

Огнезащитная модификация фогинолом-2 полиакрилонитрильных волокнистых материалов

В.И. Бешапошникова¹, Т.С. Лебедева¹, М.В. Загоруйко²

¹Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Российская Федерация

²Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Россия
E-mail: vibesvi@yandex.ru

Аннотация. В работе представлены результаты огнезащитной модификации полиакрилонитрильного волокна фосфорсодержащим замедлителем горения фогинолом-2. Модификация свежесформованного, инклюдированного, волокна позволяет повысить на 8,5–10 % об кислородный индекс. После многократных стирок кислородный индекс остается высоким 27–28 % об, что позволяет отнести эти материалы в категорию трудновоспламеняемых. При этом прочность и удлинение волокон снижается лишь на 3–6,5 %. Данные ДТА позволили установить влияние фогинола-2 на термические превращения, приводящие к усилению процессов циклизации и дегидрирования, и, как следствие, карбонизации огнезащищенных ПАН волокон, что способствует снижению его горючести.

Ключевые слова: огнезащита, модификация, свойства, структура, ПАН-волокно, метод инклюдации, ткани.

Flame Retardant Modification Farinola-2 of Polyacrylonitrile Fibrous Materials

V. Besshaposnikova¹, T. Lebedeva¹, M. Zagoruiko²

¹Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art), Russia

²Saratov State Technical University. Yu. A. Gagarin, Russia
E-mail: vibesvi@yandex.ru

Аннотация. The article presents the results of a flame-retardant modification of polyacrylonitrile fiber phosphate retarder burning pogonology-2. Modification of the newly formed, inlaid, fiber can increase by 8.5–10 % of the oxygen index. After repeated washings, the oxygen index remains high at 27–28 % vol, which enables to classify these materials as flammable. In this case, the strength and elongation of the fibers is reduced only by 3–6.5 %. DTA data allowed to establish the influence farinola-2 on thermal transformations that lead to the strengthening of the processes of cyclization and dehydrogenation, and consequently to carbonization, flameproof PAN fiber, thereby reducing its flammability.

Ключевые слова: flame retardant, modification, properties, structure, PAN-fiber, method of inclusion, fabrics.

Анализ рынка отечественных и зарубежных текстильных материалов показал, что обивочные и отделочные ткани вырабатывают преимущественно из натуральных хлопковых и шерстяных, синтетических многотоннажных химических волокон – полиэфирных, полиакрилонитрильных, полиамидных, полиэтиленовых и полипропиленовых, а также смесовых составов. Синтетические ткани сравнительно дешевые и широко применяются для отделки стен и в дизайне интерьера, однако относятся к категории легковоспламеняемых и характеризуются высокой скоростью горения и токсичностью продуктов пиролиза. Это ограничивает их применение для отделки помещений общественных зданий, гостиниц, стадионов, железнодорожных вагонов, самолетов, судов, спецодежды, спортивной атрибутики, театральных декораций и других целей, к

которым предъявляются высокие требования по пожарной безопасности (НПБ 257-2002 и другие нормативные документы, с учетом назначения материалов). Наличие в волокнообразующем полимере функциональных групп позволяет проводить модификацию волокон и полотен, обеспечивающую снижение пожарной опасности текстильных материалов за счет усиления при пиролизе процессов структурирования, приводящих к увеличению выхода негорючей газообразной составляющей, коксового остатка и подавлению процесса горения.

Однако эффективных замедлителей горения для этих целей явно недостаточно, о чем свидетельствует широкий круг исследований в этом направлении [1–9]. Поэтому исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на

структуру и свойства огнезащитных полимерных волокнистых материалов, в том числе содержащих полиакрилонитрильные волокна, является актуальной проблемой.

Полиакрилонитрильное (ПАН) волокно обладает комплексом ценных свойств: высокой прочностью и эластичностью, упругостью и устойчивостью к истиранию, светостойкостью и малой теплопроводностью. Это придает изделиям из ПАН волокон хорошие теплозащитные свойства, и делает привлекательным их применение в производстве не только текстиля для одежды, но и обивочных, отделочных и других материалов технического назначения.

