так и обработанные ими текстильные материалы экологически безопасны (даже при воздействии тепловых потоков и открытого пламени); при этом стоимость препаратов сравнительно невысока, а придаваемые техническому текстилю защитные свойства значительно превосходят нормативные показатели.

Ключевые слова: технический текстиль; препараты Тезагран; огне-, термо- и биостойкость; объемные утеплители.

The results testing of new versions preparations of Tezagran for fireproof, heat resistant and firebioprotected finishing of technical fabrics, nonwoven materials and bulk insulation made of natural fibers (cotton, flax, hemp) and their mixes with synthetic were presented. It is shown that both the preparations and textile materials processed by them are environmentally safe (even under the influence of heat flows and open flames); the cost of the preparations is relatively low, and the protective properties given to technical textiles significantly exceed the normative indicators.

Keywords: technical textiles; Tezagran preparations; fire, heat and biological resistance; bulk insulation.

Производство технического текстиля – динамично развивающаяся отрасль текстильной промышленности, выпускающая ткани для специальной защитной одежды, нетканые полотна различного сырьевого состава и назначения, композитные материалы. К современным техническим материалам предъявляется ряд специальных требований в связи с применением их в жестких, иногда экстремальных условиях. Особое значение в настоящее время приобретают текстильные материалы, ткани, нетканые полотна с многофункциональными свойствами, в которых объединены несколько необходимых для потребителя функций, таких как термостойкость, огнезащитность, биоцидность, гряземаслоотталкивание.

Насчитывается большое количество производств, где необходимы средства защиты работающих (спецкостюмы, головные уборы) от высоких температур, теплового излучения, искр, брызг расплавленного металла, конвективного тепла, а также от внешних загрязнений. К их числу относятся черная и цветная металлургия, горячие цеха химической промышленности, подразделения газовой, нефтяной, нефтехимической промышленности, строительство и т.д. Вследствие этого наибольший объем востребованных технических тканей для спецодежды – ткани с высокими свойствами огнетермостойкости.

На рынке огнезащитных и термостойких тканей преобладают ткани на основе термостойких волокон в, основном, арамидных, зарубежного производства. Однако,

проведенные в последнее время нами совместно с лабораторией ИГМА токсикологические испытания показали, что существует экологическая опасность эксплуатации изделий из данного вида волокон для человека и окружающей среды. Их применение также небезопасно в связи с длительным сроком утилизации и выделением при этом весьма вредных химических соединений. Недостатком использования арамидных термостойких тканей является также их высокая стоимость при низкой стойкости к открытому пламени.

Выпускаются также ткани для спецодежды, выработанные из натуральных волокон (хлопок, лен, шерсть) и их смесей с синтетическими волокнами, подвергнутые отделке специальными препаратами. Получают такие ткани зачастую с использованием импортных препаратов. Эти препараты и их выпускные формы довольно дороги и не всегда обеспечивают соответствие обработанных ими тканей всему комплексу специальных и гигиенических требований, в частности, по содержанию галогенов, формальдегида и других экологически опасных составляющих. Так, известный антипирен-замедлитель горения, лежащий в основе способа Пробан - хлорид тетрагидроксиметил фосфония - отличается высокой токсичностью продуктов пиролиза. Широко используемые для изготовления спецодежды сварщиков огнезащищенные льняные и полульняные ткани, относящиеся к группе брезентов, вырабатываются, как правило, из низкономерного засоренного волокна; недостатками такой спецодежды являются жесткий гриф, малая драпируемость, повышенная масса (поверхностная плотность брезентов составляет 500 г/м^2 и более, а вес костюма сварщика с накладками может достигать 8 – 10 кг). Несмотря на большую массу, термостойкость таких тканей выпускаемых на многих предприятиях, не превышает 20-30 секунд.

С учетом актуальности и высокой практической значимости направления по разработке высокоэффективных отечественных антипиренов и огнезащищенных текстильных материалов Институтом химии растворов РАН совместно с ООО «Апотекс» проведены исследования, направленные на создание новых композиционных бесформальдегидных заменителей горения для волокнистых полимерных материалов как альтернативы импортным экологически опасным галоген - и формальдегидсодержащим антипиренам [1]. Разработанные препараты сертифицированы, защищены патентами РФ и выпускаются ООО «Апотекс». Этими антипиренами и комплексными препаратами на их основе обеспечиваются предприятия Ивановской, Владимирской, Нижегородской и других областей.

