

УДК 331.436

*Н.І. Коровникова, канд. хім. наук, доцент НУЦЗУ,  
В.В. Олійник, канд. техн. наук, нач. кафедри НУЦЗУ,  
Ю.Ю. Рипало, студентка НУЦЗУ,  
С.П. Звірков, студент НУЦЗУ*

## **ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ**

(представлено д-ром техн. наук Комяк В.М.)

В роботі представлено огляд основних тенденцій розробок антипіренів для волокнистих матеріалів. Проаналізовано основні причини щодо труднощів в отриманні та використанні сповільнювачів горіння волокон.

**Ключові слова:** антипірени, хімічні волокна, вогнезахист, фосфор-та азотовмісні сповільнювачі горіння

**Постановка проблеми.** Більшість хімічних волокон і текстильних матеріалів, що випускаються промисловістю, легкозаймисті та горючі. Статистика показує, що причиною зростаючих кількостей пожеж в житлових і громадських будівлях є загоряння текстильних матеріалів [1]. Для зниження їх пожежної небезпеки використовуються антипірени (сповільнювачі горіння) різного складу: неорганічні й органічні речовини [2,3]. Світова потреба в сповільнювачах горіння складає 500 тис. т на рік [3]. Тому зниження займистості і горючості полімерів, створення пожежобезпечних матеріалів є актуальною проблемою, яка потребує постійної уваги та негайного вирішення, а розробка методів отримання вогнезахисних текстильних матеріалів є одним з перспективних напрямків досліджень.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вогнезахистом волокнистих матеріалів займаються давно. У цій галузі накопичений великий матеріал [1-3]. Однак кількість ефективних сповільнювачів горіння невелика, що зумовлено рядом причин: складністю процесів, що супроводжують термоокислювальне розкладання волокон; токсичністю застосовуваних антипіренів; їх високою вартістю; відсутністю хімічної взаємодії антипіренів із матрицею та функціональними групами волокна; неможливістю промислового випуску антипіренів внаслідок недостачі сировини і т.д. [4]. Тому крім вже існуючих антипіренів важливим є синтез, дослідження та апробація нових сповільнювачів горіння, що зумовлює необхідність і актуальність продовження досліджень у цій області [3,5]. Зараз запропоновано досить велике коло таких сповільнювачів горіння, які відрізняються як за складом: хлор-, бром-, азот-, фосфор неорганічні, так і за ефективністю вогнезахисної дії [3,5].

**Постановка завдання та його вирішення.** Вогнезахиснені во-

локна отримують шляхом введення до їх складу з'єднань, що виконують роль антипіренів [3,6-9]. Як правило, ці сполуки мають у своєму складі атоми фосфору, спільно фосфору й азоту, галогенів (хлору чи бром, рідко фтору); їх вартість та ефективність зростають в цій же послідовності. Введення антипіренів здійснюється декількома способами [3]. На стадії синтезу вихідних полімерів до їх складу вводиться певна кількість фосфор-, азот- або галогензаміщених мономерів, рідше застосовується метод щеплення таких мономерів. Інший спосіб - введення до складу прядильного розплаву або розчину при формуванні відповідних антипіренів. Цей шлях найбільш раціональний і широко застосовується на практиці, хоча вимагає використання речовин нерозчинних (при мокрому методі формування волокон) і хімічно не змінюються в умовах високотемпературного формування з розплаву. Ще один спосіб - хімічна модифікація сформованих або готових волокон. Останній - технологічно скрутний, пов'язаний з утворенням додаткових технологічних викидів. Тому вогнезахисна обробка звичайно поєднується з процесами обробки готових полотен, що в ряді випадків технологічно раціонально [3]. Слід, однак, мати на увазі, що введення антипіренів у хімічні волокна може приводити у разі терморозкладання та горіння до утворення досить токсичних сполук [10]. У зв'язку з цим застосування галогенвміщуючих антипіренів особливо для домашнього текстилю в даний час все більш обмежується.

