

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

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА

(представлено д.т.н. Киреевым А.А.)

Исследовано снижение пожарной опасности образцов модифицированного целлюлозного волокна при обработке их антипиреном. Установлено незначительное снижение механических свойств образцов целлюлозного волокна со сниженной горючестью.

Ключевые слова: комплексит ЦГ, антипирен, снижение горючести, механические свойства.

Постановка проблемы. Анализ статистики пожаров Международной ассоциации пожарных и спасательных служб International Association of Fire and Rescue Services [1] свидетельствует о постоянном росте числа пожаров в большинстве стран мира за последние десятилетия. Одновременно увеличиваются экономические потери от них, растет количество жертв. В проанализированных странах [1] ежегодно регистрируется 3,1–4,5 млн. пожаров при которых погибают 24–64 тыс. человек; всего за 20 лет в этих странах жертвами 80 млн. пожаров стали почти 1 млн. человек [2].

Возгорание текстильных материалов является причиной огромного количества пожаров в жилых зданиях [3], поскольку в повседневной жизни текстиль окружает человека гораздо больше, чем древесина, металл и прочие материалы. При этом в связи с применением новых волокнистых материалов за последние годы изменилась среда пожара: возросли скорость газо- и дымовыделения, плотность дыма. В результате горения таких материалов могут выделяться газообразные соединения, неблагоприятно воздействующее на озоновый слой атмосферы [4].

Обработка антипиренами волокнистых материалов обеспечивает снижение пожарной опасности волокон, нитей, материалов. Задача снижения горючести текстильных волокнистых материалов состоит в защите жизни и имущества человека. Системный подход к данному вопросу давно присутствует в США и в европейских странах [1]. Поэтому проблема разработки методов снижения горючести волокнистых материалов и дальнейшее исследование их свойств является актуальной.

Анализ последних исследований и публикаций. К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных вопросам снижения пожарной опасности волокнистых материалов на основе целлюлозы [5–8]. Для этой цели используются антипирены – замедлители горения различного состава, относящиеся к трем основным типам: неор-

ганические соединения (50% мирового рынка), галогенсодержащие (30%) и фосфорсодержащие (20%) [4].

Критериями оценки применения антипиренов для огнезащиты целлюлозных волокон по данным авторов [4, 5, 8] являются не только их способность обеспечивать пониженную горючесть образцов волокнистых материалов. Важной также является проблема сохранения различных свойств материала, подвергнутого обработке антипиренами. Довольно часто [5–7], обработка антипиренами волокнистых материалов приводит к снижению прочностных свойств полимеров. Например, авторы [6] изучали изменение модуля упругости, модуля эластичности и другие механические свойства, обрабатывая волокнистые материалы антипиреном борной кислотой различных концентраций 0,5, 1 и 5%. Высокие концентрации антипиренов более, чем в 2 раза снижали механические свойства полимеров. В ряде работ [8, 9] разработали способ снижения горючести полимеров без снижения механических свойств полученного образца. Существуют способы снижения горючести материала, при которых происходит упрочнение механических свойств исходного полимера. Так, авторы [10] разработали экологически устойчивый, биodeградируемый и огнестойкий композит на основе полимолочной кислоты путем введения целлюлозных волокон с покрытием из резорцина-бисдифенилфосфата с массовой долей всего 8%. Механические испытания показали, что образование композита значительно улучшает ударную вязкость, динамический и эластичный модули и прочность на разрыв.

Таким образом, проведенный анализ литературы свидетельствует о важности исследований снижения горючести волокнистых материалов, а также свойств волокон, полученных при обработке их антипиренами. При этом недостаточно изученными остаются вопросы о механизме взаимодействия антипирена с волокном, свойствах полученных волокон со сниженной горючестью. Поэтому дальнейшие исследования в этой области необходимы и актуальны.

Постановка задачи и ее решение. В данной работе приводятся результаты, продолжающие исследования о снижении пожарной опасности модифицированных волокон на основе целлюлозы, а также исследования механических свойств у полученных образцов со сниженной горючестью.

Ранее нами было показано [11], что модификация комплексита ЦГ, полученного методом полимераналогичных превращений из привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила ЦПАН [11–13], антипиреном фосфоновой кислотой приводит к повышению значений кислородного индекса (КИ, %) образцов.