Существенным недостатком ПАН волокон, сдерживающим его широкое применение, является горючесть, легкая воспламеняемость (кислородный индекс 18-19 %), высокая скорость распространения пламени, температура воспламенения – 250 °С. Высокая горючесть волокна обусловлена тем, что уже при низких температурах выделяются легко летучие нитрильные соединения (акрилонитрил, ацетонитрил и др.), которые, взаимодействуя с воздухом, образуют горючую газовую смесь. Поэтому для снижения горючести ПАН волокон необходимо предотвратить деполимеризацию, приводящую к образованию нитрилов, и создать условия для реакции циклизации. Это можно достичь, используя фосфорсодержащие замедлители горения.

Поэтому в работе в качестве замедлителя горения (ЗГ) использовали фогинол 2 – который представляет собой смесь водорастворимых фосфорсодержащих соединений.

Модификацию ПАН волокон осуществляли двумя способами:

1-й способ – пропитка плюсованием кондиционного (готового) волокна раствором фогинола концентрации от 10 до 30 %, с добавлением сшивающего агента, при температуре 60-80 °С с последующим отжимом, сушкой, нанесением аппретов и замасливателей, окончательной сушкой и термообработкой;

2-й способ – инклюдации, при котором модификации подвергали свежесформованное (гель) волокно, с развитой пористой внутренней структурой и хорошей сорбционной способностью. В процессе сушки поры волокна закрываются и прочно удерживают ЗГ в структуре [3].

Кислородный индекс определяли по ГОСТ 12.1.044-89 на приборе Stenton Recfor (Австралия) при давлении кислорода в системе 0,18 МПа и азота 0,19 МПа, в Инжиниринговом центре РГУ имени А.Н. Косыгина. Физико-механические свойства по стандартным методикам.

Исследования показали (таблица 1), что с увеличением концентрации фогинола с 10 % (образцы № 2 и 3) до 30 % (образцы № 4 и 5) в пропиточном растворе его содержание в структуре волокна возрастает на 30–45 %.

Таблица 1 – Свойства модифицированных ПАН волокон

№ образца	Содержание ЗГ в ПАН волокне, % масс	Способ огнезащиты	P ₀ , сН/текс	ε ₀ , %	КИ, % об.	
					До стирки	После стирки
1	0 ПАН	исходное	27,4	35,0	19	19
2	5 Фогинол	1-плюсованием	28,0	34,1	24,5	21,5
3	11 Фогинол	2-инклюдацией	27,0	33,3	27,5	27,0
4	8,5 Фогинол	1-плюсованием	27,9	32,5	27,5	24,5
5	16 Фогинол	2-инклюдацией	25,8	31,8	29,0	28,0

Примечания: P₀ – относительная разрывная нагрузка, ε₀ – относительное разрывное удлинение, КИ – кислородный индекс. Коэффициент вариации по прочности не превышает 4,8 %, удлинению – 6,2 %.

Модификация ПАН волокна способом плюсования неэффективна и является поверхностной, о чем свидетельствует низкое значение кислородного индекса, не более 24,5 %, после 5-кратной стирки модифицированных образцов № 2 и 4.

Модификация по второму способу инклюдацией, то есть обработки свежесформованного и отмытого от осадительной ванны волокна (образцы № 3 и 5), более эффективна, кислородный индекс образцов возрастает на 8,5–10 % об и после многократных стирок остается высоким 27–28 % об, что позволяет отнести эти материалы в категорию трудновоспламеняемых.

Эффективность второго способа обусловлена тем, что фогинол сорбируется всем пористым объемом

волокна и после сушки надежно в нем фиксируется, о чем свидетельствуют данные микроскопии (рис. 1), полученные на приборе LEXT 3D measuring laser microscope JLS 4100.

Прочность и удлинение волокон огнезащитных способом и плюсования, и инклюдации, снижается лишь на 3–6,5 %.

Исследование влияния модификации на процесс пиролиза ПАН волокна осуществляли на приборе «Дериватограф Q-1500Д». Образцы массой 0,2 г и 0,01 г нагревали в среде воздуха до 1000 °С с постоянной скоростью нагрева – 10 °С/мин. Чувствительность по каналам ДТГ – 1 мV; ТГ – 500 мV; ДТА – 500 мV. Ошибка измерений 0,1 %.

