

*Н.І. Коровникова, к.х.н., доцент, доцент каф., НУЦЗУ,
В.В. Олійник, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ*

ВОГНЕЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗИ

(представлено д-ром хім. наук Калугіним В.Д.)

Отримано новий матеріал із властивостями зниженої горючості модифікацією антипіреном ВМКС комплексу ЦГ з іонами міді (II) та нікелю (II). Встановлена залежність горючості волокна від стійкості ВМКС на його основі.

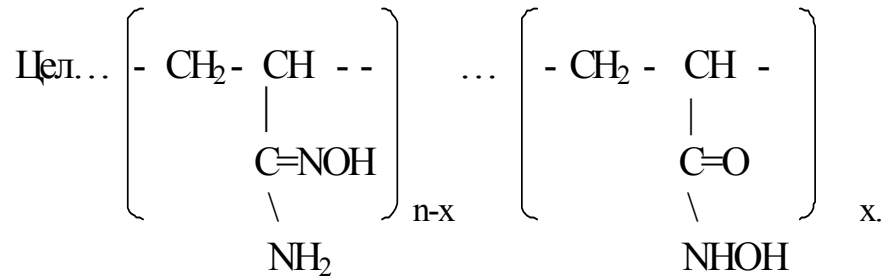
Ключові слова: комплексит ЦГ, антипірен, високомолекулярні комплексні сполуки, горючість.

Постановка проблеми. Зниження пожежної небезпеки целюлозних волокон є невід'ємною частиною забезпечення пожежної безпеки на об'єктах житлового комплексу та набуває все більш актуальний характер в сучасних умовах. В Україні тільки у 2013 році внаслідок пожеж загинуло 2494 осіб [1]. При виникненні пожежі в будівлях спостерігається швидке поширення полум'я за матеріалами з целюлози, сильна задимленість та на шляхах евакуації небезпечні для людини концентрації токсичних продуктів розкладання [2]. Одним з найбільш перспективних способів зниження пожежної небезпеки целюлозних матеріалів є застосування вогнезахисних засобів. Для зниження горючості полімерних волокнистих матеріалів необхідні сповільнювачі горіння, яких існує досить велика кількість різних за складом, ефективністю вогнезахисної дії [2-4]. Дана робота присвячена пошуку методів модифікації целюлозних волокнистих матеріалів з метою зниження їхньої горючості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Успіхи в області вогнезахисту целюлозних волокон пов'язані з іменами таких вчених як К.Є. Перепелкін, Н.С. Зубкова та багатьох інших. Незважаючи на великий спектр розроблених засобів вогнезахисту для целюлозних матеріалів, проблема науково-обґрунтованого створення вогнезахисних систем на базі високоефективних механізмів вогнезахисту залишається як і раніше актуальною. Проблематичним є розробка вогнезахисних систем, заснованих на принципах: доступності і дешевизни вихідної сировини, технологічності виготовлення засобів вогнезахисту, а також практичності процесу модифікації даних речовин.

Отже пошук нових волокнистих матеріалів на основі целюлози із можливістю за рахунок їхньої модифікації зниження горючості та дослідження взаємодії волокон з антипіренами є актуальною.

Постановка завдання та його вирішення. В даній роботі з досліджено вогнезахисні властивості таких волокнистих матеріалів: на основі целюлози (волокно ЦПАН [5]), комплексоутворюючого волокна на його основі (ЦГ [6]), а також високомолекулярні комплексні сполуки (ВМКС) ЦГ з іонами міді (II) й нікелю (II). Автори [5] пропонують наступну будову елементарної ланки волокнистого комплексу ЦГ



Фізико-хімічні властивості комплексу ЦГ наведено в роботах [5, 6]. Через комплексоутворення волокна ЦГ з іонами Cu^{2+} та Ni^{2+} в інтервалі рН 2,0-6,2 було експериментально отримано в [6] ВМКС волокна ЦГ. Одержані результати в поєднанні з аналогічними літературними даними про модельні низькомолекулярні сполуки дозволяють вважати, що комплексоутворення відбувається з гідроксамовими групами комплексу ЦГ у водному розчині за умов рН 2,0-6,2 [6]. Константи комплексоутворення V_n рівноваг



