

*Н.И. Коровникова, к.х.н., доцент, НУГЗУ,  
В.В. Олейник, к.т.н., доцент, зам. нач. каф., НУГЗУ*

## **СНИЖЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

(представлено д.т.н. Киреевым А.А.)

Показано снижение пожарной опасности волокон на основе привитого полимера целлюлозы и полиакрилонитрила при обработке их антипиренами.

**Ключевые слова:** огнезащита волокна, комплексит ЦГ, НАГ, антипирен, фосфоновая кислота, соли переходных металлов.

**Постановка проблемы.** Пожарная опасность химических волокон и материалов на их основе обусловлена горючестью и сопутствующими процессами, возникающими при горении, а также является существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимеров волокнистой природы [1]. Применение современных волокнистых материалов и тканей увеличивает токсичность и плотность дыма, образуемого при их горении [2]. Поэтому снижение пожарной опасности таких материалов и проблема придания им огнезащитных свойств приобретает все большую актуальность, имеет всеобъемлющий характер поиска наиболее эффективных и экологически безопасных замедлителей горения [3–5], а также установления закономерностей снижения горючести.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Обработка антипиренами или замедлителями горения является самым эффективным и распространенным способом огнезащиты волокон и материалов на их основе [1–5]. Использование таких текстильных материалов со сниженной горючестью исключает возможность загорания материалов от малокалорийных источников зажигания, при этом снижается способность распространения пламени по поверхности, снижается дымообразующая способность и токсичность продуктов разложения [2–4]. Известно [4], что при огнезащите целлюлозных и полиакрильных волокон эффективно применяются фосфоросодержащие антипирены, действие которых проявляется как в снижении количества горючих соединений, так и в предохранении, например, целлюлозного волокна, обуглившимся слоем от горящего пламени [4], при этом повышается коксообразование полимера.

Анализ литературных данных свидетельствует, что снижение горючести волокон на основе целлюлозы и полиакрилонитрила возможно различными методами с использованием разнообразных антипиренов [3–5], в том числе и отечественного производителя [6]. Однако изучение механизма их взаимодействия и поиск факторов, влияющих на способ огнезащиты, остается актуальной проблемой.

**Постановка задачи и ее решение.** В данной работе приводятся результаты, которые продолжают наши исследования о придании огнезащитных свойств волокнам на основе полиакрилонитрила и целлюлозы [7–8].

Объектами исследования, как и в работах [7–10], являются модифицированные волокна: целлюлозное волокно ЦГ и полиакрилонитрильное волокно НАГ, содержащие гидроксамовые, амидоксимные и гидроксамовые, амидоксимные, карбоксильные группы соответственно, а также ВМКС этих волокон с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Основные характеристики перечисленных объектов, их реакционные группы приведены [9–10]. Усредненные данные об их показателе пожарной опасности (горючести) – кислородном индексе, (КИ, %) [11] до и после обработки образцов волокон 0,2 моль/л фосфоновой кислотой приводятся в табл. 1.

**Табл. 1. Огнезащитные характеристики полимерных волокон**

№	Волокно	Усредненные значения КИ, %	
		до обработки	после обработки
1.	Нитрон [10]	18,4	20,0
2.	НАГ [10]	19,7	22,0
3.	ВМКС НАГ- $\text{Cu}^{2+}$	21,0	24,0
4.	ВМКС НАГ- $\text{Ni}^{2+}$	20,5	23,5
5.	ВМКС НАГ- $\text{Co}^{2+}$	20,0	23,0
6.	ЦПАН [9]	17,4	23,0
7.	ЦГ [9]	17,5	24,7
8.	ВМКС ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$	23,0	27,0
9.	ВМКС ЦГ- $\text{Ni}^{2+}$	22,0	25,0
10.	ВМКС ЦГ- $\text{Co}^{2+}$	22,0	24,8

Данные исследования волокон на основе полиакрилонитрила до обработки антипиреном фосфоновой кислотой (табл. 1, образцы 1–5) свидетельствуют, что значения их КИ мало изменяются при переходе от образца 1 к образцу 2 и заметно увеличиваются у их ВМКС (образцы 3–5). Вероятно, ионы переходных металлов проявляют свойства антипирена [12].

При обработке образцов 1-5 антипиреном фосфоновой кислотой происходит возрастание значений КИ для всех исследованных объектов. При этом наибольшее возрастание значений КИ наблюдается у ВМКС НАГ- $\text{Cu}^{2+}$ , вероятно, антипирен входит в состав полимерной цепи или ВМКС НАГ- $\text{Cu}^{2+}$  [5] с последующим гидролизом групп цепи (образованием карбоксильных групп, усиливающих карбонизацию объектов) [4].