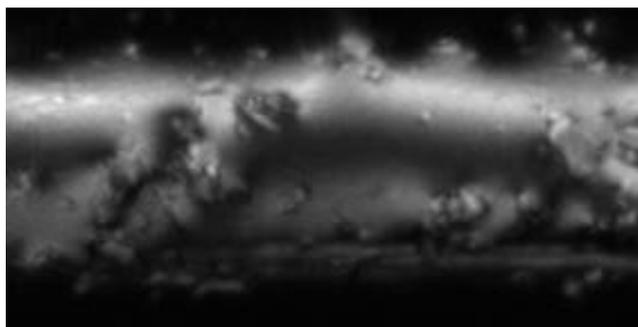


Рисунок 1 – Данные микроскопии модифицированного ПАН волокна, (увеличение 2128)

Как известно [1–5], для снижения горючести полиакрилонитрильных волокнистых материалов необходимо усилить процессы циклизации и дегидрирования и снизить выход горючих летучих продуктов, особенно HCN. Для этого необходимо изменить ход процессов деструкции при температуре до 250 °С. Это возможно за счет снижения температуры начала реакции циклизации и уменьшения интенсивности экзотермического пика в этой области.

По данным ДТА температура начала разложения ПАН волокна, модифицированного фогинолом, незначительно возрастает. При этом образование карбонизованного остатка увеличивается (табл. 2).

Образовавшийся кокс более термостоек, так как потери массы при температурах выше 500 °С у

модифицированных волокон меньше. Снижается скорость реакции разложения, и фактические потери массы меньше расчетных. Выявленные особенности процесса пиролиза обусловлены взаимодействием замедлителей горения с волокнообразующим полимером и его влиянием на термические превращения, приводящие к карбонизации огнезащитного ПАН волокна.

Исследование влияния огнезащитной обработки на физико-механические свойства тканей осуществляли на смесовых двух- и трехкомпонентных тканях из шерстяных, нитроновых и лавсановых волокон. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Результаты исследований позволили установить, что в зависимости от волокнистого состава и поверхностной плотности тканей, разрывная нагрузка снижается на 10–20 %, разрывное удлинение снижается на 5–18 %, что обусловлено снижением эластичности ткани и повышением на 6–17 % жесткости при изгибе, за счет дополнительной усадки тканей на 1–1,5 % в процессе модификации и уплотнении их структуры. Усадка огнезащитных тканей не превышает 2–2,5 %.

Полученные огнезащитные смесовые ткани, модифицированные фогинолом-2, характеризуются высоким значением показателя кислородного индекса – 28–29,5 % об, время самостоятельного горения тканей, после вынесения из пламени равно ноль секунд, остаточное тление отсутствует. Огнезащитный эффект устойчив к пятикратным стиркам.

Таблица 2 – Влияние условий модификации на поведение огнезащитных ПАН волокон при пиролизе (данные DTG, TG)

№ п/п	Состав образца, % масс	Температура деструкции, °С, $\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$	$\frac{\Delta m, \%}{V_{ср}, мг/мин}$	Потери массы, % масс., при температуре, °С							
				200	300	400	500	600	700	800	900
1	ПАН волокно исходное	$\frac{210-265}{240}$	$\frac{18}{3,6}$	2	21	29	38	60	80	94,5	98
2	Фогинол исходный	$\frac{240-360}{320}$	$\frac{60}{5,0}$	3	21	64	84	92	96	100	100
3	ПАН _{конд} , 11Фог	$\frac{218-270}{250}$	$\frac{9}{1,7}$	$\frac{6}{2,26}$	$\frac{19}{21}$	$\frac{29}{38,1}$	$\frac{35}{50}$	$\frac{46}{68,3}$	$\frac{61}{84,2}$	$\frac{81}{95,9}$	$\frac{96}{98,5}$
4	ПАН _{гель} , 16 Фог	$\frac{218-268}{250}$	$\frac{15}{3}$	$\frac{4,5}{2,3}$	$\frac{20}{21}$	$\frac{27}{40,9}$	$\frac{34}{53,7}$	$\frac{46}{70,9}$	$\frac{61}{85,4}$	$\frac{81}{96,4}$	$\frac{95}{98,7}$

Примечание: в числителе – фактические потери массы, в знаменателе – расчетные, полученные на основе аддитивности свойств ПАН волокна и ЗГ.