Позднее, в 2013-2018 г.г., были разработаны технологии изготовления инновационных нетканых материалов с улучшенными показателями огнетермостойкости, тканей из натуральных волокон (в том числе, низкоmaterialeмких льносодержащих [2]) с высокими показателями огнетермостойкости и масловодоотталкивания для обеспечения защиты работающих в различных отраслях промышленности, огне-биозащищенного лубяного волокна (льняного, конопляного) для производства экологически безопасных объемных утеплителей.

Созданные антипирирующие составы Тезагран являются композиционными, изменяя соотношение компонентов в которых можно получать препараты разной направленности. Такой многокомпонентный состав замедлителей горения предпочтительнее, т. к. процессы пиролиза проходят в несколько стадий, и подбор компонентов позволяет воздействовать на разные стадии этих процессов в нужном направлении. Кроме того, при использовании определенных сочетаний компонентов наблюдается проявление эффекта синергизма, когда добавление небольших количеств, например, кремнийорганических или четвертичных аммониевых соединений приводит к значительному повышению эффекта огнезащищенности, а также к приданию свойств либо водоотталкивания, либо биоцидности. Такая многофункциональность составов позволяет получать текстильные материалы с комплексом необходимых свойств по экономичной ресурсосберегающей технологии. Замедлители горения Тезагран обеспечивают одновременно высокую эффективность термостойкости и огнезащищенности текстильных материалов различной природы:

кислородный индекс 37-45%, стойкость к прожиганию технических льняных тканей до 850 с, технических хлопчатобумажных тканей – 350 с., (при температуре 800° С) полное отсутствие остаточного тления и отсутствие деструкции волокна при обработке, экологическую безопасность – нетоксичность как самих антипиренов, так и отсутствие ядовитых газообразных выделений при воздействии тепловых потоков и открытого пламени. При этом стоимость их сравнительно невелика.

В производственных условиях были изготовлены трудногорючие низкоматериалоемкие хлопчатобумажные ткани для спецодежды сварщиков, металлургов с улучшенными свойствами огнестойкости. Отделка проводилась по экономичной энергосберегающей технологии с использованием разработанного нами инновационного препарата Термотекс, выпускаемого ООО «Апотекс» в последнее время. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели огнестойкости и физико-механических свойств хлопчатобумажных технических тканей различных структур и вариантов обработки.

| № | Вид ткани, структура | Кислородный индекс, % | Стойкость к прожиганию, с | Разрывная нагрузка, Н | | Раздирающая нагрузка, Н | | Стойкость к истиранию, циклы |
|---|---|-----------------------|---------------------------|-----------------------|------|-------------------------|------|------------------------------|
| | | | | Основа | уток | основа | уток | |
| 1 | Ткань саржевого переплетения огнестойкая | 34,5 | 215 | 568 | 545 | 45 | 42 | 5667 |
| 2 | Ткань саржевого огнестойкая с отделкой МВО | 36,8 | 227 | 575 | 554 | 46 | 43 | 5690 |
| 3 | Ткань саржевого переплетения огнестойкая с усиленной отделкой МВО | 39,4 | 350 | 581 | 560 | 49 | 45 | 5699 |
| 4 | Ткань саржевого переплетения необработанная | 15,8 | 0 | 592 | 575 | 51 | 48 | 5532 |
| 5 | Ткань полотняного переплетения огнестойкая | 35,4 | 186 | 550 | 565 | 46 | 48 | 5895 |
| 6 | Ткань полотняного переплетения огнестойкая с отделкой МВО | 35,5 | 180 | 555 | 541 | 46 | 39 | 6591 |
| 7 | Ткань полотняного переплетения огнестойкая с усиленной отделкой МВО | 38,0 | 246 | 561 | 558 | 48 | 48 | 5913 |
| 8 | Ткань полотняного переплетения, необработанная | 15,0 | 0 | 574 | 580 | 47 | 51 | 5860 |

| | | | | | | | |
|-------------------------|-------------|-------------|--|--|---|---|---|
| Норматив, согласно ГОСТ | Не менее 28 | Не менее 50 | | | - | - | - |
|-------------------------|-------------|-------------|--|--|---|---|---|

*Состав ткани – 100% хлопок, отделка комплексными составами на основе антипирена Термотекс.

