

УДК 331.436

Н.И. Коровникова, канд. хим. наук, доцент НУГЗ Украины
А.М. Дубына, канд. хим. наук, доцент Харьковского национального аграрного университета им. В. В. Докучаева
В.В. Олейник, канд. техн. наук, зам. нач. кафедры НУЦЗ Украины

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено доктором наук)

В работе рассмотрены и проанализированы современные научные исследования методов снижения горючести волокнистых материалов. Установлены особенности и общие закономерности применения эффективной огнезащиты волокнистых материалов.

Ключевые слова: огнезащита химических волокон, антипирены, кислородный индекс

Постановка проблемы. Химические волокна и материалы из них играют важную роль в повседневной жизни. Их основные недостатки связаны с их структурой, так как они, в основном, состоят из органических полимеров, которые являются легковоспламеняющимися [1]. Горение полимерных материалов, являющееся доминирующим процессом подавляющего большинства современных пожаров, представляет собой сложное явление. Многокомпонентность, различный состав химических волокон, а также их использование в сочетании с другими материалами, определяют специфику возникновения, развития и последствий пожаров с участием такого рода полимеров. Свойства, проявляемые при горении и тлении волокон, препятствуют эвакуации людей и ликвидации возгорания на начальной стадии пожара [2].

Обработка текстильных материалов огнезащитными составами [3-5] позволяет локализовать очаг возможного загорания, замедлить распространение пламени и предотвратить повторное тление. В этом контексте соединения на основе фосфора играют ключевую роль и могут привести, возможно, в сочетании с кремний- или азотсодержащими структурами, к разработке новых эффективных антипиренов для волокон и тканей. Исследования в этом направлении связаны не только с разработкой способов получения материалов с пониженной горючестью, но и с разработкой и усовершенствованием методик их испытаний и оценки [6, 7].

В мире антипиренов для химических волокон все еще происходят некоторые изменения, которые направлены на повышение их эффективности, замену токсичных химических продуктов аналогами, которые не оказывают серьезного токсического воздействия на окружающую среду и, следовательно, более устойчивы [8].

Таким образом, снижение горючести химических волокон различной природы является актуальной проблемой, обусловленной их легкой воспламеняемостью, высокой скоростью распространения пламени с выделением токсичных ядовитых газов и дыма. Широкий круг исследований учеными различных стран в направлении применения эффективной огнезащитной модификации синтетических волокон свидетельствует о недостаточности данных о влиянии антипиренов на структуру и свойства волокнистых материалов и является актуальной проблемой [4-8].

Анализ последних исследований и публикаций. Исследования, направленные на повышение огнестойкости химических волокон, проводятся во всех странах мира. В решении этих вопросов достигнуты реальные успехи, однако прогресс не стоит на месте [6, 7, 9]. Для огнезащиты 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 [1, 9, 10], при этом повышается коксообразование полимера. При исследованиях, связанных с экспериментами по снижению горючести волокнистых материалов, важным является вопросы сохранения их физико-механических свойств [6, 7, 8].

В последнее время появились новые инновационные технологии и антипирены, способные образовывать наноструктуру химического волокна. Это обуславливает актуальность исследований, направленных на повышение эффективности модификации и изучение влияния замедлителей горения на структуру волокнистых материалов [8, 10].

Постановка задачи и ее решение. В работе представлен обзорный материал последних достижения исследования антипиренов на основе фосфора и других химических соединений, недавно разработанными в лабораторных условиях, проблем и некоторых перспектив их возможного использования в более широком масштабе. Для снижения пожарной опасности текстильных материалов используются замедлители горения различного состава - неорганические и органические вещества, среди них преобладают галоген- и фосфорсодержащие соединения. Мировая потребность в замедлителях горения составляет 500 тыс. тонн в год [10].

