

УДК 331.436

Коровникова Н.И., к.х.н., доцент, доцент кафедры, НУГЗУ
Олейник В.В., к.т.н., нач. кафедры, НУГЗУ

ПУТИ ПРИДАНИЯ ОГНЕЗАЩИЩЕННОСТИ ВОЛОКНАМ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено доктором наук)

Установлено возрастание огнезащитных свойств волокнистых материалов целлюлозы и ее производных путем обработки их фосфоновой кислотой.

Ключевые слова: фосфоновая кислота, целлюлоза, комплексит ЦГ, высокомолекулярные комплексные соединения, молибден, огнезащита волокна.

Постановка проблемы. В настоящее время проблема придания огнезащитных свойств волокнистым и текстильным материалам по-прежнему является актуальной. Это связано с тем, что эти объекты легко воспламеняются во время пожаров, выделяют большое количество дыма и газов, являясь экологически опасными. К ним относятся, в том числе, природные и синтетические волокна. Придание огнезащитных свойств волокнам на основе целлюлозы осуществляют обработкой последних антипиренами или антипирирующими смесями, представляющими собой производные фосфора, азота, а также неорганические соединения различного химического состава [1]. Среди них к наиболее экологически безопасным относят безгалогенные азотосодержащие производные алкилфосфоновых кислот. Они участвуют в комплексе процессов, протекающих в волокне под действием пламени, способствуя образованию карбонизованного остатка, являясь ингибиторами горения в газовой фазе, и уменьшают выделение ядовитых летучих веществ.

Анализ последних исследований и публикаций. В области огнезащиты материалов на основе целлюлозы накоплен большой материал [2-4]. При этом количество эффективных замедлителей горения невелико, что обусловлено сложностью процессов, сопровождающих термоокислительное разложение целлюлозы, токсичностью применяемых антипиренов, недостаточной изученностью химического взаимодействия с антипирена с защищаемым волокном. Поэтому дальнейшие исследования и апробация новых веществ для огнезащиты целлюлозных волокон необходимы и актуальны.

Постановка задачи и ее решение. Данная работа посвящена продолжению начатых исследований, связанных с поиском огнезащитных модификаторов природных волокнистых материалов на основе целлюлозы (ЦЛ) [3,4]. Объектом исследования выбрана ЦЛ, привитой сополимер ЦЛ и полиакрилонитрила (ЦПАН), сополимер ЦПАН с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима (ЦГ) и его высокомолекулярные комплексы (ВМКС) с молибденом (VI) (ВМКС ЦГ-Мо). Природа реакционных центров и характеристики перечисленных объектов приведены в табл.1. Здесь же приведены показатели огнезащитности (горючести) – кислородный индекс, (КИ, %) [5] до и после обработки образцов фосфоновой кислотой.

Табл. 1. Физико-химические и огнезащитные характеристики полимерных волокон

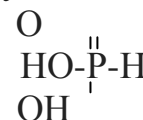
№	Волокно	Реакционные группы	Сорбционные характеристики, a_m , ммоль/г	Кислородный индекс, КИ, %	
				до обработки	после обработки
I	ЦЛ	Первичные, вторичные, третичные -ОН	0,4-0,6	17,7 17,9 17,6	19,2 18,8 19,0
II	ЦПАН	-ОН -C≡N	0,6-0,9	17,3 17,3 17,4	22,8 23,0 22,9
III	ЦГ	$\begin{array}{l} \text{=NOH} \\ \diagup \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (А)	1,9-2,7	17,4 17,5 17,4	24,5 25,0 24,7
		$\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{NHOH} \end{array}$ (Г)			
IV	ВМКС ЦГ-Мо	$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{O} & & \text{OH}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Г} & \text{Мо} & \text{Г} \\ & / & \diagdown \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$	2,9-3,1	25,6 25,9 26,0	28,7 29,0 28,8

Примечание: Г – гидроксамовые группы; А – амидоксимные группы, a_m - содержание групп в 1 г волокна.

Из табл. 1 следует, что все испытываемые образцы волокон содержат достаточно разнообразный по свойствам ассортимент

реакционных центров, отличающихся содержанием и природой групп. В принципе они все относятся к полиэлектролитам [6]. ВМКС ЦГ-Мо(VI) имеет в матрице волокна свободные группы А (не участвующие в комплексообразовании с молибденил-ионом MoO_2^{2+}) и остаточное количество групп Г, не вступивших во взаимодействие с Мо (VI) в кислой среде. Поэтому сорбционная способность этого образца несколько больше, чем по Г группе волокна ЦГ.