Основные качественные показатели специальных защитных свойств значительно превышают требования соответствующей нормативной документации. Оценка сравнительной эффективности показателей разработанных материалов и импортных тканей различных фирм из арамидных волокон показала значительные преимущества первых, особенно по показателям термостойкости: устойчивость к прожиганию при температуре 800°C составляет для них 150-300с., тогда как у аналогичных тканей с отделкой Пробан – 25-30 сек.. Весьма важный показатель для спецодежды – износоустойчивость, характеризующаяся двумя основными показателями – разрывная и раздирающая нагрузки. Анализируя полученные прочностные характеристики, можно отметить достаточно высокие их значения: так, разрывные нагрузки находятся в пределах 540-590 Н, раздирающие 43 - 49 Н. При этом требования, установленные для БОП полутяжелой категории, составляют, соответственно, не менее 500 Н и 40 Н, устойчивость к истиранию - не менее 5000 циклов.

Технические текстильные и композиционные материалы на основе натуральных целлюлозных волокон (хлопок, лен, конопля) обладают значительными преимуществами перед материалами из химических, синтетических волокон как в производстве, так и при последующей утилизации. Они экологически безопасны, зачастую имеют меньший вес при достаточно высокой прочности, экономичнее и доступнее в условиях Российской Федерации. Лубяные волокна обладают рядом полезных потребительских свойств. Так, например, льняное волокно имеет высокую способность к звукопоглощению, что весьма актуально для технических материалов, используемых в транспортном машиностроении, строительной индустрии; у конопляного волокна выше, чем у остальных полимерных субстратов, показатель биостойкости. Однако натуральные волокна и изделия из них относятся к числу горючих, их свойства и структура создают условия для быстрой воспламеняемости и распространения пламени. Кроме того, термостойкость таких полимерных материалов, то есть устойчивость к воздействию интенсивных конвекционных потоков и высоких температур, невысока.

В связи с изложенным, весьма важным направлением является получение текстильных материалов из целлюлозных волокон с одновременными свойствами огнезащитности и устойчивости к биодеструкции. Многие существующие биоцидные препараты не всегда достаточно эффективны и весьма опасны для человека, поскольку в их состав входят токсичные соединения хрома, мышьяка, хлора, фосфины, формальдегид и др. Поэтому в проводимых исследованиях решались вопросы разработки композиционных систем, обладающих предельно низкой токсичностью с широким спектром действия, позволяющих придать биоцидные свойства целлюлозосодержащим текстильным материалам с одновременной огнезащитой.

Эффективные препараты такого ряда разработаны для нетканых материалов, производство которых увеличивается в настоящее время высокими темпами. Используются нетканые материалы при пошиве спецодежды, в транспортном машиностроении, в качестве основы для линолеумов, при изоляции трубопроводов и т.д. Весьма важное направление – выпуск объемных и высокообъемных материалов толщиной до 150 мм, используемых в строительной индустрии, ориентировочная потребность которых к 2020 году оценивается в 415 млн.м². В состав таких экологически безопасных материалов могут входить льняные комплексные волокна, а также смеси их с полиэфирным или полипропиленовым.

ООО «Апотекс» совместно с рядом других предприятий способен производить льносодержащий нетканый материал с высокими огнебиозащитными свойствами, который могут использовать для изготовления пожаробезопасных биостойких (подавляющих

действие плесневых грибов и болезнетворных бактерий) чехлов на матрасы и мягкую мебель. Эти изделия предназначаются для обеспечения комплексной безопасности пассажирских вагонов железнодорожного транспорта, а также в социальной сфере (дома престарелых, больницы, учреждения УФСИН). Поставленная задача тем более важна, что ныне применяемые нетканые материалы в железнодорожном транспорте при высокой их стоимости не обеспечивают как требуемые показатели огнестойкости, так и биоцидности.

Еще один вариант использования биозащищенного льняного волокна - производство нетканого полотна типа «Фиброфлекс» (на основе которого изготавливают формопрессованные детали для обивок крыши автомобиля модели 2111-5702011-20 по рецепту 57-11НТ-2-11-3). В условиях производственных испытаний на ОАО «Балаковорезинотехника» (г. Балаково, Саратовской обл.) отмечена технологичность волокна, отсутствие признаков его поражения плесневыми грибами после испытаний биозащищенности и соответствие технических показателей требованиям нормативной документации. Специалистами БРТ рекомендовано закупать биозащищенное льноволокно для массового производства.