Исследование образцов волокон на основе целлюлозы до обработки антипиреном (табл. 1, образцы 6–10) свидетельствует о практически одинаковых значениях КИ для образцов 6,7. Обработка образцов фосфоновой кислотой приводит к возрастанию КИ (табл. 1, образцы 8–10), причем значения КИ образцов ВМКС ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$ , как и для ВМКС НАГ- $\text{Cu}^{2+}$ , имеют наибольшее значение КИ, что объясняется влиянием коор-

динационно-связанного в комплекс иона  $\text{Cu}^{2+}$  и образованием устойчивых комплексов с гидроксамовыми группами комплексида, а также полиэлектролитных комплексов, образованные диссоциированной формой фосфоновой кислоты с протонированными формами амидоксимов [9]. Здесь фосфоновая кислота также может входить в состав как координационного узла, так и в полимерную цепь полимера [5].

Как и в работе [8] более низкие значения КИ у образцов 9, 10, возможно, зависят от образования более низкоустойчивых комплексов ВМКС ЦГ- $\text{Ni}^{2+}$  и ВМКС ЦГ- $\text{Co}^{2+}$ .

При введении в исследованные полимеры ионов переходных металлов и последующей обработке их антипиреном изменения огнезащитных свойств волокон, имеющих разную природу полимерной матрицы (образцы 3-5 на основе полиакрилонитрила, а образцы 8-10 на основе целлюлозы) и практически одинаковый ассортимент функциональных групп, по-видимому, можно объяснить способом их расположения в макромолекулах. В комплексида ЦГ группы находятся в привитых цепях, а у НАГ – являются боковыми по отношению к основной цепи полимера и располагаются довольно близко друг к другу, образуя разнообразный по химическому строению и составу приповерхностный слой. Именно химические и структурные особенности полимерных матриц влияют на доступность реакционных центров обоих комплексида и определяют возможность придания данным объектам огнезащитных свойств.

**Выводы.** Исследованы образцы волокон со сниженной горючестью на основе привитого полимера целлюлозы и полиакрилонитрила. Фосфоновая кислота и ионы переходных металлов повышают огнезащищенность волокнистых материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. – 1996. – №4. – С. 16-24.
2. Халтуринский Н.А. Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Н.А. Халтуринский, Т. В. Попова, А. А. Берлин // Успехи химии. – 1984. – № 2. – С. 326-346.
3. Щербинина Н.А. Модификация полиакрилонитрильного волокна с целью снижения горения / Н.А. Щербинина, Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова // Хим. волокна. – 2008. – № 6. – С. 17-19.
4. Бычкова Е.В. Научные и технологические основы модификации с целью снижения горючести целлюлозосодержащих полимерных материалов и полиакрилонитрильных волокон: дис.. доктора техн.. наук: 05.17.06 / Бычкова Елена Владимировна. – Саратов, 2015. – 352 с.
5. 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.

6. Колчева Д.В. Вибір вогнезахисних речовин для обробляння меблево-декоративних тканин / Д.В. Колчева, Н.І. Осипенко // Легка промисловість. – 2013. – № 3. – С. – 47-49.

7. Коровникова Н.І. Вплив модифікації волокна на його горючість / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар// Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2013. – Вып. 34. – С.107-110. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol34/korovnikova.pdf>.

8. Коровникова Н.І. Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2015. – Вып. 35. – С. 122-125. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/korovnikova.pdf>.

9. Коровникова Н.И. Пути придания огнезащитности волокнам на основе целлюлозы / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2015. – Вып. 37. – С. 116-119. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol37/korovnikova.pdf>.

10. Коровникова Н.И. Понижение горючести волокна на основе полиакрилонитрила / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2016. – Вып. 39. – С.152-155.- Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol39/korovnikova.pdf>.

11. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов: ГОСТ 12.1.044-89. – М.: Межгосударственный стандарт, 2006. – 100 с.

12. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 269 с.

*Получено редколлегией 10.10.2016*

Н.І. Коровникова, В.В. Олійник

**Зниження пожежної небезпеки волокон на основі целюлози та поліакрилонітрила**

Показано зниження пожежної небезпеки волокон на основі прищепленого полімеру целюлози та поліакрилонітрила при обробці його антипіренами.

**Ключові слова:** вогнезахист волокна, поліакрилонітрил, комплексит НАГ, високомолекулярні комплексні сполуки, молібден, фосфонова кислота.

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik

**Reducing fire hazards fibers based on cellulose and polyacrylonitrile**

Displaying decrease fire danger fibers based on polymer grafted cellulose and polyacrylonitrile in processing their retardants

**Keywords:** fire protection fiber, a complex of CG, NAG, flame retardant, phosphonic acid, salts of transition metals.