В обзоре [11] обобщено современное состояние различных коммерчески доступных антипиренов для текстильных материалов, которые были классифицированы по определенным периодам. Так, 1950–1980 годы относят к «золотому периоду» исследования антипиренов, включающему появление первых патентов на основе фосфорорганических соединений для целлюлозных тканей. В этот период также были разработаны синтетические волокна, несущие ароматические структуры. В 1980 - 1990 годах были достигнуты очень ограниченные успехи в исследованиях антипиренов. Были разработаны огнеупорные добавки, содержащие уголь, продукты на основе фосфора. После 2000 года и далее среди инертных антипиренов ведущее место принадлежит неорганическим веществам - оксидам, гидроксидам и солям металлов, производным кислот фосфора и галогенсодержащим соединениям [8, 11]. Неорганические антипирены более доступны и дешевле по сравнению с органическими, многие из них нелетучи и образуют при разложении малотоксичные газы [3, 11].

Еще одной целью было изучение возможности замены производных брома другими менее токсичными и эффективными продуктами. Кроме того, в течение этого периода нанотехнологии продемонстрировали выдающийся потенциал для придания огнезащитных свойств волокнам и тканям, благодаря использованию наночастиц, имеющих различные пропорции. В частности, успешно обсуждался метод придания огнезащитных свойств с использованием предварительно сформированных суспензий наночастиц, с использованием генерации единичных наночастиц или сборок наночастиц - гибридных органических и неорганических структур [6, 9].

Недостатки использования антипиренов стимулировали научное сообщество к проектированию и разработке соединений на основе фосфора, которые кажутся менее токсичными и могут представлять собой подходящую альтернативу их аналогам на основе галогенов. Хотя не является общим случаем, что все соединения фосфора нетоксичны, разработка новых антипиренов на основе соединений фосфора показала, что они имеют более низкие профили токсичности, по сравнению с аналогами на основе галогенов [11]. В целом, разработка любого нового антипирена должна включать в себя полную оценку его характеристик в отношении материала, а также его токсичности.

В этом контексте некоторые новые продукты были разработаны авторами [8] и в настоящее время коммерчески доступны. Так, антипирен Trevira CS®, в основе которого лежит использование фосфорсодержащего сомономера в форме пропионилметилфосфината, использовался для придания огнестойких свойств полиэфирным волокнам и тканям [8, 11]. Что касается хлопка и богатых целлюлозой субстратов, то в настоящее время основное внимание уделяется либо

синтезу эффективных негалогенированных добавок для покрытий и тканей с покрытием, либо использованию солей гидроксиметилфосфония (Proban®) или производных N-метилолфосфопропионида (Pyrovatex®) [8].

Особенно важными являются вопросы огнезащиты волокнистых материалов, в результате которой текстильные хлопчатобумажные и хлопколавановые ткани приобретают новые свойства. Так, авторы [6] разработали способ огнезащиты, в результате которой текстильные хлопчатобумажные и хлопколавановые ткани приобретают новые качества – устойчивость к воздействию высоких температур и пламени при сохранении физико-механических свойств. Учитывая, что модифицированные в оптимальных условиях ткани характеризуются высоким показателем кислородного индекса, устойчивым к многократным стиркам, то можно предположить, что в этих условиях имеет место химическое взаимодействие замедлителя горения с целлюлозой и сшивающим агентом, что подтверждается данными инфракрасной спектроскопии.

Авторы [7] установили высокую эффективность огнезащитной модификации полиакрилонитрильного волокна способом инклюдации. Кислородный индекс образцов из ПАН волокна возрастает на 8,5–10 % об и после многократных стирок остается высоким 27–28 % об., что позволяет отнести эти материалы к категории трудновоспламеняемых. При этом прочность и удлинение огнезащищенных ПАН волокон способом плюсования и инклюдации снижается лишь на 3–6,5 %. Доказано влияние замедлителя горения фогинола-2 на термические превращения, приводящие к усилению процессов циклизации и дегидрирования, и, как следствие карбонизации огнезащищенных ПАН волокон, что способствует снижению его горючести.