Обработку волокон проводили в статических условиях фосфоновой кислотой концентрации 0,2 моль/л. Кислота



является двухосновной кислотой средней силы с константой диссоциации $K_1=5,1 \cdot 10^{-2}$, $K_2=1,8 \cdot 10^{-7}$ [7].

Как видно из табл. 1, значения кислородного индекса образцов I-III невелики, примерно одинаковы, но ниже, чем у комплекса ВМКС ЦГ-Мо(VI). По-видимому, это связано с механизмом термодеструкции указанных объектов. Согласно [8], горение волокон I-III сопровождается разрывом глюкозидных связей ЦЛ, образованием сопряженных систем $-\text{C}=\text{C}-$, циклизацией $-\text{C}\equiv\text{N}$, А и Г групп (ЦПАН, ЦГ) в матрице полимеров с выделением продуктов горения HCN , NH_3 , CO_2 и др. Относительно ВМКС ЦГ-Мо(VI) большее значение КИ можно объяснить влиянием центрального координационно-связанного в комплекс иона MoO_2^{2+} . Как известно [9], соли молибдена используются как антипирены. По [8] термодеструкция ВМКС ЦГ-Мо(VI) на воздухе происходит при температуре более 500°C . В этом случае огнезащищенность ВМКС может возрасти за счет образования оксидов молибдена (MoO_3) [10].

Обработка волокон антипиреном (фосфоновой кислотой) приводит к возрастанию значений КИ (табл.1). У ЦЛ в процессе взаимодействия с кислотой образуются сложные эфиры, которые по [11] повышают огнезащищенность объекта. Аналогичная закономерность у ЦПАН может быть обусловлена образованием амидов фосфоновой кислоты с продуктами горения волокна [9]. Наличие протонированных форм амидоксимов в ЦГ (табл.1) позволяет предположить вероятность образования в кислой среде

полиэлектролитных комплексов типа $-\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{NH}_3^+ \dots \text{OH}(\text{PO}_2) \end{array}$ с

диссоциированной формой фосфоновой кислоты $\text{HPO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HPO}_2(\text{OH})^- + \text{H}^+$, либо амидофосфонатов с продуктами горения полимера (как у ЦПАН).

В случае ВМКС ЦГ-ЦГ-Мо(VI) рост значений КИ может быть связан с влиянием двух факторов: 1) наличием

низкозакомплексованных протонированных в кислой среде А групп в ЦГ, способствующих образованию полиэлектролитных комплексов либо амидофосфонатов [9]; 2) образованием комплексных соединений MoO_2^{2+} с фосфоновой кислотой либо образованием оксидов молибдена [10].

Выводы: Таким образом, фосфоновая кислота и ее производные повышают огнезащищенность волокнистых материалов на основе целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Рос. хим. журн. - 2002. Т. XLVI. №1. - С. 31–48.
2. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов// Рос. хим. журн. – Т. XLVI. – 2002. - №1. – С. 96-103.
3. Коровникова Н.І. Вплив модифікації волокна на його горючість / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар // Проблеми пожеарної безпеки. – Харьков: НУГЗУ.- 2013. - Вып. 34.- С. 107-110.
4. Коровникова Н.І. Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблеми пожеарної безпеки. – Харьков: НУГЗУ.- 2014. - Вып. 3 .- С. 122-125.
5. ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.
6. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Г. Моравец . - М.: Мир, 1967. - 398 с.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Химия, 1994. - 632 с.
8. Дубына А.М. Исследование реакций комплексообразования ионов редких металлов с привитым сополимером целлюлозы, содержащим группы гидроксамовой кислоты и амидоксима: Дис.... канд. хим. наук. Харьков: Харьк. гос. ун-т, 1978.
9. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. - М.: Химия, 1980. - 269 с.
10. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена /А.И. Бусев. – Издательство Академии наук, 1972. – 305 с.
11. Head F. Ion-exchange Properties of Cellulose Posphate / A. Head, N. Rember, R. Miller// J. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, № 12. P. 3418-3425.

Коровникова Н.І., Олійник В.В.

Шляхи надання вогнезахисту волокнам на основі целюлози

Встановлено зростання вогнезахисних властивостей волокнистих матеріалів целюлози та її похідних шляхом обробки їх фосфоновою кислотою.

