МОДИФИЦИРОВАННАЯ ХЛОПКОПОЛИЭФИРНАЯ ТКАНЬ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ ФЕРРОМАГНИТНЫМ МИКРОПРОВОДОМ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩАЯСЯ НИЗКОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

MODIFIED COTTON POLYESTER FABRIC WITH NANOSTRUCTURED FERROMAGNETIC MICROWIRE CHARACTERIZED BY LOW FLAMMABILITY

О.В.Бойнрав¹, к.т.н., доцент, (ORCID: 0000-0002-9987-8109), Л.М.Лыньков¹, д.т.н., профессор, (ORCID: 0000-0001-6578-7113), Т.Н.Кудрявцева, к.т.н., (ORCID: 0000-0002-9646-6205), заведующая лабораторией / boiprav@tut.by

O.V.Boiprav¹, Cand. of Sc. (Engineering), Docent, L.M.Lynkou¹, Doctor of Sc. (Engineering), Prof., T.N.Kudryavtseva², Cand. of Sc. (Engineering), Head of the Laboratory

DOI: 10.22184/1993-8578.2019.12.3-4.206.211

Получено: 19.03.2019 г.

Выполнено рентгенодифракционное исследование хлопкополиэфирной ткани с наноструктурированным ферромагнитным микропроводом, химический состав которой модифицирован методом пропитки водным раствором соли хлористого кальция. На основе результатов выполненного исследования обосновано, что такая ткань характеризуется низкой горючестью, что обуславливает перспективность ее применения в качестве элементов заграждающих конструкций помещений, подлежащих экранированию от электромагнитных воздействий.

X-ray diffraction study of cotton polyester fabric with a nanostructured ferromagnetic microwire, which chemical composition was modified by impregnating it with an aqueous solution of calcium chloride salt was performed. According to the results of the performed study, it was justified that such fabric was characterized by low flammability, which determines the prospects of using it as elements of barrier structures of rooms to be shielded against electromagnetic impact.

В работе [1] представлены результаты исследования характеристик отражения и передачи электромагнитного излучения отделочных панелей на основе хлопкополиэфирной ткани с наноструктурированным ферромагнитным микропроводом (НФМП), предназначенных для экранирования помещений. Показана возможность снижения горючести этих панелей путем пропитывания указанной ткани водным раствором соли хлористого кальция (CaCl_2), что является немаловажным аспектом, так как к материалам, используемым для отделки заграждающих

конструкций помещений, предъявляются требования пожаробезопасности. В настоящее время выполнение этих требований обеспечивается, как правило, путем добавления антипиренов к таким материалам, что негативно сказывается на механических свойствах последних. Указанный недостаток не характерен для материалов, пропитанных водными растворами CaCl_2 [2].

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном обосновании снижения горючести хлопкополиэфирной ткани с НФМП при ее модифицировании

¹ Кафедра защиты информации Учреждения образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники", ул. П.Бровки, 6, г. Минск, Республика Беларусь, 220013 / Information Security Department of Educational Establishment "Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics"; P. Brovka str., 6, Minsk, Republic of Belarus, 220013.

² Лаборатория химических волокон ОАО "ЦНИИЛКА", ул. Шухова, 14, г. Москва, Российская Федерация, 115162 / Laboratory of Chemical Fibers, OJSC "TsNIIILKA"; Shukhova str., 14, Moscow, Russian Federation, 115162.

Рис.1. Тест на горючесть хлопкополиэфирной ткани с НФМП: а – через 2 с; б – через 4 с; в – через 6 с

Fig.1. Flammability test of NFMW cotton polyester fabric: a – after 2 s; b – after 4 s; c – after 6 s

путем пропитывания водным раствором CaCl_2 . Для достижения указанной цели было проведено рентгенодифракционное исследование образцов немодифицированной и модифицированной методом пропитки водным раствором CaCl_2 ткани с НФМП.

На рис.1 приведены результаты испытания горючесть хлопкополиэфирной ткани с НФМП. Показано, что образец из данного материала размером 2×8 см сгорает полностью в течение 6 с. После пропитки 50%-ным (равновесным) водным раствором CaCl_2 образцы такого материала обладают огнезащитным эффектом (рис.2).