розраховували методом Б'єррума-Грегора [6]. Попередньо за даними рН-метричного титрування та матеріальним балансом за іоном гідрогену визначено рівноважні концентрації груп $[\text{HL}]$, що утворюють ВМКС волокна ЦГ, і значення функції утворення Б'єррума \bar{n} . Значення функції Б'єррума ВМКС ЦГ у воді, як і у випадку з ВМКС НАГ [7], сягають одиниці, тобто в полімері формуються середньостатистичні координаційні вузли $\text{M}:\text{L}=1:1$. За таких умов константи V_1 для першого ступеню комплексоутворення визначено при $\bar{n}=0,5$, а значення $K_{\text{ст.}}=V_1/K_0$ (K_0 – константа дисоціації гідроксамових груп у полімері) одержано для ВМКС волокна ЦГ складу $\text{M}:\text{L}=1:1$ [6] (табл. 1).

За результатами експериментального дослідження горючості (за параметром кисневого індексу [8]) комплексу ЦГ встановлено, що величина його кисневого індексу (КІ) досить невелика і складає в межах 17,4 (табл.1).

З метою зниження горючості целюлозного матеріалу нами отримано новий волокнистий матеріал – модифікований ВМКС воло-

кна ЦГ. Отримання нового волокнистого матеріалу ВМКС волокна ЦГ із властивостями зниженої горючості полягав у наступному. Наважку волокна ВМКС комплексу ЦГ обробляли водним розчином 0,2-0,25 моль/л фосфорної кислоти та утримували при температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$ до встановлення рівноваги протягом 2-3 годин. Після цього наважку волокна відділяли від розчину. Останній досліджували на загальний вміст фосфат іонів та іонів міді (II) і нікелю (II), які визначали йодометричним методом.

Табл. 1. Залежність величин констант стійкості зразків волокнистих матеріалів від значень кисневого індексу

№ зразка	Волокнистий матеріал	$\lg K_{\text{ст}}$	Кисневий індекс
1	ЦПАН [5]	-	17,3
			17,4
			17,3
2	ЦГ	-	17,4
			17,5
			17,4
3	ВМКС ЦГ- Cu^{2+}	7,8 [6]	19,1
			19,1
			19,0
4	ВМКС ЦГ- Ni^{2+}	6,6 [6]	18,7
			18,9
			18,8
5	ВМКС- Cu^{2+} - L, оброблений антипіреном	8,3	24,8
			24,8
			24,9
6	ВМКС- Ni^{2+} - L, оброблений антипіреном	7,6	23,7
			23,7
			23,6

*Примітка: Зразки волокон (№ 1-4) без обробки антипіреном

Отже, під час контакту ВМКС комплексу ЦГ з водним розчином фосфорної кислоти відбувалось комплексоутворення між іонами міді (II) (ВМКС ЦГ- Cu^{2+}), іонами нікелю (II) (ВМКС ЦГ- Ni^{2+}) з фосфат групами фосфорної кислоти відповідно.

Згідно даних [9] в таких системах ступінь комплексоутворення залежить від спорідненості між ВМКС та фосфат іонами, а також від координаційного числа іонів міді та нікелю, тобто від складу ВМКС ЦГ- Cu^{2+} та ВМКС ЦГ- Ni^{2+} [6]. Як і у випадку ВМКС НАГ [7] процес комплексоутворення з ВМКС ЦГ можна представити як:



де L – аніони фосфорної кислоти.

Міцність утворених таким чином комплексів, як і в попередньому випадку [6], характеризується константою $pK_{ст}$ або $lg K_{ст}$ [9].