В настоящее время утеплители, применяемые в строительной отрасли Российской Федерации, выпускаются на основе стекловолокна, минеральных волокон, полистирола и др. Однако, при проведении строительных работ с их использованием наблюдается ряд недостатков: значительное пыление минеральных волокон вследствие их структурной неоднородности и хрупкости, загрязнение окружающей среды; наличие связующего (в основном, фенолформальдегидных смол). Это приводит к значительному снижению их пожарной безопасности, ухудшению экологичности. Например, получивший широкое распространение в качестве утеплителя пенопласт (вспененные гранулы полистирола) обладает очень низкой пожароустойчивостью и термостойкостью. В связи с отмеченными принципиальными недостатками в Евросоюзе и США применение такого утеплителя запрещено.

Альтернативой могут быть объемные утеплители, не обладающие указанными недостатками и изготовленные на основе отечественного ежегодно возобновляемого лубяного сырья, о необходимости использования которого неоднократно отмечалось на самом высоком уровне.

Как уже было сказано, важнейшими характеристиками, определяющими эксплуатационные и потребительские свойства утеплителя, являются его огнезащищенность, пожаробезопасность и биоцидность (т.е. устойчивость к воздействию плесневых грибов и бактерий). Для придания таких свойств нами, с использованием мультифункциональных препаратов серии Тезагран, был проведен подбор оптимальных композиционных составов, позволяющих придать лубяному волокну и смескам его с другими волокнами специальные защитные свойства [3].

Льняное или конопляное волокно обрабатывалось по 2-м вариантам:

- обработка сухого волокна водным раствором препарата концентрации 120-140 г/л (вариант пропитки) или 300 - 330 г/л (аэрозольный вариант): в первом случае количество нанесенного раствора составляет 80-85 %, во втором – 15-19%;

- сушка волокна до влагосодержания 10-12 %, при этом количество нанесенного препарата по сухому веществу составляет 8-12 % от общей массы волокна; эта величина значительно меньше необходимого количества ныне применяемых антипиренов и биоцидов, а получаемая эффективность выше.

Полученные данные приведены в табл.2.

Таблица 2

Основные показатели свойств огнебиозащищенности льноволокна, обработанного по различным технологическим вариантам

| Способ обработки волокна | Кислородный индекс, % | Степень повреждения образца по массе, % | Коэффициент дымообразования (Dm), м ² /кг | Биоцидность, баллы | Коэффициент биоустойчивости, % |
|--|-----------------------|---|--|--------------------|--------------------------------|
| Аэрозольный (нанесение раствора – 15-19 %) | | | | | |
| Льноволокно | 31,5 | 19,7 | 131,70 | 1-2 | 92 |
| льноволокно + 20%ПЭФ | 30,7 | 17,5 | 135,0 | 1-2 | 93 |
| Жидкостной (модуль пропитки М=6) | 38,0 | 8,5 | 115,43 | 0-1 | 96 |
| Норматив | Не менее 28 | Не более 20% для группы горючести Г1 | Не более 500 (умеренная дымообразующая способность) | Не более 3 | Не менее 85 |

В результате проведения испытаний на биоцидность по методу агаровых пластин установлено эффективное подавление роста и развития тестовых культур. Показатели огнезащитности – кислородный индекс, степень повреждения образца по массе при пиролизе также находятся на достаточно высоком уровне.

Проведены испытания и оценка свойств огнебиозащищенного утеплителя, полученного с использованием оптимизированного состава препарата Тезагран-Био, в сравнении со свойствами аналога, обработанного раствором на основе импортных препаратов (табл.3). Установлено, что качественные показатели изготовленного по предлагаемой технологии льняного утеплителя превышают соответствующие показатели утеплителя сравнения.

Таблица 3

Основные показатели свойств огнебиозащищенного льняного утеплителя, полученного в производственных условиях с использованием препарата Тезагран-Био-Н

| Показатели свойств утеплителя | На основе льноволокна | На основе льноволокна с добавлением 20% полиэфирного волокна | Образец сравнения - утеплитель, обработанный импортным препаратом * |
|--|-----------------------|--|---|
| Кислородный индекс, % | 30,8 | 31,0 | 27,5 |
| Степень повреждения образца по массе, % | 12,8 | 11,5 | 19,7 |
| Коэффициент дымообразования (Dm) м ² /г | 140,8 | 136,0 | 296,0 |

| | | | |
|-------------------------------|----|----|----|
| Коэффициент биостойчивости, % | 92 | 93 | 93 |
| Группа горючести | Г1 | Г1 | Г2 |

* – в случае использования этой смеси снижаются прочностные показатели льняного волокна.