В данной работе в качестве объектов исследования использованы образцы целлюлозы (ЦЛ) и модифицированное волокно – комплексит ЦГ. Образцы комплексита ЦГ содержат разнообразные функциональ-

ные группы, которые отличаются содержанием и природой групп, все относятся к полиэлектролитам [11]. Природа реакционных центров и физико-химические характеристики исследуемых образцов волокон представлены в [12].

В качестве антипирена использован 30% водный раствор метилфосфонамида с последующей обработкой 0,15 н. водным раствором фосфорной кислоты. Образцы волокон, обрабатываемые антипиреном, в процессе модификации выдерживались при температуре 130 °С по методике, описанной в [13]. Данные величин кислородного индекса полученных таким образом образцов волокна определены по методике, описанной в [12], и приведены в табл. 1.

Табл. 1. Показатели горючести образцов целлюлозных волокон

№	Волокно	Реакционные группы	Кислородный индекс, КИ, %	
			до обработки [12]	после обработки
I	ЦЛ	Первичные, вторичные, третичные -ОН	17,7	19,8
			17,9	19,9
			17,6	19,8
II	ЦГ	$\begin{array}{l} \text{C}=\text{NOH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NHOH} \end{array}$	17,4	25,1
			17,5	25,0
			17,4	25,0

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об увеличении значений КИ после обработки образцов волокон антипиренами по данной методике. Вероятно, что при температуре 130°С антипирен легко реагирует с амидоксимными и гидроксамовыми группами комплексита ЦГ, а также с гидроксильными группами целлюлозы с образованием сшитых структур [4].

Ранее отмечалось, что довольно часто [5–7], обработка антипиренами волокнистых материалов приводит к снижению прочностных свойств полимеров. В данной работе мы исследовали влияние обработки антипиреном модифицированных образцов целлюлозного волокна на их механические свойства, которые проявляются в результате действия на образцы полимеров внешних механических сил растяжения, изгиба, трения и других. Под действием растяжения волокна проявляют такие свойства, как прочность и удлинение. Прочность или разрывная нагрузка R , cH – это наибольшее усилие растяжения, которое испытывает волокно в момент его разрыва, прочность волокон определяет их способность сопротивляться растягивающим усилиям.

На специальном оборудовании, которое удовлетворяет требованиям межгосударственного стандарта [14], определены разрывная нагрузка и относительное удлинение образцов комплексита ЦГ. Прибор предназначен для определения прочности при растяжении и удлинения при раз-

рыве волокнистых материалов. Подготовка образцов волокнистых материалов для определения разрывной нагрузки и относительного удлинения проведена согласно [15]. Скорость движения нижнего зажима была постоянной и соответствовала 12 мм/мин. Экспериментально полученные данные величин разрывной нагрузки и удлинения образцов фиксировались и определялись при помощи компьютера. Допустимая погрешность данных измерений составляет 3%.

Данные об изменении разрывной нагрузки до и после модификации антипиреном определяли по формуле

$$\Delta P = [(P_1 - P_2) / P_1] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где P_1 и P_2 – разрывная нагрузка исходного и модифицированного антипиреном волокна.

Относительное удлинение образцов оценивали по формуле

$$\Delta \varepsilon = [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / \varepsilon_1] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 – относительное удлинение образцов волокон до и после модификации антипиреном.

Относительная погрешность данных разрывной нагрузки составляла 1 %, погрешность показаний удлинения составляла 1 мм.

Табл. 2. Механические свойства образцов волокон

Образец волокна	Разрывная нагрузка, сН	Удлинение образца, %
ЦГ	31,8	9,0
ЦГ обработан антипиреном	31,0	7,1

Как видно из табл. 1, при данных условиях обработки волокна антипиреном разрывная нагрузка и значения относительного удлинения исследуемых образцов незначительно уменьшается. Такое изменение механических свойств комплексита ЦГ может быть связано с изменением структуры волокна после обработки его образцов антипиреном. Вероятно, для более определенных выводов о влиянии антипирена на механические свойства образцов целлюлозного волокна необходимы дальнейшие исследования с учетом вариаций концентраций антипирена и методик модификации образцов волокон с целью снижения горючести. Таким образом, при снижении горючести образцов комплексита ЦГ за счет их модификации антипиреном, прочностные свойства образцов незначительно ухудшаются.