Нами були розраховані величини $K_{ст}$ змішаного комплексу ВМКС ЦГ- Cu^{2+} -L (табл.1) [7]. Отже, стійкість ВМКС ЦГ- Cu^{2+} -L вище за аналогічну константу $lg K_{ст}$ ВМКС ЦГ- Cu^{2+} та ВМКС ЦГ- Ni^{2+} .

Значення кисневого індексу визначали згідно ГОСТ 12.1.044-89 [8]. Похибка визначення значень кисневого індексу для зразків волокон до і після обробки антипіреном знаходилася в межах значень $\pm (0,07-0,1)$ і в середньому становила $\pm 0,1$. Згідно даних табл. 1 горючість (за параметром кисневого індексу) досліджених волокон і їхніх комплексів з фосфат іонами значно підвищується при комплексоутворенні, особливо для зразків 5,6, оброблених антипіреном.

При цьому значення величин кисневого індексу досліджених об'єктів свідчать про зменшення їхньої горючості при хімічній модифікації (ЦПАН \rightarrow ЦГ), а також при утворенні змішаних лігандних комплексів ВМКС- Cu^{2+} \rightarrow ВМКС- Cu^{2+} -L та ВМКС- Ni^{2+} \rightarrow ВМКС- Ni^{2+} -L.

Співставлення значень кисневих індексів з величиною $lgK_{ст}$ комплексів, як і для випадку з ВМКС НАГ [7], призводить до висновку про залежність констант стійкості ВМКС із даними щодо значень їхнього кисневого індексу.

Висновок. Отримано новий матеріал із властивостями зниженої горючості за рахунок модифікації антипіреном ВМКС комплексу ЦГ з іонами міді (II) та нікелю (II). Встановлена залежність горючості целюлозного волокна від стійкості ВМКС на його основі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Стан із пожежами та їх наслідками в Україні за 2013 рік [Електронний ресурс] / УкрНДІЦЗ ДСНС України. Режим доступу до ресурсу: http://www.undicz.mns.gov.ua/files/2014/1/20/AD_12_13NTI.pdf.
2. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов // Российский хим. Журнал. – Т. XLVI. – 2002. – №1. – С. 96-103.
3. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соревский Образовательный журнал. - 1996. - №4. – С. 16–24.
4. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.
5. Толмачев В.Н. Изучение процессов комплексообразования на производных целлюлозы, содержащих комплексообразующие группы / В.Н. Толмачев, Л.В. Мирошник, Е.А. Чайкина // Высокомолек. соед. – 1971. – Т. 13Б, № 6. – С.454-456.

6. Коровникова Н.И. Протолитические и комплексообразующие свойства волокнистых комплекситов в смесях вода-диоксан: Дис.... канд. хим. наук. Харьков: Харьк. нац. ун-т, 2002.

7. Коровникова Н.И. Вплив модифікації волокна на його горючість / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар // Проблеми пожежної безпеки. – Харьков: НУГЗУ. – 2013. - Вып. 34. – С. 107-110.

8. ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.

9. Скороход О.Р. Исследование устойчивости комплексов с противоионом в фазе сульфокатионита / О.Р. Скороход, А.А. Калинина // Журнал физической химии. – 1975. – № 2. – С. 317-320.

Н.И. Коровникова, В.В. Олейник

Огнезащитные свойства волокнистых материалов на основе целлюлозы

Получен новый материал со свойствами пониженной горючести за счет модификации антипиреном ВМКС комплексита ЦГ с ионами меди (II) и никеля (II). Сделано предположение о зависимости горючести волокна от устойчивости ВМКС на его основе.

Ключевые слова: антипирен, комплексит ЦГ, высокомолекулярные комплексные соединения, горючесть.

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik

Fire-retardant properties of fibrous materials based on cellulose

Obtained with the properties of the new material for reduced flammability set fire retardant modification HMCC of CG with ions of copper (II) and nickel (II). It is suggested that, depending on the stability of the fiber flammability HMCC on its basis.

Keywords: a flame retardant, a complex of CG, macromolecular complexes, flammability.