Ключові слова: фосфонова кислота, целюлоза, комплекс ЦГ, високомолекулярні комплексні сполуки, молібден, вогнезахист волокна.

Korovnikova N.I., Oliynik V.V.

Ways to give Fire resistant cellulose-based fibers

The paper found increasing flame retardant properties of the fibrous materials of cellulose and its derivatives by treatment with a phosphonic acid.

Keywords: phosphonic acid, cellulose, a complex of CG , macromolecular complexes, molybdenum, fire protection fiber.

UDK 331.436

Korovnykova N.Y., k.h.n., docent, docent kafedry, NUGZU

Olejnyk V.V., k.t.n., nach. kafedry, NUGZU

PUTY PRYDANYJa OGNEZASHhYShhENNOSTY VOLOKNAM NA OSNOVE CELLJuLOZY

(Predstavleno doktorom nauk)

Ustanovleno vozrastanye ognezashhytnyh svojstv voloknystryh materialov celljulozy y ee proyzvodnyh putem obrabotky yh fosfonovoj kyslotoj.

Kljuchevye slova: fosfonovaja kyslota, celljuloza, kompleksyt CG, vysokomolekuljarnye kompleksnye soedyneniya, molybden, ognezashhyta volokna.

Postanovka problemy. V nastojashhee vremya problema prydanija ognezashhytnyh svojstv voloknystrym y tekstyl'nyim materialam poprezhnemu javljaetsja aktual'noj. Eto svjazano s tem, chto ety ob'ekty legko vosplamenjajutsja vo vremja pozharov, vydelyajut bol'shoe kolychestvo dyma y gazov, javljajas' ekologichesky opasnyim. K nym odnosjatsja, v tom chysle, pryrodnye y syntetycheskye volokna. Prydanie ognezashhytnyh svojstv voloknam na osnove celljulozy osushhestvlyajut obrabotkoj poslednyh antypirenamy yly antypiryrujushhymy smesjamy, predstavljajushhymy soboj proyzvodnye fosfora, azota, a takzhe neorganicheskye soedyneniya razlychnogo hymycheskogo sostava [1]. Sredy nyh k naybolee ekologichesky bezopasnym odnosjat bezgalogennye azotosoderzhashhye proyzvodnye alkylfosfonovyh kyslot. Ony uchastvujut v komplekse processov, protekajushhyh v volokne pod dejstvyem plameny, sposobstvujaja obrazovanyju karbonizovannogo ostatka, javljajas' yngybytoramy goreniya v gazovoj faze, y umen'shajut vydelenie jadovytyh letuchyh veshhestv.

Analyz poslednyh yssledovanyj y publikacyj. V oblasti ognezashhyty materialov na osnove celljulozy nakoplen bol'shoj material [2-4]. Pry etom kolychestvo effektivnyh zamedlytelej goreniya neveliko, chto obusloveno sloznost'ju processov, soprovodhajushhyh termookyslytel'noe razlozhenie celljulozy, toksychnost'ju prymenjaemyh antypirenov, nedostatochnoj yzuchennost'ju hymycheskogo vzaymodejstviya s antypirena s zashhyshhaемым voloknom. Poetomu dal'nejshye yssledovaniya y arobacya novyh veshhestv dlja ognezashhyty celljuloznyh volokon neobhodimy y aktual'ny.

Postanovka zadachy y ee reshenye. Dannaja rabota posvjashhena prodolzheniju nachatyh yssledovanyj, svjazannyh s poyskom ogneshhytnyh modyfykatorov prygodnyh voloknystryh materialov na osnove celljulozy (CL) [3,4]. Ob'ektom yssledovanyja vybrana CL, pryvytoj sopolymer CL y polyakrylonetryla (CPAN), sopolymer CPAN s gruppamy gydroksamovoj kysloty y amydoksyma (CG) y ego vysokomolekuljarnye kompleksy (VMKS) s molybdenom (VI) (VMKS CG-Mo). Prygoda reakcyonnyh centrov y harakterystyky perechyslennyh ob'ektov pryvedeny v tabl.1. Zdes' zhe pryvedeny pokazately ogneshhyshhennosty (gorjuchesty) – kyslorodnyj yndeks, (KY, %) [5] do y posle obrabotky obrazcov fosfonovoj kyslotoj.