Рентгенодифракционное исследование образцов хлопкополиэфирной ткани с НФМП

Рис.2. Тест на горючесть хлопкополиэфирной ткани с НФМП, пропитанной водным раствором CaCl_2 : а – через 2 с; б – через 4 с; в – через 6 с

Fig.2. Flammability test of NFMW cotton polyester fabric impregnated with an aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2): a – after 2 s; b – after 4 s; c – after 6 s

проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны $\lambda = 1,5417737 \text{ \AA}$).

На рис.3 представлена структурная схема указанного дифрактометра. Измерения проводились в соответствии со следующим алгоритмом:

1. Установка образца на дифрактометрическую стойку.
2. Установка счетного комплекса дифрактометра в требуемое положение.
3. Установка диаграммной ленты в самопишущее устройство.

Results of the reflection and transmission characteristics of electromagnetic irradiation of the separate cotton polyester fabric based panels with nanostructured ferromagnetic microwire (NFMW) intended for shielding rooms have been presented in [1]. It was shown that it was possible to decrease flammability of these panels by impregnation of the fabric with an aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2) due to the fact that such materials are used for interior finishing and must meet the fire safety standards. Nowadays, the fire retarders are added to such

materials in order to meet the fire safety standards, although their mechanical properties are getting worse. This disadvantage is not characteristic of the materials impregnated with aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2) [2].

The aim of this study is to substantiate experimentally the flammability reduction of cotton polyester fabric with nanostructured ferromagnetic microwire (NFMW) after its modification by impregnating the fabric with an aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2). The X-ray diffraction studies of non-modified and modified samples of cotton

polyester fabric with nanostructured ferromagnetic microwire (NFMW) using an aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2) was conducted.

Fig.1 presents the flammability test results of cotton polyester fabric with nanostructured ferromagnetic microwire (NFMW). It is shown that a 2×8 sm sample of this material was completely burnt out within 6 seconds. After the impregnation of the sample with the 50% (equilibrium solution) aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2), the samples have acquired the fire hardened effect (see Fig.2).

Рис.3. Структурная схема дифрактометра ДРОН-3: 1 – блок электрического питания; 2 – питающее устройство; 3 – дифрактометрическая стойка; 4 – рентгеновская трубка; 5 – гониометр и гониометрическая приставка; 6 – блок детектирования; 7 – управляющий комплекс; 8 – блок регистрации; 9 – счетный комплекс; 10 – самопишущее устройство; 11 – печатное устройство; 12 – перфоратор

Fig.3. Block diagram of DRON-3X-ray diffraction meter: 1 – power supply unit; 2 – generator; 3 – diffractometric stand; 4 – X-ray tube; 5 – goniometer and goniometric supply; 6 – detection unit; 7 – control complex; 8 – recording unit; 9 – counter; 10 – self-recorder; 11 – printer; 12 – perforator

4. Установка требуемых напряжения и тока рентгеновской трубки.
5. Включение самопишущего устройства и источника рентгеновского излучения.
6. Вращение образца вокруг оси гониометра.
7. Выключение самопишущего устройства по окончании вращения образца.
8. Определение кристаллографического отклонения образца.

Запись рентгеновских дифракционных спектров проводилась по точкам с шагом $0,04^\circ$ с экспозицией 2 с в каждой точке. Диапазон углов – $10^\circ \dots 90^\circ$, скорость записи – 1000 имп/с [3, 4].

В работе [5] показано, что в состав хлопкополиэфирной ткани с НФМП входят оксиды кремния (SiO_2 , Si_5O_{10}), бруциты ($\text{D}_{1,988}\text{MgO}_2$, MgH_2O_2), а также ниобат железа (F_6FeNb). На рис.4 представлена дифрактограмма хлопкополиэфирной ткани с НФМП

Рис.4. Дифрактограмма материала, образовавшегося после термообработки открытым пламенем хлопкополиэфирной ткани с НФМП

Fig.4. X-ray diffraction pattern of the material formed after the treatment of NFMW cotton polyester fabric using of an open fire

Рис. 5. Дифрактограмма материала хлопкополиэфирной ткани с НФМП, пропитанной 50%-ным водным раствором CaCl_2
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the NFMW cotton polyester fabric impregnated with aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2)

X-ray diffraction study of NFMW cotton polyester fabric samples was performed by DRON-3 X-ray diffraction meter using monochromic $\text{CuK}\alpha$ -irradiation (wavelength $\lambda = 1.5417737 \text{ \AA}$).

The block diagram of the X-ray diffraction meter is shown in Fig.3. Measurements were made according to the following algorithm:

1. Put a sample on the diffractometric stand.
2. Bring the diffraction meter counting complex in the required position
3. Charge a chart tape into the self recorder.

