

УДК 331.436

*Н.І. Коровникова, канд. хім. наук, доцент НУЦЗУ,
В.В. Олійник, канд. техн. наук, нач. кафедри НУЦЗУ,
Ю.Ю. Рипало, студентка НУЦЗУ,
С.П. Звірков, студент НУЦЗУ*

ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

(представлено д-ром техн. наук Комяк В.М.)

В роботі представлено огляд основних тенденцій розробок антипіренів для волокнистих матеріалів. Проаналізовано основні причини щодо труднощів в отриманні та використанні сповільнювачів горіння волокон.

Ключові слова: антипірени, хімічні волокна, вогнезахист, фосфор-та азотовмісні сповільнювачі горіння

Постановка проблеми. Більшість хімічних волокон і текстильних матеріалів, що випускаються промисловістю, легкозаймисті та горючі. Статистика показує, що причиною зростаючих кількостей пожеж в житлових і громадських будівлях є загоряння текстильних матеріалів [1]. Для зниження їх пожежної небезпеки використовуються антипірени (сповільнювачі горіння) різного складу: неорганічні й органічні речовини [2,3]. Світова потреба в сповільнювачах горіння складає 500 тис. т на рік [3]. Тому зниження займистості і горючості полімерів, створення пожегобезпечних матеріалів є актуальною проблемою, яка потребує постійної уваги та негайного вирішення, а розробка методів отримання вогнезахисних текстильних матеріалів є одним з перспективних напрямків досліджень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вогнезахистом волокнистих матеріалів займаються давно. У цій галузі накопичений великий матеріал [1-3]. Однак кількість ефективних сповільнювачів горіння невелика, що зумовлено рядом причин: складністю процесів, що супроводжують термоокислювальне розкладання волокон; токсичністю застосовуваних антипіренів; їх високою вартістю; відсутністю хімічної взаємодії антипіренів із матрицею та функціональними групами волокна; неможливістю промислового випуску антипіренів внаслідок недостачі сировини і т.д. [4]. Тому крім вже існуючих антипіренів важливим є синтез, дослідження та апробація нових сповільнювачів горіння, що зумовлює необхідність і актуальність продовження досліджень у цій області [3,5]. Зараз запропоновано досить велике коло таких сповільнювачів горіння, які відрізняються як за складом: хлор-, бром-, азот-, фосфор неорганічні, так і за ефективністю вогнезахисної дії [3,5].

Постановка завдання та його вирішення. Вогнезахиснені во-

локна отримують шляхом введення до їх складу з'єднань, що виконують роль антипіренів [3,6-9]. Як правило, ці сполуки мають у своєму складі атоми фосфору, спільно фосфору й азоту, галогенів (хлору чи бром, рідко фтору); їх вартість та ефективність зростають в цій же послідовності. Введення антипіренів здійснюється декількома способами [3]. На стадії синтезу вихідних полімерів до їх складу вводиться певна кількість фосфор-, азот- або галогензаміщених мономерів, рідше застосовується метод щеплення таких мономерів. Інший спосіб - введення до складу прядильного розплаву або розчину при формуванні відповідних антипіренів. Цей шлях найбільш раціональний і широко застосовується на практиці, хоча вимагає використання речовин нерозчинних (при мокрому методі формування волокон) і хімічно не змінюються в умовах високотемпературного формування з розплаву. Ще один спосіб - хімічна модифікація сформованих або готових волокон. Останній - технологічно скрутний, пов'язаний з утворенням додаткових технологічних викидів. Тому вогнезахисна обробка звичайно поєднується з процесами обробки готових полотен, що в ряді випадків технологічно раціонально [3]. Слід, однак, мати на увазі, що введення антипіренів у хімічні волокна може приводити у разі терморозкладання та горіння до утворення досить токсичних сполук [10]. У зв'язку з цим застосування галогенвміщуючих антипіренів особливо для домашнього текстилю в даний час все більш обмежується.

Найбільш безпечними є фосфор і фосфор-азотвміщуючі антипірени, тому вони найбільш широко використовуються у виробництві модифікованих поліефірних, гідратцелюлозної та деяких інших волокон [3,5]. Слід також враховувати, що надання вогнезахисної дії волокнам не підвищує їх термостійкості, і крім того може викликати зниження механічних властивостей [3]. Тому одним з раціональних шляхів отримання вогнезахисних текстильних матеріалів і виробів є виготовлення їх із сумішей звичайних волокон зі спеціальними важкогорючими волокнами [5].