В последнее время для достижения эффекта огнестойкости химических волокон, наряду с уже известными [4, 5, 13, 14], применяются и другие. Так, авторы [15] путем селективного термопосредованного окисления и ионного обмена получили образец, который был охарактеризован с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и спектроскопии твердофазного С-ядерного магнитного резонанса. Термическая стабильность и эффективность сгорания исследованы с помощью термогравиметрического анализа, микромасштабной калориметрии сгорания и предельного кислородного индекса. Результаты показали, что термическая стабильность была меньше, чем у целлюлозы из первичного материала, но пик скорости тепловыделения и общего тепловыделения всех образцов были значительно снижены. Кроме того, значения кислородного индекса всех полученных образцов волокон были намного выше 25%. Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что модифицирован-

ная целлюлоза с карбоксильными группами и ионами металлов путем селективного окисления и ионного обмена имеет эффективную огнестойкость.

Также изменяются методы и технологии получения волокнистых материалов. Так, авторы [16] применили золь-гель технологию для материалов, в том числе наноматериалов, включающую получение золя с последующим переводом его в гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы с технологией послойной сборки для придания огнестойкости на ткани полиакрилонитрила. Силикагель был синтезирован с помощью золь-гель процесса и действовал как катионный раствор, а фитиновая кислота использовалась в качестве анионной среды. Обработанная огнезащитным составом ткань полиакрилонитрила имеет превосходную огнестойкость благодаря покрытию десятислойным покрытием. Полученную новыми способами обработки структуру волокна авторы исследуют с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. Термостабильность и огнестойкость оценивали с помощью термогравиметрического анализа, конической калориметрии и предельного кислородного индекса. Значение кислородного индекса образцов волокон с покрытием достигало 33,2 об.%, а остаток полукокса при 800° С увеличивался до 57 мас. %. Испытания с использованием конической калориметрии показали, что по сравнению с контрольными образцами волокон и тканью, пик скорости тепловыделения и общего тепловыделения снизился на 66% и 73% соответственно. Эти результаты свидетельствуют о том, что золь-гель метод в сочетании с методикой послойной сборки может придать волокнам полиакрилонитрила удовлетворительные огнестойкие свойства, демонстрируя эффективную стратегию огнестойкости полиакрилонитрилового волокна.

Золь-гель технология для снижения горючести также была использована для полиэфирных волокон модификацией путем покрытия ее альгинатом / нано-кальциевым боратом кальция, что позволило добиться исключительной огнестойкости и термостойкости для различных применений в текстильной промышленности [9].

В работе [17] исследован синергический эффект между α -цирконийфосфатом (α -ZrP) и сульфаматом аммония для улучшения огнезащитных свойств полиамида 6 (PA6) с использованием прибора для измерения индекса кислорода, конического калориметра, термогравиметрического анализатора, универсальной испытательной машины Instron и сканирующей электронной микроскопией. Тройные гибридные материалы PA6 / AS / α -ZrP с различным содержанием α -

ZrP и AS были изготовлены методом смешивания в расплаве. Результат воспламеняемости образцов показал, что предельный кислородный индекс и рейтинг лабораторий Underwriters Laboratories-94 (UL-94) PA6 / AS / α -ZrP были значительно больше при координирующей функции α -ZrP и AS.