Tabl. 1. Fyzyko-hymycheskye y ogneshhytnye harakterystyky polymernyh volokon

№	Volokno	Reakcyonnye grupy	Sorbcyonnye	
			harakterystyky, am, mmol'/g	Kyslorodnyj yndeks, KY, % do obrabotky posle obrabotky

I	CL	Pervychnye, vtorychnye, tretychnye		
---	----	------------------------------------	--	--

	-ON	0,4-0,6	17,7	
--	-----	---------	------	--

				17,9
--	--	--	--	------

		17,6	19,2	
--	--	------	------	--

				18,8
--	--	--	--	------

				19,0
--	--	--	--	------

II	CPAN	-ON		
----	------	-----	--	--

	-S□N	0,6-0,9	17,3	
--	------	---------	------	--

				17,3
--	--	--	--	------

		17,4	22,8	
--	--	------	------	--

				23,0
--	--	--	--	------

				22,9
--	--	--	--	------

III	CG	NOH		
-----	----	-----	--	--

	-C			
--	----	--	--	--

		NH2		
--	--	-----	--	--

	(A)			
--	-----	--	--	--

		O		
--	--	---	--	--

	-C			
--	----	--	--	--

		NHOH		
--	--	------	--	--

	(G)			
--	-----	--	--	--

				1,9-2,7
--	--	--	--	---------

				2,4-2,6
--	--	--	--	---------

17,4
17,5
17,4

24,5
25,0
24,7

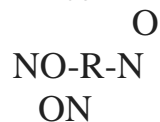
IV VMKS CG-Mo N2O ON2
G Mo G
O O

2,9-3,1
25,6
25,9
26,0
28,7
29,0
28,8

Примечание: G – гидроксамовые группы; A – амидоксимные группы, ам,- содержание групп в 1 г волокна.

Из табл. 1 следует, что все испытываемые образцы волокон содержат достаточно разнообразный по свойствам ассортимент реакционных центров, отличающийся содержанием у природной групп. В принципе они все относятся к полиэлектролитам [6]. VMKS CG-Mo(VI) имеет в матрице волокна свободные группы A (не участвующие в комплексообразовании с молибден-ионом MoO_2^{2+}) и остаточное количество групп G, не вступающих во взаимодействие с Mo (VI) в кислой среде. Поэтому сорбционная способность этого образца несколько больше, чем у G группы волокна CG.

Обработку волокон проводили в статических условиях фосфоновой кислоты концентрацией 0,2 моль/л. Кислота



является двухосновной кислотой средней силы с константой диссоциации $K_1=5,1 \cdot 10^{-2}$, $K_2=1,8 \cdot 10^{-7}$ [7].

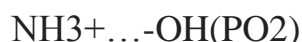
Как видно из табл. 1, значения кислородного индекса образцов I-III невелики, примерно одинаковы, но ниже, чем у комплекса VMKS CG-Mo(VI). По-видимому, это связано с механизмом термодеструкции указанных объектов. Согласно [8], горение волокон I-III сопровождается разрывом гликозидных связей CL, образованием

soprjazhennyh system $-S=S-$, tsyklyzatsiej $-S \square N$, A y G grupp (CPAN, CG) v matryse polymerov s vydelenyem produktov gorenyja NSN, NH₃, CO₂ y dr. Otnosytel'no VMKS CG- Mo(VI) bol'shee znachenye KY mozno objasnyt' vlyjaniem central'nogo koordynatsionno-svjazannogo v kompleks yona MoO₂²⁺. Kak yzvestno [9], soly molybdena uspol'zujutsja kak antypireny. Po [8] termodestruktsija VMKS CG- Mo(VI) na vozduhe proyshodyt pry temperature bolee 500°S. V etom sluchae ogneshyshennost' VMKS mozhet vozrastat' za schet obrazovanyja oksydov molybdena (MoO₃) [10].

Obrabotka volokon antypirenom (fosfonovoj kyslotoj) pryvodyt k vozrastanju znachenij KY (tabl.1). U CL v processe vzaymodejstvija s kyslotoj obrazujutsja slozhnye efiry, kotorye po [11] povyshajut ogneshyshennost' objekta. Analogichnaja zakonomernost' u CPAN mozhet byt' obuslovljena obrazovaniem amydov fosfonovoj kysloty s produktamy gorenyja volokna [9]. Nalychye protonirovannyh form amydoksimov v CG (tabl.1) pozvoljaet predpolozhyt' verojatnost' obrazovanyja v kysloj srede



polyelektrolitnyh kompleksov tyra $-S$ s



dyssoציrovannoj formoj fosfonovoj kysloty $\text{NRO}(\text{ON})_2 \rightarrow \text{NRO}_2(\text{ON})^- + \text{N}^+$, lybo amydofosfonatov s produktamy gorenyja polimera (kak u CPAN).