Выводы. Получен новый материал со сниженной горючестью за счет модификации метилфосфонамидом образцов модифицированного целлюлозного волокна. Установлено незначительное снижение механических свойств образцов целлюлозного волокна со сниженной горючестью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brushlinsky N. World Fair Statistics / N. Brushlinsky, M. Ahrens, S. Sokolov, P. Wagner // CTIF International Association of Fire and Rescue Services. – 2015, № 20. – 63 с.
2. Гибель на пожарах: статистика, анализ и основные показатели [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://fireman.club/statyi-polzovateley/gibel-na-pozharaх>
3. Сырбу С.А. Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов / С.А. Сырбу, В.А. Бурмистров, Д.Б. Самойлов, А.Х. Салихова // Технологии техносферной безопасности. – 2011, №5. – С. 1-7.
4. 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.
5. Xiang H. Flame retardancy of polyamide 6 hybrid fibers: Combined effects of α -zirconium phosphate and ammonium sulfamate / H. Xiang, L. Li, W. Chen, S. Yu, B. Sun, M. Zhu / Progress in Natural Science: Materials International. 2017. – V. 27, № 3. – P. 369-373.
6. Zenat A. N. Effect of Addition of Boric Acid and Borax on Fire-Retardant and Mechanical Properties of Urea Formaldehyde Saw Dust Composites / A. N. Zenat., A.N. Mona, G.E. Magda // International Journal of Carbohydrate Chemistry. – 2011. – V. 10. – P. 15-20.
7. Fanfarová A. The reaction to fire test for fire retardant and for combustible material / A. Fanfarová, L. Mariš // Transactions of the VŠB: Technical University of Ostrava, Safety Engineering Series. – 2016. – V. 11, №2. – P. 22-28.
8. Khalifah A. Flammability of Cellulose-Based Fibers and the Effect of Structure of Phosphorus Compounds on Their Flame Retardancy / A. Khalifah, M. Jovic, A. Ragaisiene, Z. Rukuiziene, R. Milasius, D. Mikucioniene, S. Gaan // Polymers. – 2016. – V. 8, № 8. – P. 293–299.
9. Jian R. A facile method to flame-retard epoxy resin with maintained mechanical properties through a novel P/N/S-containing flame retardant of tautomerization / R. Jian, P. Wang, W. Duan, L. Xia, X. Zheng // Materials Letters. – 2017. – V. 204, № 10. – P. 77-80.
10. Guo Y. Incorporation of cellulose with adsorbed phosphates into poly (lactic acid) for enhanced mechanical and flame retardant properties / Y. Guo, H. Shan, Y. Zuo, Z. Chen // Polymer Degradation and Stability. – 2017. – V. 144, № 10. – P. 24-32.
11. Коровникова Н.И. Снижение пожарной опасности волокон на основе целлюлозы и полиакрилонитрила / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2016. – Вып. 40. – С. 108-111. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/>

sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol40/korovnikova.pdf.

12. Коровникова Н.И. Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози / Н.И. Коровникова, В.В. Олійник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2014. – Вып. 35. – С. 122-125. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/korovnikova.pdf>.

13. Коровникова Н.И. Вплив умов модифікації синтетичного волокна на зниження горючості / Н.И. Коровникова, В.В. Олійник, Ю.Ю. Рипало // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2011. – Вып. 30. – С. 130-133. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol30/korovnikova.pdf>.

14. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования: ГОСТ 28840-90. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 10 с. – (Межгосударственный стандарт).

15. Ткани технические. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве в части технических тканей: ГОСТ 29104.4-91 – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 7 с. – (Межгосударственный стандарт).

Получено редколлегией 10.10.2017

Н.И. Коровникова, В.В. Олійник

Зниження горючості модифікованого целюлозного волокна

Досліджено зниження пожежної небезпеки зразків модифікованого целюлозного волокна при обробці їх антипіреном. Встановлено незначне зниження механічних властивостей зразків целюлозного волокна зі зниженою горючістю.

Ключові слова: комплекс ЦГ, антипірен, зниження горючості, механічні властивості.

N. Korovnikova, V. Oliynik

Decrease of combustion of modified cellulose fiber

The reduction of the fire hazard of samples of modified cellulose fiber when treated with flame retardant was studied. An insignificant decrease in the mechanical properties of samples of cellulose fiber with reduced flammability has been established.

Keywords: complexite CG, fire retardant, reducing flammability, mechanical properties.