

УДК 661: 677.076

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО АНТИПИРЕНА НА ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА И ПОКАЗАТЕЛИ ГОРЮЧЕСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ

О.Н. Микрюкова, асп, 3 курс; И.О. Звягинцева, маг. 2 курс;

Л.Д. Серова, маг. 2 курс; Т.В. Мерзликина, маг.2 курс;

В.И. Бешапошникова, д.т.н., проф.

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)

г. Москва

Полимерные волокнистые материалы легко воспламеняются и являются причиной пожаров, поэтому снижение их горючести является актуальной проблемой. Горение волокнообразующих полимеров представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий в себя как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе, превращения и окисления газовых продуктов, так и физические процессы интенсивной тепло- и массопередачи. Для подавления горения волокнообразующих полимеров необходимо создать условия, способствующие разрыву цикла процесса горения в конденсированной и газовой фазах. С этой задачей успешно справляются замедлители горения, введение которых в волокнообразующий полимер является наиболее эффективным способом снижения горючести для большинства полимерных материалов [1-6].

Однако, несмотря на большое число проводимых научных исследований, проблема снижения горючести, дымообразования и токсичности продуктов горения и пиролиза волокнообразующих полимеров полностью не решена. Поэтому снижение горючести полимерных волокнистых материалов является актуальной проблемой.

Для решения данной проблемы в работе использовали фосфоразотсодержащий замедлитель горения афламмит КWB (диалкилфосфопропиониламид-N-метил) (Германия). В качестве текстильного материала выбрана суровая хлопчатобумажная ткань арт. С26-ЮД, поверхностной плотности 347 г/м², которая предварительно подверглась кипячению с целью удаления шлихты и улучшения смачиваемости. Приготовление модифицирующего раствора афламмита КWB осуществляли разбавление дистиллированной водой до требуемой концентрации замедлителя горения в пропиточном растворе. В качестве катализатора использовали – 70-75% фосфорную кислоту, сшивающий агент – Квекодур DM 70 (на основе меламиноформальдегидной смолы, который включает конденсацию карбамида и формальдегида в соотношении 1:(1,6-1,8) при pH 8,3). После модификации избыток антипирена и удаление остатков фосфорной кислоты осуществляли промывкой ткани в холодной воде с мягчителем, и последующей окончательной сушкой.

Показатели горючести и физико-механические свойства определяли по стандартным методикам. Модификацию целлюлозной ткани арт. С26-ЮД осуществляли по оптимальным параметрам, ранее установленным с помощью полного многофакторного эксперимента [7-10].

Результаты исследований показали, что при установленных оптимальных параметрах процесса модификации: концентрации Афламмита КWB в растворе - 20%; температуре раствора - 95 ± 2 °С, продолжительности обработки - 340 ± 5 сек, кислородный индекс хлопчатобумажной ткани арт. С26-ЮД возрастает с 18 до 34-36% (табл. 1).

Таблица 1

Показатели горючести хлопковой (Хл) ткани обработанной антипиреном афламмит КWB

№ образца	Состав тканей: %	Поверхностная плотность, г/м ²	Время, с., остаточного		Кислородный индекс, %об.		Длина обугленного участка, мм	
			тления	горения	до стирки	после	до стирки	после
1	Ткань арт. С26-ЮД исходная (100Хл)	347	70	51	18,0	18,0	173,0	178,0
2	Ткань С26-ЮД, (Хл, 26КWB)	416	0	0	36,1	34,4	2,0	2,1

По данным оптической микроскопии замедлитель горения равномерно распределяется в структуре волокна (рис. 1), что обеспечит однородность структуры и качества текстильного полотна.

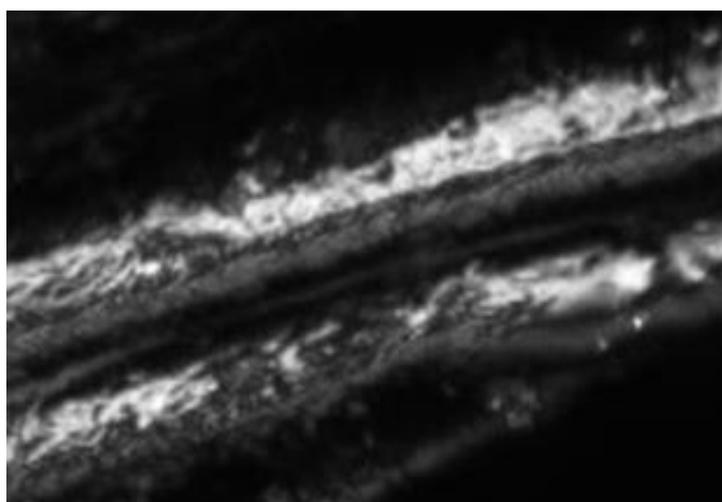


Рис.1. Данные оптической микроскопии модифицированной хлопчатобумажной ткани афламмитом КWB (увеличение 2128)

