

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

## **ПОНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

(представлено д-ром техн. наук Киреевым А.А.)

Показано возрастание значений кислородного индекса волокна на основе полиакрилонитрила при обработке его антипиренами

**Ключевые слова:** полиакрилонитрил, комплексит НАГ, высокомолекулярные комплексные соединения, молибден, антипирен, фосфоновая кислота, огнезащита волокна.

**Постановка проблемы.** Ежегодно в Украине от пожаров гибнет примерно 2,5 тысяч, в Европе – 5 тысяч, в Америке – 4 тысячи человек, а материальные потери составляют около 1% от ВВП [1]. Большой объем используемых в строительстве и в быту синтетических волокон приводит к тому, что в 70% пожаров летальный исход связан с возгоранием текстильных материалов, и отравлением токсичными продуктами [2]. При горении указанных материалов выделяются такие токсины, как угарный и углекислый газы, а также хлористый водород, хлор, цианистый водород, фосген, производные серы и оксиды азота [3,4]. Поэтому текстильные материалы, которые используются в производственных и жилых помещениях, могут представлять кроме пожарной, и экологическую опасность [1]. В связи с этим снижение горючести текстильных материалов, разработка новых огнезамедляющих систем является актуальной задачей.

**Анализ последних исследований и публикаций.** В области огнезащитности материалов на основе полиакрилонитрила накоплен большой материал [5,6], но природа процессов, происходящих при взаимодействии антипиренов и полиакрилонитрильных волокон, недостаточно изучены. В настоящее время разрабатываются новые модификации безгалогенных замедлителей горения различного состава с повышенной степенью фиксации препаратов волокном, высокой устойчивостью огнезащитной отделки к стиркам и пригодные для обработки широкого ассортимента тканей из синтетических волокон и отделочных материалов, а также для придания огнезащитности синтетическим полимерам и волокнам на стадии формования [7]. Таким образом, апробация новых антипиренов для огнезащиты полиакрилонитрильных волокон необходимы и актуальны.

**Постановка задачи и ее решение.** Данная работа является продолжением исследований об огнезащитных свойствах волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) [6,8] и ее основной задачей есть получение материала со сниженной горючестью. В качестве объектов исследования взяты ПАН, модифицированное полиакрилонитрильное волокно НАГ с кар-

боксильными, гидроксамовыми, амидоксимными группами, а также ВМКС НАГ с молибденом (VI) (НАГ-Мо). Основные характеристики перечисленных объектов, их реакционные группы приведены в табл. 1. Здесь же показаны данные о их огнезащищенности (горючести) – кислородный индекс, (КИ, %) [9] до и после обработки образцов фосфоновой кислотой [10].

**Табл. 1. Физико-химические и огнезащитные характеристики полимерного волокна**

№	Волокно	Реакционные группы	Сорбционные характеристики, $a_m$ , ммоль/г	Кислородный индекс, КИ, %			
				до обработки	после обработки		
I.	ПАН	-C≡N	-	18,3	19,8		
		-COOH	0,2-0,4				
		- (CH) <sub>2</sub> COOH	-			18,3	20,0
II.	НАГ	-C≡N	-	18,4	20,0		
		-COOH	0,6				
		(К) -C(=NOH) NH <sub>2</sub>	3,7			19,7	22,1
		(А) -C(=O) NHON	1,9			19,8	22,0
III.	ВМКС НАГ-Мо	H <sub>2</sub> O OH <sub>2</sub> Г-Мо-Г O O	1,7-2,1	19,7	21,9		
				23,9	25,9		
				23,8	25,8		
				24,0	25,8		

Примечание: К – карбоксильные, Г – гидроксамовые, А – амидоксимные функциональные группы волокон,  $a_m$  - содержание групп в 1 г волокна.

Данные табл. 1 свидетельствуют о разнообразном ассортименте функциональных групп образцов. Согласно [11] все они относятся к полиэлектролитам. ВМКС НАГ-Мо(VI) имеет в матрице волокна К группы, свободные группы А (не участвующие в комплексообразовании с молибденил-ионом MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) и остаточное количество групп Г, не вступивших во взаимодействие с Мо (VI) в кислой среде.

Как видно из табл.1, значения КИ у волокон мало изменяются при переходе от I ко II образцу и заметно увеличиваются у ВМКС. Вероятно, ион MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> проявляет свойства антипирена, связывая группы Г в комплекс [12].

