

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

ПУТИ ПРИДАНИЯ ОГНЕЗАЩИЩЕННОСТИ ВОЛОКНАМ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

Установлено возрастание огнезащитных свойств волокнистых материалов целлюлозы и ее производных путем обработки их фосфонозой кислотой.

Ключевые слова: фосфоновая кислота, целлюлоза, комплексит ЦГ, высокомолекулярные комплексные соединения, молибден, огнезащита волокна.

Постановка проблемы. В настоящее время проблема придания огнезащитных свойств волокнистым и текстильным материалам по-прежнему является актуальной. Это связано с тем, что эти объекты легко воспламеняются во время пожаров, выделяют большое количество дыма и газов, являясь экологически опасными. К ним относятся, в том числе, природные и синтетические волокна. Придание огнезащитных свойств волокнам на основе целлюлозы осуществляют обработкой последних антипиренами или антипиреирующими смесями, представляющими собой производные фосфора, азота, а также неорганические соединения различного химического состава [1]. Среди них к наиболее экологически безопасным относят безгалогенные азотосодержащие производные алкилфосфоновых кислот. Они участвуют в комплексе процессов, протекающих в волокне под действием пламени, способствуя образованию карбонизованного остатка, являясь ингибиторами горения в газовой фазе, и уменьшают выделение ядовитых летучих веществ.

Анализ последних исследований и публикаций. В области огнезащиты материалов на основе целлюлозы накоплен большой материал [2-4]. При этом количество эффективных замедлителей горения невелико, что обусловлено сложностью процессов, сопровождающих термоокислительное разложение целлюлозы, токсичностью применяемых антипиренов, недостаточной изученностью химического взаимодействия с антипирена с защищаемым волокном. Поэтому дальнейшие исследования и апробация новых веществ для огнезащиты целлюлозных волокон необходимы и актуальны.

Постановка задачи и ее решение. Данная работа посвящена продолжению начатых исследований, связанных с поиском огнезащитных модификаторов природных волокнистых материалов на основе целлюлозы (ЦЛ) [3,4]. Объектом исследования выбрана ЦЛ, привитой

сополимер ЦЛ и полиакрилонитрила (ЦПАН), сополимер ЦПАН с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима (ЦГ) и его высокомолекулярные комплексы (ВМКС) с молибденом (VI) (ВМКС ЦГ-Мо). Природа реакционных центров и характеристики перечисленных объектов приведены в табл.1. Здесь же приведены показатели огнезащитности (горючести) – кислородный индекс, (КИ, %) [5] до и после обработки образцов фосфоновой кислотой.

Табл. 1. Физико-химические и огнезащитные характеристики полимерных волокон

№	Волокно	Реакционные группы	Сорбционные характеристики, a_m , ммоль/г	Кислородный индекс, КИ, %		
				до обработки	после обработки	
I	ЦЛ	Первичные, вторичные, третичные -ОН	0,4-0,6	17,7	19,2	
				17,9	18,8	
				17,6	19,0	
II	ЦПАН	-ОН -C≡N	0,6-0,9	17,3	22,8	
				17,3	23,0	
				17,4	22,9	
III	ЦГ	$\begin{array}{l} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (А)	1,9-2,7	17,4	24,5	
				17,5	25,0	
				17,4	24,7	
		$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{NHOH} \end{array}$ (Г)	2,4-2,6			
IV	ВМКС ЦГ-Мо	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \Gamma - \text{Mo} - \Gamma \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	2,9-3,1	25,6	28,7	
				25,9	29,0	
				26,0	28,8	

Примечание: Г – гидроксамовые группы; А – амидоксимные группы, a_m - содержание групп в 1 г волокна.

Из табл. 1 следует, что все испытываемые образцы волокон содержат достаточно разнообразный по свойствам ассортимент реакционных центров, отличающихся содержанием и природой групп. В принципе они все относятся к полиэлектролитам [6]. ВМКС ЦГ-Мо(VI) имеет в матрице волокна свободные группы А (не участвующие в комплексообразовании с молибденил-ионом MoO_2^{2+}) и остаточное количество групп Г, не вступивших во взаимодействие с Мо (VI) в кислой среде. Поэтому сорбционная способность этого образца несколько больше, чем по Г группе волокна ЦГ.