Исследование взаимодействия замедлителя горения с целлюлозой ткани, осуществляли методом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре «Specord – 75 IR» и Фурье-спектрометре «Infraium FT-801» в области волновых

чисел 400-4000 см^{-1} . В ИК спектрах образца (рис. 2), модифицированного афламмитом КWB, значительно уменьшается интенсивность и площадь полос в области 3525 см^{-1} , соответствующей колебаниям валентных связей ОН групп целлюлозы (кр. 2 и 3), что может быть обусловлено взаимодействием афламмита КWB замещением гидроксильной группы целлюлозы. Кроме того, в структуре модифицированной ткани (кр. 3) присутствуют полосы в области 1490 и 822 см^{-1} , характерные для афламмита КWB, свидетельствующие о присутствии фосфора в молекуле модифицированной целлюлозы и сохраняющиеся после стирки (кр. 4). Это позволяет сделать вывод о химическом взаимодействии афламмита КWB и целлюлозы по схеме:

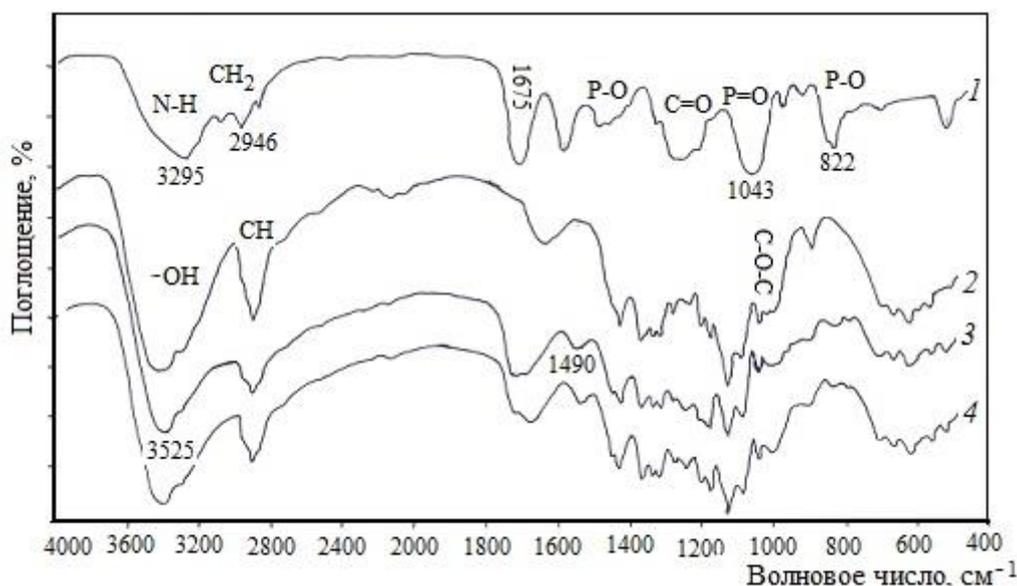
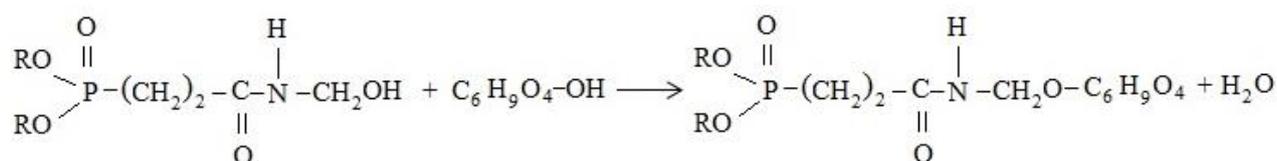


Рисунок 2 - ИК-спектры: 1 – афламмит КWB, 2 – исходная ХБ ткань; 3 – модифицированная ХБ ткань (обработка 20%-ным р-ром афламмита КWB; термообработка при 150 °С, 5 мин.), до стирки; 4 – образец №3 после стирки

Исследование механизма действия афламмита КWB на процесс пиролиза огнезащищенной целлюлозной ткани осуществляли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе TGA Q500 фирмы Intertec Corp. в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10°С /мин по ГОСТ 53293-2009.

При пиролизе модифицированной целлюлозы ткани арт. С26-ЮД снижается температура начала основной стадии деструкции на 145°С и протекает в области 200-350°С. Процесс разложения протекает с меньшей (на 33-35%) скоростью (табл. 2) и значительно меньшими потерями массы, которые на данной стадии пиролиза не превышают 35%, что свидетельствует о влиянии

афламмита КWB на процесс разложения целлюлозы, которое способствует усилению процессов структурирования и карбонизации. Как известно [1-6], образование полимолекулярной пленки фосфорной кислоты и карбонизованного слоя являются преградой на пути диффузии горючих составляющих разложения полимера волокна в зону пламени и окислителей в зону разложения полимера, тем самым подавляя процесс горения.