V sluchae VMKS CG- CG-Mo(VI) rost znachenij KY mozhet byt' svjazan s vlyjaniem dvuh faktorov: 1) nalychyem nizkozakompleksovannyh protonirovannyh v kysloj srede A grupp v CG, sposobstvujushhyh obrazovanju polyelektrolitnyh kompleksov lybo amydofosfonatov [9]; 2) obrazovaniem kompleksnyh soedynenij MoO₂²⁺ s fosfonovoj kyslotoj lybo obrazovaniem oksydov molybdena [10].

Выводы: Таким образом, фосфовая кислота и ее производные повышают огнестойкость волоконистых материалов на основе целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Perepelkin K.E. Sovremennye himicheskiye volokna y perspektivy ih primeneniya v tekstyl'noj promyshlennosti / K.E. Perepelkin // Ros. him. zhurn. - 2002. T. XLVI. №1. - S. 31–48.
2. Zubkova N.S. Snyzhenye gorjuchesty tekstyl'nyh materialov – reshenye ekologicheskyyh y sotsyal'no-ekonomicheskyyh problem / N.S. Zubkova, Ju.S. Antonov // Ros. him. zhurn. – T. XLVI. – 2002. - №1. – S. 96-103.

3. Korovnykova N.I. Vplyv modyfikacii' volokna na jogo gorjuchist' / N.I. Korovnykova, V.V. Olijnyk, S.Ju. Gonar // Проблемы пожарной безопасности. – Хар'ков: NUGZU.- 2013. - Выр. 34.- S. 107-110.
4. Korovnykova N.I. Vognezahysni vlastyvoli voloknystyh materialiv na osnovi celjulozy / N.I. Korovnykova, V.V. Olijnyk // Проблемы пожарной безопасности. – Хар'ков: NUGZU.- 2014. - Выр. 3 .- S. 122-125.
5. GOST 12.1.044-89 Pozharovzglyvoopasnost' veshhestv y materyalov.
6. Moravec G. Makromolekuly v rastvore / G. Moravec . - M.: Myr, 1967. - 398 s.
7. Karapet'janc M.H., Drakyn S.Y. / M.H. Karapet'janc, S.Y. Drakyn. - M.: Hymyja, 1994. - 632 s.
8. Dубына А.М. Yssledovanye reakcyj kompleksobrazovanyja yonov redkyh metallov s pryvyтым sopolymerom celljulozy, soderzhashhym grupy gydroksamovoj kyslotty y amydoksyma: Dys.... kand. hym. nauk. Хар'ков: Хар'k. gos. un-t, 1978.
9. Kodolov V.Y. Zamedlytely gorenyja polymernyh materyalov / V.Y. Kodolov. - M.: Hymyja, 1980. - 269 s.
10. Busev A.Y. Analytycheskaja hymyja molybdena /A.Y. Busev. – Yzdatel'stvo Akademyy nauk, 1972. – 305 s.
11. Head F. Ion-exchange Properties of Cellulose Posphate / A. Head, N. Rember, R. Miller// J. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, № 12. R. 3418-3425.

Korovnykova N.I., Olijnyk V.V.

Shljahy nadannja vognezahystu voloknam na osnovi celjulozy

Vstanovleno zrostantnja vognezahysnyh vlastyvolostej voloknystyh materialiv celjulozy ta i'i' pohidnyh shljahom obrobky i'h fosfonovoi' kyslotoju.

Kljuchovi slova: fosfonova kyslota, celjuloza, kompleks CG, vysokomolekuljarni kompleksni spoluky, molibden, vognezahyst volokna.

Korovnikova N.I., Olijnik V.V.

Ways to give Fire resistant cellulose-based fibers

The paper found increasing flame retardant properties of the fibrous materials of cellulose and its derivatives by treatment with a phosphonic acid.

Keywords: phosphonic acid, cellulose, a complex of CG , macromolecular complexes, molybdenum, fire protection fiber.