Таблица 3 – Физико-механические свойства тканей огнезащищенных замедлителем горения фогинол-2

Наименование ткани	Волокнистый состав, %	M_s , г/м ²	P_p , даН, основа/ уток	ϵ_0 , %, основа/ уток	Жесткость при изгибе, мкН·см ² , (по основе)
Ткань арт. С4687-ТТ исходная	50Ш+50ПАН	555	102/98	10,3/11,1	22150
Ткань арт. С4687-ТТ огнезащитная	50Ш+50ПАН	649	89/80	8,7/9,6	24300
Ткань арт. 4604 исходная	50Ш,25Лс, 25ПАН	545	117/104	9,8/10,7	20990
Ткань арт. 4604 огнезащитная	50Ш,25Лс, 25ПАН	632	100/91	8,4/10,0	23760

Примечание: M_s – поверхностная плотность; P_p – разрывная нагрузка; ϵ_0 – относительное разрывное удлинение; в числителе – показатели свойств исходных тканей, в знаменателе – огнезащищенных. Коэффициент вариации по прочности не превышает 3,8 %, удлинению – 3,2 %.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена высокая 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 в категорию трудновоспламеняемых. При этом прочность и удлинение ПАН волокон огнезащищенных 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.

Огнезащищенные смесовые ткани, модифицированные фогинолом-2, характеризуются высоким показателем кислородного индекса – 28–29,5 % об, время самостоятельного горения тканей после вынесения из пламени равно ноль секунд, остаточное тление отсутствует. Огнезащитный эффект устойчив к пятикратным стиркам. При этом разрывная нагрузка тканей остается высокой и отвечает требованиям стандартов. Усадка огнезащищенных тканей не превышает 2–2,5 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Самохвалов, Е. Вопросы огнезащиты текстильных материалов / Е. Самохвалов // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – № 5 (53). – С. 80–84.
- 2 Копьев, М. А. Огнезащитные текстильные материалы. Ч. I. Снижение пожароопасности текстильных материалов / М. А. Копьев // Текстильная промышленность: спец. выпуск «Научный альманах». – 2005. – № 1/2. – С. 20–26.
- 3 Бесшапошникова, В. И. Огнезащитная модификация полиакрилонитрильных волокнистых материалов / В. И. Бесшапошникова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 1. – С. 95–99.
- 4 Зубкова, Н. С. Принципы выбора замедлителей горения для снижения пожарной опасности гетероцепных волокнообразующих полимеров / Н. С. Зубкова, Н. Г. Бугылкина, Л. С. Гальбрайт // Химические волокна. – 1999. – № 4. – С. 17–21.
- 5 Бесшапошникова, В. И. Развитие научных основ и разработка методов придания огнезащитных свойств материалам и изделиям легкой промышленности : дис. ... док. техн. наук / В. И. Бесшапошникова. – Москва, 2006. – 342 с.
- 6 Пат. 2258104 РФ, МПК D01F6/18. Способ получения огнестойкого полиакрилонитрильного волокна для изготовления текстильных материалов / М. Е. Казаков, М. Т. Азарова ; заявитель и патентообладатель ООО «НПЦ» Увиком». – № 2004100854/04 ; заявл. 15.01.2004; опублик. 10.08.2005.
- 7 Chen, S. Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoхycyclotriphosphazene / S. Chen, Q.-K. Zheng, G.-D. Zheng // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 698–702.
- 8 Kim, U.-J. Thermal Decomposition of Native Cellulose: Influence on Crystallite Size / U.-J. Kim, S. H. Eom, M. Wada // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Vol. 95, Issue 5. – P. 778–781.
- 9 Перепелкин, К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2005. – № 2. – С. 37–51.