Обработку волокон проводили в статических условиях

фосфоновой кислотой концентрации 0,2 моль/л. Кислота

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

является двухосновной кислотой средней силы с константой диссоциации $K_1=5,1 \cdot 10^{-2}$, $K_2=1,8 \cdot 10^{-7}$ [7].

Как видно из табл. 1, значения кислородного индекса образцов I-III невелики, примерно одинаковы, но ниже, чем у комплекса ВМКС ЦГ-Мо(VI). По-видимому, это связано с механизмом термодеструкции указанных объектов. Согласно [8], горение волокон I-III сопровождается разрывом глюкозидных связей ЦЛ, образованием сопряженных систем $-\text{C}=\text{C}-$, циклизацией $-\text{C}\equiv\text{N}$, А и Г групп (ЦПАН, ЦГ) в матрице полимеров с выделением продуктов горения HCN, NH_3 , CO_2 и др. Относительно ВМКС ЦГ-Мо(VI) большее значение КИ можно объяснить влиянием центрального координационно-связанного в комплекс иона MoO_2^{2+} . Как известно [9], соли молибдена используются как антипирены. По [8] термодеструкция ВМКС ЦГ-Мо(VI) на воздухе происходит при температуре более 500°C . В этом случае огнезащищенность ВМКС может возрастать за счет образования оксидов молибдена (MoO_3) [10].

Обработка волокон антипиреном (фосфоновой кислотой) приводит к возрастанию значений КИ (табл.1). У ЦЛ в процессе взаимодействия с кислотой образуются сложные эфиры, которые по [11] повышают огнезащищенность объекта. Аналогичная закономерность у ЦПАН может быть обусловлена образованием амидов фосфоновой кислоты с продуктами горения волокна [9]. Наличие протонированных форм амидоксимов в ЦГ (табл.1) позволяет предположить вероятность образования в кислой среде

полиэлектролитных комплексов типа

$$-\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{NH}_3^+ \dots \text{OH}(\text{PO}_2) \end{array} \quad \text{с}$$

диссоциированной формой фосфоновой кислоты $\text{HPO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HPO}_2(\text{OH})^- + \text{H}^+$, либо амидофосфонатов с продуктами горения полимера (как у ЦПАН).

В случае ВМКС ЦГ-ЦГ-Мо(VI) рост значений КИ может быть связан с влиянием двух факторов: 1) наличием низкозакомплексованных протонированных в кислой среде А групп в ЦГ, способствующих образованию полиэлектролитных комплексов либо амидофосфонатов [9]; 2) образованием комплексных соединений MoO_2^{2+} с фосфоновой кислотой либо образованием оксидов молибдена [10].

Выводы. Таким образом, фосфоновая кислота и ее производные повышают огнезащищенность волокнистых материалов на основе целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Рос. хим. журн. – 2002. Т. XLVI. №1. – С. 31-48.
2. 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.
3. 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.
4. Коровникова Н.І. Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2014. – Вып. 3. – С. 122-125.
5. ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.
6. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Г. Моравец. – М.: Мир, 1967. – 398 с.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1994. – 632 с.
8. Дубына А.М. Исследование реакций комплексообразования ионов редких металлов с привитым сополимером целлюлозы, содержащим группы гидроксамовой кислоты и амидоксима: Дис.... канд. хим. наук. Харьков: Харьк. гос. ун-т, 1978.
9. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 269 с.
10. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев. – Издательство Академии наук, 1972. – 305 с.
11. Head F. Ion-exchange Properties of Cellulose Posphate / A. Head, N. Rember, R. Miller// J. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, № 12. – P. 3418-3425.

Н.І. Коровникова, В.В. Олійник

Шляхи надання вогнезахисту волокнам на основі целюлози

Встановлено зростання вогнезахисних властивостей волокнистих матеріалів целюлози та її похідних шляхом обробки їх фосфоновою кислотою.

Ключові слова: фосфонова кислота, целюлоза, комплекс ЦГ, високомолекулярні комплексні сполуки, молибден, вогнезахист волокна.

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik

Ways to give Fire resistant cellulose-based fibers

The paper found increasing flame retardant properties of the fibrous materials of cellulose and its derivatives by treatment with a phosphonic acid.

Keywords: phosphonic acid, cellulose, a complex of CG, macromolecular complexes, molybdenum, fire protection fiber.