Найбільш безпечними є фосфор і фосфор-азотвміщуючі антипірени, тому вони найбільш широко використовуються у виробництві модифікованих поліефірних, гідратцелюлозної та деяких інших волокон [3,5]. Слід також враховувати, що надання вогнезахисної дії волокнам не підвищує їх термостійкості, і крім того може викликати зниження механічних властивостей [3]. Тому одним з раціональних шляхів отримання вогнезахисних текстильних матеріалів і виробів є виготовлення їх із сумішей звичайних волокон зі спеціальними важкогорючими волокнами [5].

В даний час приділяється велика увага розробці фосфор- та азотовмісних сповільнювачів горіння, які в процесі впливу тепла утворюють карбонізований залишок, що захищає полімер від температурного впливу, від полум'я і має достатньо високу вогнезахисну ефективність [3,9]. Такі сповільнювачі горіння повинні змінювати процес термічного розкладання полімерних матеріалів, краще, якщо вони будуть взаємодіяти з полімерною матрицею, знижувати температуру та швидкість розкладання полімерного матеріалу. Все це призводить до уповільнення процесу термічного розкладання та зниження кількості газоподібних сполук, в тому числі й тих, що окислюються з високою швидкістю з виділенням великої кількості тепла. А це в

свою чергу впливає на зміну в'язкості розплавів у процесі піролізу та посилює процес карбонізації, утворення захисного шару [5]. Тому розробка таких систем і є найбільш ефективним способом і дозволяє отримувати матеріали зі зниженою пожежною небезпекою [3,5].

Вибір того чи іншого методу у кожному конкретному випадку визначається необхідним ступенем вогнезахисту і тим, наскільки міцно зберігаються вогнезахисні властивості після багаторазових водних обробок (прань), рівнем фізико-механічних властивостей отриманих волокон і тканин, а також можливостями технологічного й апаратурного оформлення процесу та техніко-економічними показниками [5].

Основними критеріями вибору речовин і композицій для обробки текстильних матеріалів з метою зниження їх горючості є розчинність у воді або здатність до утворення стійких емульсій або суспензій, нетоксичність, висока ефективність вогнезахисної дії невеликих кількостей їх, введених у волокно. Крім того, вони не повинні змінювати зовнішній вигляд текстильного матеріалу і бути доступними за ціною. З урахуванням зазначених вище екологічних вимог зазначеним критеріям в найбільшій мірі відповідають фосфоровміщуючі сполуки, як органічні, так і неорганічні [11,12].

Для вогнезахисту текстилю в Німеччині [13] використовуються такі склади: FR Cros 330, що представляє собою водну вінілацетатну суспензію з поліфосфатом амонію, і FR Cros 334, що включає модифікований поліфосфат амонію. Вогнезахисний ефект досягається при вмісті 30-40% препарату в матеріалі, але при цьому погіршуються фізико-механічні показники тканин. Для закріплення сповільнювача горіння під час просочення у робоче середовище вводяться сполуки, здатні утворювати в процесі термообробки водонерозчинні полімери. Одночасно може відбуватися формування хімічних зв'язків між макромолекулою целюлози і утвореними полімером, що обумовлює стійкість вогнезахисного ефекту до мокрих обробок. В якості таких сполук зазвичай використовуються мелаїноформальдегідні смоли [3].

У СРСР в промисловому масштабі був реалізований метод поверхневої обробки тканини з застосуванням ортофосфорної кислоти та азотовмісних сполук (діціандіаміда, карбаміду, мелаїну, гуанідину і т.д.) [14]. За цим способом тканину просочують водним розчином фосфорної кислоти і азотовмісного з'єднання, а потім піддають термообробці, в результаті чого утворюються важкорозчинні сіль. При підвищеній температурі може протікати паралельна реакція етерифікації целюлози з орто- або метафосфорною кислотою. Істотним недоліком цього способу обробки є помітне зниження міцності (50-60%) волокон і нестійкість вогнезахисного ефекту до багаторазового прання.