REFERENCES

1. Samokhvalov, E. Questions of fire protection of textile materials / E. Samokhvalov // F + S: safety and fire protection technologies. – 2011. – № 5 (53). – P. 80–84.
2. Kopev, M. A. Fireproof Textile Materials. P. I. Reducing the fire hazard of textile materials / M. A. Kopyev // Textile industry: spec. issue "Scientific Almanac". – 2005. – № 1/2. – P. 20–26.
3. Besshaposhnikova, V. I. Fire retardant modification of polyacrylonitrile fibrous materials / V. I. Besshaposhnikova // Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology. – 2013. – Vol. 56, № 1. – P. 95–99.
4. Zubkova, N. S. Principles of choice of flame retardants to reduce the fire hazard of heterochain fiber-forming polymers / N. S. Zubkova, N. G. Butylkina, L. S. Galbrakh // Chemical Fibers. – 1999. – № 4. – P. 17–21.
5. Besshaposhnikova, V. I. Development of scientific principles and development of methods for imparting flame retardant properties to materials and products of light industry : dis. ... doc. tech. Sciences / V. I. Besshaposhnikova. – Moscow, 2006. – 342 p.
6. Pat. 2258104 of the Russian Federation, IPC D01F6/18. The method of obtaining flame-retardant polyacrylonitrile fiber for the manufacture of textile materials / M. Ye. Kazakov, M. T. Azarova ; Applicant and patent holder of LLC NPC Uvikom. – №. 2004100854/04 ; declare 15.01.2004; publ. 10.08.2005.
7. Chen, S. Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoxytriphosphazene / S. Chen, Q.-K. Zheng, G.-D. Zheng // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 698–702.
8. Kim, U.-J. Thermal Decomposition of Native Cellulose: Influence on Crystallite Size / U.-J. Kim, S. H. Eom, M. Wada // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Vol. 95, Issue 5. – p. 778–781.
9. Perepelkin, K. E. Principles and Methods of Modifying Fibers and Fibrous Materials / K. E. Perepelkin // Chemical Fibers. – 2005. – № 2. – P. 37–51.

SPISOK LITERATURY

1. Samokhvalov, E. Voprosy ognezashhity tekstil'nyh materialov / E. Samokhvalov // F+S: tehnologii bezopasnosti i protivopozharnoj zashhity. – 2011. – № 5 (53). – S. 80–84.
2. Kop'ev, M. A. Ognезashhitnye tekstil'nye materialy. Ch. I. Snizhenie pozharoopasnosti tekstil'nyh materialov / M. A. Kop'ev // Tekstil'naja promyshlennost': spec. vypusk "Nauchnyj al'manah". – 2005. – № 1/2. – S. 20–26.
3. Besshaposhnikova, V. I. Ognезashhitnaja modifikacija poliakrilonitril'nyh voloknistyh materialov / V. I. Besshaposhnikova // Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. – 2013. – T. 56, № 1. – S. 95–99.
4. Zubkova, N. S. Principy vybora zamedlitelej gorenija dlja snizhenija pozharnoj opasnosti geterocepnyh voloknoobrazujushhhih polimerov / N. S. Zubkova, N. G. Butylkina, L. S. Gal'brajkh // Himicheskie volokna. – 1999. – № 4. – S. 17–21.
5. Besshaposhnikova, V. I. Razvitie nauchnyh osnov i razrabotka metodov pridaniya ognezashhitnyh svojstv materialam i izdelijam legkoj promyshlennosti : dis. ... dok. tehn. nauk / V. I. Besshaposhnikova. – Moskva, 2006. – 342 s.
6. Pat. 2258104 RF, MPK D01F6/18. Sposob poluchenija ognestojkogo poliakrilonitril'nogo volokna dlja izgotovlenija tekstil'nyh materialov / M. E. Kazakov, M. T. Azarova ; zajavitel' i patentoobladatel' OOO «NPC» Uvikom». – № 2004100854/04 ; zajavl. 15.01.2004; opubl. 10.08.2005.
7. Chen, S. Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoxytriphosphazene / S. Chen, Q.-K. Zheng, G.-D. Zheng // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 698–702.
8. Kim, U.-J. Thermal Decomposition of Native Cellulose: Influence on Crystallite Size / U.-J. Kim, S. H. Eom, M. Wada // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Vol. 95, Issue 5. – P. 778–781.
9. Perepelkin, K. E. Principy i metody modifizirovanija volokon i voloknistyh materialov / K. E. Perepelkin // Himicheskie volokna. – 2005. – № 2. – S. 37–51.