Таблица 2

Данные ТГА процесса пиролиза огнезащищенной афламмитом КWB
целлюлозной ткани арт. С26-ЮД

Концентрация антипирена		Температура деструкции, °С, $\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$	Потери массы от деструкции, %, $\frac{\Delta m_{max} - \Delta m_{min}}{V_{max}}$, МГ/МИН	Потери массы, %, при температуре, °С									
в растворе, %	в ткани, %			200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
100	0	$\frac{168-430}{271, 365}$	$\frac{38}{2,91}$	25	40	58	63	65	77	84	84	84	
0	0	$\frac{345-375}{364}$	$\frac{70}{9.8}$	3.9	7.0	85.0	100	100	100	100	100	100	
10.0	19.5	$\frac{250-330}{294}$	$\frac{37}{6.2}$	5	42	52	65	80	87	92	94	94	
20.0	27.0	$\frac{240-330}{270}$	$\frac{35}{6.4}$	8	40	46	49	58	65	75	85	87	
30.0	29.8	$\frac{230-350}{294}$	$\frac{35}{6.09}$	7.5	30	48	54	64	73	82.5	87.3	87.3	
20.0+ 10% DM 70	28.5	$\frac{290-350}{326}$	$\frac{36}{7.3}$	5	12	48	57.5	69	83.5	90	95	95	

Примечания: DM 70 – сшивающий агент на основе меламиноформальдегидной смолы; T_n и T_k – температура начала и окончания основной стадии деструкции, соответственно; T_{max} – максимальная температура при которой наблюдается максимальная скорость $V_{max} = (\Delta m_{max} - \Delta m_{min}) \cdot m_n : t$, где Δm_{max} – максимальные потери массы, %; Δm_{min} – минимальные потери массы, %; m_n – 1% от массы навески, мг; t – время нагрева образца на 100°С при скорости нагрева 10°С/мин, мин.

Модификация способствует увеличению выхода коксового остатка: при 500°С потеря массы исходной ХБ ткани арт. С26-ЮД составила 100 %, в то время как модифицированной 49-65 %.

При этом отмечено, что меньшими потерями массы характеризуется образец Х/б ткани модифицированный 20%-ным раствором афламмита КWB. Обработка пропитанной замедлителем горения ткани раствором сшивающего агента – квекадура DM 70, незначительно снижает образование кокса, так как он сам является горючим веществом.

Таким образом, установлено влияние модификации на структуру и процесс пиролиза огнезащитных целлюлозных материалов. Процесс разложения тканей протекает с меньшей скоростью и меньшими потерями массы (на 33-35%), по сравнению с исходным образцом. Все это свидетельствует об ингибирующем влиянии модификации на процесс пиролиза, которое способствует усилению процессов структурирования и карбонизации и повышению огнестойкости материалов.

Список литературы:

1. *Асеева, Р. М.* Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. - М.: Наука, 1981. - 279 с.
2. *Перепелкин, К. Е.* Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2005. – №2. – С. 37-51.
3. *Бесшапошникова, В. И.* Огнезащитная модификация синтетических материалов под воздействием лазерного излучения / В. И. Бесшапошникова, С. Е. Артеменко, Л. Г. Панова, Т. В. Куликова, В. А. Штейнле, М. В. Загоруйко // Химические волокна, 2008. - № 1. - С. 48-51.
4. *Бычкова, Е. В.* Огнезащитные вискозные волокнистые материалы / Е. В. Бычкова, Л. Г. Панова // Химические волокна. 2016. №3. – С. 41-48.
5. *Бесшапошникова, В. И.* Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокон // Изв. ВУЗов Химия и химическая технология. - 2005. - Т. 48 №2. - С. 67-70.
6. *Заиков, Г. Е.* Горение деструкция и стабилизация полимеров. – М.: НОТ, 2008. – 421 с.
7. *Besshaposhnikova, V. I.* Features of fire-protection of textiles through the action of laser radiation // Fibre Chemistry, Vol. 44, №6, March, 2013, pp. 347-351.
8. *Бесшапошникова, В. И.* Влияние афламита КWB на процесс пиролиза и свойства целлюлозных тканей / В. И. Бесшапошникова, О. Н. Микрюкова, Л. С. Гальбрайт // Химические волокна, 2017, №4. - С. 19-22.
9. *Бесшапошникова, В. И.* Огнезащита смесовых тканей системой фосфорсодержащих замедлителей горения / В. И. Бесшапошникова, О. Н. Микрюкова, М. В. Загоруйко, В. А. Штейнле // Журнал Вестник технологического университета, 2017, Т. 20, №22. – С. 69-73.
10. *Бесшапошникова, В. И.* Планирование и организация эксперимента в легкой промышленности: учебное пособие/ В.И. Бесшапошникова. - М. : ИН-ФРА-М, 2016. – 226 с.