В даний час приділяється велика увага розробці фосфор- та азотовмісних сповільнювачів горіння, які в процесі впливу тепла утворюють карбонізований залишок, що захищає полімер від температурного впливу, від полум'я і має достатньо високу вогнезахисну ефективність [3,9]. Такі сповільнювачі горіння повинні змінювати процес термічного розкладання полімерних матеріалів, краще, якщо вони будуть взаємодіяти з полімерною матрицею, знижувати температуру та швидкість розкладання полімерного матеріалу. Все це призводить до уповільнення процесу термічного розкладання та зниження кількості газоподібних сполук, в тому числі й тих, що окислюються з високою швидкістю з виділенням великої кількості тепла. А це в

свою чергу впливає на зміну в'язкості розплавів у процесі піролізу та посилює процес карбонізації, утворення захисного шару [5]. Тому розробка таких систем і є найбільш ефективним способом і дозволяє отримувати матеріали зі зниженою пожежною небезпекою [3,5].

Вибір того чи іншого методу у кожному конкретному випадку визначається необхідним ступенем вогнезахисту і тим, наскільки міцно зберігаються вогнезахисні властивості після багаторазових водних обробок (прань), рівнем фізико-механічних властивостей отриманих волокон і тканин, а також можливостями технологічного й апаратурного оформлення процесу та техніко-економічними показниками [5].

Основними критеріями вибору речовин і композицій для обробки текстильних матеріалів з метою зниження їх горючості є розчинність у воді або здатність до утворення стійких емульсій або суспензій, нетоксичність, висока ефективність вогнезахисної дії невеликих кількостей їх, введених у волокно. Крім того, вони не повинні змінювати зовнішній вигляд текстильного матеріалу і бути доступними за ціною. З урахуванням зазначених вище екологічних вимог зазначеним критеріям в найбільшій мірі відповідають фосфоровміщуючі сполуки, як органічні, так і неорганічні [11,12].

Для вогнезахисту текстилю в Німеччині [13] використовуються такі склади: FR Cros 330, що представляє собою водну вінілацетатну суспензію з поліфосфатом амонію, і FR Cros 334, що включає модифікований поліфосфат амонію. Вогнезахисний ефект досягається при вмісті 30-40% препарату в матеріалі, але при цьому погіршуються фізико-механічні показники тканин. Для закріплення сповільнювача горіння під час просочення у робоче середовище вводяться сполуки, здатні утворювати в процесі термообробки водонерозчинні полімери. Одночасно може відбуватися формування хімічних зв'язків між макромолекулою целюлози і утвореними полімером, що обумовлює стійкість вогнезахисного ефекту до мокрих обробок. В якості таких сполук зазвичай використовуються мелаїноформальдегідні смоли [3].

У СРСР в промисловому масштабі був реалізований метод поверхневої обробки тканини з застосуванням ортофосфорної кислоти та азотовмісних сполук (діціандіаміда, карбаміду, мелаїну, гуанідину і т.д.) [14]. За цим способом тканину просочують водним розчином фосфорної кислоти і азотовмісного з'єднання, а потім піддають термообробці, в результаті чого утворюються важкорозчинні сіль. При підвищеній температурі може протікати паралельна реакція етерифікації целюлози з орто- або метафосфорною кислотою. Істотним недоліком цього способу обробки є помітне зниження міцності (50-60%) волокон і нестійкість вогнезахисного ефекту до багаторазового прання.

Протягом тривалого часу за кордоном для поверхневої обробки целюлозних тканин застосовувався метод «Proban» [15] з використанням в якості уповільнювача горіння хлориду тетрагідроксиметилфосфонія складу $[(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{P}^+\text{Cl}]$. Обробка тканин за вказаним методом включає стадію окислення фосфору в п'ятивалентну форму водним розчином пероксиду водню. Основним недоліком зазначеного методу є зниження на 30% міцності тканини та підвищення жорсткості матеріалу. Крім того є дані про високу токсичність продуктів горіння целюлозних матеріалів, модифікованих даним препаратом. Під час термолізу тканини при температурах 200-300°C спостерігається виділення фосфіну [3]. При обробці целюлозних тканин за методом «Pyrovatex-CP» вогнезахисні властивості досягаються при вмісті препарату в матеріалі 2,0%. Істотним недоліком вогнезахисених тканин, модифікованих зазначеним складом, є токсичність продуктів піролізу цих матеріалів [10]. Показано [16], що при температурі 300-400 ° C відбувається виділення помітних кількостей метанолу, що виключає можливість застосування вогнезахисених тканин в замкнутих об'єктах.