4. Set the required voltage and current of the roentgen tube
5. Switch on the self-recorder and X-ray source
6. Rotate the sample around the goniometry axis
7. Switch off the self-recorder after rotation of the sample ceases
8. Determine the crystallographic deviations in the sample.

The diffraction spectra were recorded from point to point with $0,04^\circ$ step and 2 s exposition in every point of the measurement. The angle range varied within $10^\circ \dots 90^\circ$, and a record speed was equal to 1,000 cps [3, 4].

In paper [5] it was shown that NFMW cotton polyester fabric contains silicon oxides (SiO_2 , Si_5O_{10}), brucites ($\text{D}_{1,988}\text{MgO}_2$, MgH_2O_2) and ferrous niobate (F_6FeNb). Fig.4 presents X-ray diffraction pattern of NFMW cotton polyester fabric after the treatment by open fire at temperature of at least $1,400^\circ\text{C}$.

Identification of phase maxima was performed by "Crystal Impact MATCH! v. 1.11" software. The identified phase maxima were compared with the reference phase maxima contained in the "Crystallography Open Database".

It is clear from Fig.4 that the basic components of the remainder

Рис.6. Дифрактограмма материала, образовавшегося после термообработки открытым пламенем хлопкополиэфирной ткани с НФМП, пропитанной 50%-ным водным раствором CaCl_2

Fig.6. X-ray diffraction pattern of the material formed after the treatment of NFMW cotton polyester fabric impregnated with aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2) with the use of open fire

after thermal treatment with open fire of the NFMW cotton polyester fabric are calcium silicate ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$) and tulleulitis ($\text{C}_2\text{Ca}_5\text{O}_{13}\text{Si}_2$). The X-ray diffraction pattern of the NFMW cotton polyester fabric impregnated with 50% aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2) is shown in Fig.5, and X-ray diffraction pattern of the material after the thermal treatment with open fire is presented in Fig.6, where the fire temperature was at least $1,400^\circ\text{C}$.

On the basis of the X-ray diffraction patterns study it was established that impregnating of the NFMW cotton polyester fabric

with an aqueous solution of calcium chloride (CaCl_2) has led to incorporating of different complexes of mineral remains based on Ca, Al, Fe, Mg and Zr in the interfibre space.

Thermal treatment with open fire of this material resulted in formation of calcium silicate ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$) (as in case of the thermal treatment with an open fire of the initial fabric) and such minerals like vesuvianite ($\text{Al}_{5,2}\text{Ca}_{9,16}\text{Cl}_{0,23}\text{F}_{1,674}\text{Fe}_{0,62}\text{H}_{2,6}\text{Mg}_{0,516}\text{Na}_{0,04}\text{O}_{371}\text{Si}_{8,915}\text{Ti}_{0,64}$), pyroxferroite ($\text{Ca}_{0,94}\text{Fe}_{6,06}\text{O}_{21}\text{Si}_7$) and trisodium phosphate dipotassium triphosphidosilicate ($\text{K}_2\text{Na}_3\text{P}_3\text{Si}$).

Thus, it is possible to conclude that the basic contribution to the formation of such materials when treated with open fire is determined by interaction between silicon oxide contained in the microwire glass shell and roentgen-amorphous calcium and carbon contained in organic threads.

Absence of open fire at high-temperature treatment may be explained by decreasing of the sample temperature due to evaporation of water contained in it (up to 120% of the dry material weight) and formation of ceramic inclusions that reflect the IR high temperature heating. ■

после ее термообработки открытым пламенем, температура которого составляла не менее 1400°C. Идентификация фаз максимумов дифрактограммы выполнялась с помощью программы Crystal Impact МАТСН! v. 1.11. При этом идентифицируемые фазы максимумов сравнивались с фазами максимумов эталонных дифрактограмм, занесенных в базу данных Crystallography Open Database. Из рис.4 следует, что основными компонентами остатка, образовавшегося после термообработки открытым пламенем ткани с НФМП, являются силикат кальция ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$) и тиллеулит ($\text{C}_2\text{Ca}_5\text{O}_{13}\text{Si}_2$).

На рис.5 представлена дифрактограмма хлопкополиэфирной ткани с НФМП, пропитанной 50%-ным водным раствором CaCl_2 , а на рис.6 – дифрактограмма материала, образовавшегося в результате термообработки открытым пламенем указанной ткани. Длительность обработки – 60 с, температура пламени – не менее 1400°C.