При обработке исследованных образцов широко известной как антипирен фосфоновой кислотой происходит возрастание значений КИ для всех исследованных объектов. Обработку вели, как и в [13], 0,2 моль/л раствором фосфоновой кислоты. Наибольшее возрастание значений КИ наблюдается у объекта III. Известно [14], что фосфоновая кислота может образовать

вать с функциональными группами объектов I и II сложные эфиры, амиды фосфоновой кислоты с продуктами горения волокна, полиэлектролитные комплексы, что повышает огнезащищенность волокон (значения КИ) [12].

Из табл. 1 видно, что самое высокое значение КИ достигается у ВМКС НАГ-Мо. Здесь, вероятно, происходит образование полиэлектролитных комплексов между группами А и фосфоновой кислоты либо амидофосфонатов, а также комплексов  $\text{MoO}_2^{2+}$  с фосфоновой кислотой и образованием оксидов молибдена [15]. Еще более широкий ассортимент функциональных групп в волокнах появляется при температуре больше  $175^\circ\text{C}$ , превращения которых еще более сложны [16], что также может увеличивать значение КИ.

Огнезащищенность модифицированных волокон на основе ПАН несколько ниже, чем у аналогичного по функциональным группам комплексита на основе целлюлозы (комплексит ЦГ) [13]. По-видимому, наличие свободных функциональных групп электролитической природы у волокна не способствует снижению горючести даже при обработке антипиренами.

**Выводы.** Таким образом, при сравнении волокон, имеющих одинаковые функциональные группы, но матрицы различной полимерной природы (целлюлоза, ПАН), различия их огнезащитных свойств связано не только с сорбционной способностью, но и с природой, структурой полимерных цепей, а также устойчивостью их ВМКС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Баратов А.Н., Константинова Н.И., Молчадский И.С. Пожарная опасность текстильных материалов. – М.: Стройиздат, 2006. – 256 с.
3. Коровникова Н.И. Влияние термической обработки волокна нитрон на его структурные преобразования / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ. – 2009. – Вып. 24. – С. 77–81. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol25/korovnikova.pdf>.
4. Коровникова Н.И. Вплив термічної обробки поліакрилонітрильного волокна на склад продуктів перетворення / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2008. – Вып. 24. – С. 75–78. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol25/korovnikova.pdf>.
5. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. – 1996. – №4. – С. 16-24.

6. Коровникова Н.И. Снижение горючести синтетического волокна нитрон / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, А.А. Ковалева // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ. – 2009. – Вып. 26. – С. 44-48. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol26/korovnikova.pdf>.

7. Пат. 1806227 Российская Федерация, МКИ<sup>7</sup> 5D01F11/04. Способ получения модифицированного ПАН волокна / С.Е. Артеменко, В.И. Бешапошникова, Л.Г. Панова, Т.В. Тимошина; Заявитель и патентообладатель Саратовский государственный технологический университет. – №25047212/22; заявл. 22.05.91; опубл. 30.03.93, Бюл. № 9.

8. Коровникова Н.И. Дослідження термічного розкладання синтетичного волокна зі зниженою горючістю / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, А.А. Ковалева // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2010. – Вып. 28. – С. 114-118. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol28/korovnikova.pdf>.

9. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов: ГОСТ 12.1.044–89 \_ М.: Межгосударственный стандарт, 2006. – 100 с.

10. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1994. – 632 с.

11. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров / Ч. Тенфорд. – М.: Химия, 1965. – 772 с.

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

13. Коровникова Н.И. Пути придания огнезащитности волокнам на основе целлюлозы / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2015. – Вып. 38. – С. 114-118.

14. Head F. Ion-exchange Properties of Cellulose Posphate / A. Head, N. Rember, R. Miller// J. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, № 12. – P. 3418-3425.

15. Пилипенко А.Т. Гидроксамовые кислоты / А.Т. Пилипенко, О.С. Зульфигаров. – М.: Наука, 1989. – 312 с.

16. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилсодержащих полимеров // Успехи химии. – 1986. – Т. 60, № 1. – С. 62-78.

Н.І. Коровникова, В.В. Олійник

#### **Зниження горючості волокна на основі поліакрилонітрила**

Показано зростання значень кисневого індексу волокна на основі поліакрилонітрила при обробці його антипіренами.

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

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik

#### **Low flammability fibers based on polyacrylonitrile**

Displaying increase oxygen index values fibers based on polyacrylonitrile when treated with a fire retardant.

**Keywords:** fire protection fiber, polyacrylonitrile, complexit NAG, high-complex compounds, molybdenum, antipyrine, phosphonic acid.