Выводы. Выбор того или иного метода в каждом конкретном случае определяется требуемой степенью огнезащиты, уровнем достижения физико-механических свойств получаемых волокон и тканей, а также возможностями технологического и аппаратурного оформления процесса, г технико-экономическими показателями. Любой новый огнестойкий продукт должен обладать, помимо высокой эффективности, стойкостью к стирке. Таким образом, дальнейшие исследования также должны учитывать разработку новых стратегий, способных преодолеть эту сложную проблему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубкова Н.С., Антонов Ю.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем // Рос. хим. журн., 2002. Т. XLVI. №1. С. 96–103.
2. Баратов А.Н., Константинова Н.И., Молчадский И.С. Пожарная опасность текстильных материалов. М.: Стройиздат, 2006. 256 с.
3. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 269 с.
4. Коровникова Н.І., Олійник В.В., Гонар С.Ю. Вплив модифікації волокна на його горючість // Проблеми пожежної безпеки. – Харьков: НУГЗУ, 2013. Вып. 34. С. 107–110.
5. Коровникова Н.І., В.В. Олійник Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози // Проблеми пожежної безпеки. Харьков: НУГЗУ, 2014. Вып. 3. С. 122–125.
6. Бешапошникова В. И., Микрюкова О. Н. Огнезащитная модификация фогинолом-2 полиакрилонитрильных волокнистых материалов // Материалы и технологии, 2018, №1 (1). С. 37–42.
7. Бешапошникова В.И., Лебедева Т.С., Загоруйко М.В. Исследование влияния огнезащитной модификации на структуру и свойства смесовых тканей // Материалы и технологии, 2019, №1 (3). С. 26–30.
8. Khalifah A. Salmeia, Sabyasachi Gaan, Giulio Malucelli. Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus Chemistry // Polymers (Basel). 2016. 25. 8(9).
9. Рева О. В., Богданова В. В. Влияние химического состава азот- и фосфорсодержащих антипиренов на термические превращения огнезащищенного полиолефинового полимера // Пожарная и аварийная безопасность: материалы IX Международной научно-практической

конференции, Иваново, 20–21 ноября 2014 г. Иваново: Ивановский институт ГПС МЧС России, 2014. С. 261–264.

10. Сабирзянова Р. Н., Красина И. В. Современные тенденции в производстве огнестойких текстильных материалов // Вестник Казанского технологического университета: Химия, 2013. С. 75–79.

11. Horrocks A.R. Flame retardant challenges for textiles and fibers: New chemistry versus innovatory solutions // Polym. Degrad. Stab., 2011. 96. P. 377–392.

12. Коровникова Н.И., Олейник В.В. Пути придания огнезащитности волокнам на основе целлюлозы // Проблемы пожарной безопасности. Харьков: НУГЗУ, 2015. Вып. 37. С. 116–119.

13. Коровникова Н.И., Олейник В.В. Пути придания огнезащитности волокнам на основе целлюлозы // Проблемы пожарной безопасности: Харьков: НУГЗУ, 2015. Вып. 37. С. 116–119.

14. Коровникова Н.И., Олейник В.В. Снижение пожарной опасности волокон на основе целлюлозы и полиакрилонитрила // Проблемы пожарной безопасности. Харьков: НУГЗУ, 2016. Вып. 40. С. 108–111.

15. Cunzhen Geng, Zhihui Zhao, Zhixin Xue Preparation of Ion-Exchanged Tempo-Oxidized Celluloses as Flame Retardant Products // Molecules, 2019. 24(10). P. 1947–1957.

16. Yuanlin Ren, Tongguo Huo, Yiwen Qin, Xiaohui Liu Preparation of Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric Based on Sol-Gel and Layer-by-Layer Assembly // Materials (Basel), 2018. 11(4). P. 483.

17. Hengxue Xiang, Lili Li Wei, Chen Senlong, Yu Bin Sun Flame retardancy of polyamide 6 hybrid fibers: Combined effects of α -zirconium phosphate and ammonium sulfamate Progress in Natural Science // Materials International, 2017. 27(3). P. 369–373.

Н.І. Коровникова, А.М. Дубина, В.В. Олійник

Сучасні методи зниження горючості волокнистих матеріалів

В роботі розглянуто та проаналізовано сучасні наукові дослідження методів зниження горючості волокнистих матеріалів. Встановлено особливості та загальні закономірності застосування ефективного вогнезахисту волокнистих матеріалів.

Ключові слова: вогнезахист хімічних волокон, антипірени, кисневий індекс.

N. Korovnikova, O. Dubyna, V. Oliynik

Modern methods for decreasing the combustibility of fibrous materials

The paper reviews and analyzes modern scientific research on methods to reduce the combustibility of fibrous materials. The features and general patterns of the use of effective fire protection of fibrous materials are established.

Keywords: fire protection of chemical fibers, flame retardants, oxygen index