На основе результатов рентгенодифракционного исследования установлено, что пропитка хлопкополиэфирной ткани водным раствором CaCl_2 привело к встраиванию в межволоконное пространство комплекса различных минеральных осадков на основе Ca, Al, Fe, Mg, Zr. Термообработка открытым пламенем такого материала обусловила формирование силиката кальция ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$) (как и в случае термообработки открытым пламенем исходной ткани) и минералов везувинита ($\text{Al}_{5,2}\text{Ca}_{9,16}\text{Cl}_{0,23}\text{F}_{1,674}\text{Fe}_{0,62}\text{H}_{2,6}\text{Mg}_{0,516}\text{Na}_{0,04}\text{O}_{371}\text{Si}_{8,915}\text{Ti}_{0,64}$), пироксферита ($\text{Ca}_{0,94}\text{Fe}_{6,06}\text{O}_{21}\text{Si}_7$) и тринатрийфосфатного дикалиевого трифосфидосиликата ($\text{K}_2\text{Na}_3\text{P}_2\text{Si}$).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что основной вклад в формирование вышеуказанных материалов при термообработке открытым пламенем вносит взаимодействие оксида кремния, содержащегося в стеклянной оболочке микропровода, в тканом основании, рентгеноаморфного кальция и углерода, содержащихся в органических нитях. Отсутствие открытого пламени при высокотемпературной обработке может быть в данном случае обосновано снижением температуры образца за счет испарения содержащейся в нем воды (до 120% веса сухого материала) и образовании керамических микровключений, отражающих инфракрасный высокотемпературный нагрев.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCE

1. Ахмед А.А., Насонова Н.В., Пулко Т.А., Лыньков Л.М. Отделочные панели для создания экранированных помещений на основе наноструктурированных композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2015. Т. 7. № 5. С. 87–101. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-87-101](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-87-101).
2. Ahmed A.A., Nasonova N.V., Pulko T.A., Lynkov L.M. Finishing panels for electromagnetic shielded premises on the basis of nanostructured composite material. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 5, pp. 87–101. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-87-101](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-87-101). (In Russian).
3. Пулко Т.А. Стабильность водосодержащих конструкций экранов электромагнитного излучения для защиты информации от утечки по техническим каналам: дисс. ... канд. техн. наук. – Минск, 2011.
Pulko T.A. Stability of water-containing structures of electromagnetic radiation shields to protect information from leakage via technical channels [Stabil'nost' vodosoderzhashhih konstrukcij jekranov jelektromagnitnogo izluchenija dlja zashhity informacii ot utechki po tehničeskim kanalām]: PhD thesis. Minsk, 2011. (In Russian).
4. Бойправ О.В., Ахмед А.А., Лыньков Л.М. Влияние химического осаждения никеля из водных растворов на характеристики отражения и ослабления электромагнитного излучения полиэфирной экранирующей ткани с вложением наноструктурного ферромагнитного микропровода // Доклады БГУИР. 2014. № 7 (85). С. 44–47.
Boiprav O.V., Ahmed A.A., Lyn'kov L.M. Influence of chemical deposition of nickel from water solutions on the electromagnetic radiation reflection and attenuation characteristics of polyester screening fabric with the attachment of a nanostructured ferromagnetic microwire [Vlijanie himičeskogo osazhdenija nikelja iz vodnyh rastvorov na harakteristiki otrazhenija i oslablenija jelektromagnitnogo izluchenija polije-firnoj jekranirujushhej tkani s vlozheniem nanostrukturnogo ferromagnitnogo mikroprovoda] // Proc. BGUIR. 2014, № 7 (85), pp. 44–47. (In Russian).
5. Брытов И.А., Грязнов А.Ю., Потрахов Н.Н. Диагностика материалов и структур электронной техники. – СПб: СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2007. 40 с.
Brytov I.A., Grjaznov A.Ju., Potrahov N.N. Diagnostics of materials and structures of electronic equipment [Diagnostika materialov i struktur jelektronnoj tehniki]. SPb: SPbGJeTU "LJeTI", 2007, 40 p. (In Russian).
6. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. – М.: Атомиздат, 1977. 192 с.
7. Vol'dset R. Applied spectrometry of X-ray radiation [Prikladnaja spektrometrija rentgenovskogo izluchenija]. М.: Atomizdat, 1977. 192 p. (In Russian).