У рамках робіт щодо створення сповільнювачів горіння для целюлозних матеріалів і тканин із суміші волокон велика кількість досліджень присвячено синтезу амідів і алкіламідів фосфорної і алкілфосфорової кислот. У роботі [17] описано синтез тріаміду фосфорної кислоти і запропоновано використовувати його для додання вогнезахисних властивостей целюлозним матеріалами. Обробка тканин проводиться за режиму, що включає просочення водним розчином сповільнювача горіння і каталізатору, сушіння і термообробку при 150-170°C. При взаємодії тріаміду фосфорної кислоти з гідроксильними групами целюлози в реакцію вступають дві амідні групи, при цьому остання, що залишилася, гідролізується з утворенням амонієвої групи.

В даний час намагаються замінити галогеновмісні антипірени іншими, більш екологічно чистими [3,5]. Основний напрямок досліджень в даній області - це створення галогенонеміщуючих сповільнювачів горіння, оскільки в процесі горіння галогеновміщуючих матеріалів можуть виділятися токсичні сполуки, які можуть призвести до летального результату.

Висновки. Пошуки шляхів, що обмежують горючість полімерів і зменшують виділення диму, токсичних продуктів при горінні, тривають в усьому світі та на це витрачаються значні фінансові та інтелектуальні засоби. У той же час зараз вже однозначно встановлено, що ці елементи, потрапляючи в атмосферу, сприяють руйнуванню озонового шару Землі. Тому одним з головних завдань сучасного пошуку антипіренів є розробка безгалогідних способів зниження горючості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Статистика щодо пожеж в Україні [Електронний ресурс]// Режим доступу <http://fireoberig.com.ua>
2. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов/ Г.Е. Кричевский. - М.: ВЗИТЛП, 2000. - Т. 1. - 436 с.
3. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов // Российский хим. Журнал. – Т. XLVI. – 2002. - №1. – С. 96-103.
4. Щербина Н.А. Эффективность действия замедлителей горения на модифицированные волокна// Н.А. Щербина, Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова// Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: «Композит-2007», Саратов. 2007.- С. 337-339.
5. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности/ К.Е. Перепелкин // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.
6. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести/ А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. - 1996. - №4. - С 16–24.
7. Козинда З.Ю. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами/ З.Ю. Козинда, И.И. Горбачева, Е.Е. Суворова // М.: Легпромбытиздат, 1988, 112 с.
8. Конкин А.А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А.А. Конкин, Г.И. Кудрявцев, А.М. Щетинин //М.: Химия, 1978. - 424 с.
9. Беляева О.А. Влияние состава огнезамедлительных систем на свойства вискозных волокон / О.А. Беляева, Е.В.Бычкова, Л.Г. Панова // Хим. волокна.-2008.-№6.-С.19-21.
10. Коровникова Н.І. Вплив термічної обробки поліакрилонітрильного волокна на склад продуктів перетворення / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2008. – Вып. 24.- С. 75-78.
11. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов // М.: Химия, 1980. - 269 с.
12. Levchik S.V.Polym. Degrad. Stab. / S.V. Levchik, G.F. Levchik., A.I. Balabanovich //1996. - V. 54. - P. 305-309
13. Каталог замедлителей горения. Bolid GMBH. Frankfurt, 1996. -21 с.
14. Киркина Л.И. Огнезащитная отделка текстильных материалов в СССР и за рубежом / Л.И. Киркина , Л.И. Романцова, Т.Т. Баскова // Москва, 1981.- 53 с.
15. Beninate J.V. J. Fire Retardant Chem./ J.V. Beninate, J.P Morean // 1979. - № 6, P. 193-205.

16. Hofmann P., Raschdant F. Textilveredlung, 1970, Bd. 6, S. 486-497.

17. Сибрикова Р.Д., Изв. высш. учеб. заведений/ Р.Д. Сибрикова, Т.Ю. Захарова //Технология текстильной пром-сти, 1978.-№ 1.-С. 80-83.

nuczu.edu.ua

Коровникова Н.И., Олейник В.В., Рыпало Ю.Ю., Зверьков С.П.

Снижение горючести волокнистых материалов

В работе представлен обзор основных тенденций разработок антипиренов для волокнистых материалов. Проанализированы основные причины трудностей, возникающих при получении и использовании замедлителей горения волокон.

Ключевые слова: антипирены, химические волокна, огнезащита, фосфор- и азотосодержащие замедлители горения.

Korovnikova N.I., Oliynik, VV, Ripalo Y.Y., Zvirkov S.P.

Flammability reduction of fibrous materials

The paper provides an overview of major trends for the development of flame retardant fibrous material. The main reasons for the difficulties in obtaining and using flame retardants fibers analyzed.

Key words: flame retardants, chemical fibers, fire protection, phosphorus and nitrogen- retardants.