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности применения ресурсосберегающего аэрозольного способа нанесения раствора комплексного препарата Тезагран в количестве не менее 8 - 9 % (по сухому веществу) для получения достаточно высоких показателей огнебиозащищенности льноволокна или смесей его с полиэфирным волокном и технических материалов на их основе.

С использованием полученного в производственных условиях в Ивановской области льноволокна с высокими свойствами огнебиозащиты в Германии на опытной базе фирмы «Трючлер» был изготовлен утеплитель толщиной 20 см и объемной плотностью 40 кг/м³ со следующими свойствами: кислородный индекс 35,7% (норматив – не менее 28%), группа токсичности 46,2 г/м³ (норматив – 40-120), коэффициент теплопроводности 0,034 Вт/(м х К).

Другой перспективный вид волокнистого сырья для изготовления утеплителей – безнаркотическое конопляное волокно. В ряде стран Евросоюза природные экологические утеплители из конопли с 1999г. успешно применяются для тепло- и звукоизоляции стен, крыш и перекрытий жилых и общественных зданий. До 1990 года в нашей стране техническая конопля занимала до 10% сельхозплощадей и приносила растениеводческой отрасли значительный доход. В годы перестройки эта культура попала в опалу: с ней начали активную борьбу, которая привела к практически полному ее исчезновению. Сегодня конопля переживает второе рождение, однако пока объемы ее производства невелики.

В настоящее время ООО «Апотекс» и ИХР РАН совместно с ООО «Экотекстиль» (г.Иваново) проводит работы по получению и выпуску в промышленных масштабах объемного утеплителя на основе сравнительно недорогого экологически безопасного конопляного волокна. В рамках этой работы применительно к условиям конкретного производства проведена оптимизация композиционного водного состава на базе препарата Тезагран-Био, придающего огнебиозащитные свойства конопляному волокну, и разработаны технологические схемы, позволяющие организовать ресурсосберегающий малозатратный процесс получения конкурентноспособного продукта – объемного утеплителя.

Таблица 4

Качественные показатели обработанного конопляного волокна и смесок

| Состав волокнистых смесок* | Качественные показатели | | | |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------|---|---------------------------------|
| | Кислородный индекс, % | Потеря массы, % | Относительный коэффициент биостойкости, % | Термостойкость, сек при t 400°C |
| Конопляное волокно + лен | 38,5 | 9,6 | 98 | 550 |
| Конопляное волокно + ПЭФ | 36,2 | 13,4 | 97 | 460 |
| Конопляное волокно + арамид | 41,0 | 7,8 | 96 | 790 |
| Конопляное волокно | 39,7 | 7,1 | 99 | 640 |
| Норматив | Не менее 28 | Не более 20 | Не менее 85 | - |

* Количество введенного в смеску второго компонента – 25%.

Данные, представленные в табл.4, показывают, что использование конопляного волокна может быть весьма эффективно при изготовлении строительных объемных утеплителей. Основные показатели огнезащитных, биоцидных и термостойких свойств различных смесок на основе конопляного волокна, обработанных предлагаемым антипиреном, значительно превышают соответствующие нормативы. Таким образом, с использованием разработанных экологически безопасных высокоэффективных композиционных препаратов можно получать также экологически безопасные огнебиозащищенные утеплители на основе отечественного природного волокнистого сырья - лубяных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломейцева Э.А., Сачков О.В., Сиротов Н.Г., Морыганов А.П. Разработка и применение новых препаратов для огнезащитной и полифункциональной отделки технических тканей // Текстильная промышленность. Научный альманах. - 2007. №8. - С.22-24.
2. Стокозенко В.Г., Коломейцева Э.А., Шапошников А.Б., Морыганов А.П. Получение низкоматериалоемких тканей со специальными свойствами на основе модифицированного льноволокна // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2015, №4. С.78-82.
3. Коломейцева Э.А., Родионов К.В., Морыганов А.П. Новая технология получения экологически безопасных объемных утеплителей с улучшенными огне-термо-биозащитными свойствами //Современные пожаробезопасные материалы и технологии. Сб. материалов II Международной научно- практической конференции, 19 сентября 2018 г. – Иваново: ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия государственной противопожарной службы МЧС России», 2018, ч.1, с.294-298.