Протягом тривалого часу за кордоном для поверхневої обробки целюлозних тканин застосовувався метод «Proban» [15] з використанням в якості уповільнювача горіння хлориду тетрагідроксиметилфосфонія складу  $[(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{P}^+\text{Cl}]$ . Обробка тканин за вказаним методом включає стадію окислення фосфору в п'ятивалентну форму водним розчином пероксиду водню. Основним недоліком зазначеного методу є зниження на 30% міцності тканини та підвищення жорсткості матеріалу. Крім того є дані про високу токсичність продуктів горіння целюлозних матеріалів, модифікованих даним препаратом. Під час термолізу тканини при температурах 200-300°C спостерігається виділення фосфіну [3]. При обробці целюлозних тканин за методом «Pyrovatex-CP» вогнезахисні властивості досягаються при вмісті препарату в матеріалі 2,0%. Істотним недоліком вогнезахисних тканин, модифікованих зазначеним складом, є токсичність продуктів піролізу цих матеріалів [10]. Показано [16], що при температурі 300-400 ° C відбувається виділення помітних кількостей метанолу, що виключає можливість застосування вогнезахисних тканин в замкнутих об'єктах.

У рамках робіт щодо створення сповільнювачів горіння для целюлозних матеріалів і тканин із суміші волокон велика кількість досліджень присвячено синтезу амідів і алкіламідів фосфорної і алкілфосфорової кислот. У роботі [17] описано синтез тріаміду фосфорної кислоти і запропоновано використовувати його для додання вогнезахисних властивостей целюлозним матеріалами. Обробка тканин проводиться за режиму, що включає просочення водним розчином сповільнювача горіння і каталізатору, сушіння і термообробку при 150-170°C. При взаємодії тріаміду фосфорної кислоти з гідроксильними групами целюлози в реакцію вступають дві амідні групи, при цьому остання, що залишилася, гідролізується з утворенням амонієвої групи.

В даний час намагаються замінити галогеновмісні антипірени іншими, більш екологічно чистими [3,5]. Основний напрямок досліджень в даній області - це створення галогенонеміщуючих сповільнювачів горіння, оскільки в процесі горіння галогеновміщуючих матеріалів можуть виділятися токсичні сполуки, які можуть призвести до летального результату.

**Висновки.** Пошуки шляхів, що обмежують горючість полімерів і зменшують виділення диму, токсичних продуктів при горінні, тривають в усьому світі та на це витрачаються значні фінансові та інтелектуальні засоби. У той же час зараз вже однозначно встановлено, що ці елементи, потрапляючи в атмосферу, сприяють руйнуванню озонового шару Землі. Тому одним з головних завдань сучасного пошуку антипіренів є розробка безгалогідних способів зниження горючості.

---

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Статистика щодо пожеж в Україні [Електронний ресурс]// Режим доступу <http://fireoberig.com.ua>
2. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов/ Г.Е. Кричевский. - М.: ВЗИТЛП, 2000. - Т. 1. - 436 с.
3. 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.
4. Щербина Н.А. Эффективность действия замедлителей горения на модифицированные волокна// Н.А. Щербина, Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова// Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: «Композит-2007», Саратов. 2007.- С. 337-339.
5. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности/ К.Е. Перепелкин // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.
6. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести/ А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. - 1996. - №4. - С 16–24.
7. Козинда З.Ю. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами/ З.Ю. Козинда, И.И. Горбачева, Е.Е. Суворова // М.: Легпромбытиздат, 1988, 112 с.
8. Конкин А.А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А.А. Конкин, Г.И. Кудрявцев, А.М. Щетинин //М.: Химия, 1978. - 424 с.
9. Беляева О.А. Влияние состава огнезамедлительных систем на свойства вискозных волокон / О.А. Беляева, Е.В.Бычкова, Л.Г. Панова // Хим. волокна.-2008.-№6.-С.19-21.
10. Коровникова Н.І. Вплив термічної обробки поліакрилонітрильного волокна на склад продуктів перетворення / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2008. – Вып. 24.- С. 75-78.
11. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов // М.: Химия, 1980. - 269 с.
12. Levchik S.V.Polym. Degrad. Stab. / S.V. Levchik, G.F. Levchik., A.I. Balabanovich //1996. - V. 54. - P. 305-309
13. Каталог замедлителей горения. Bolid GMBH. Frankfurt, 1996. -21 с.
14. Киркина Л.И. Огнезащитная отделка текстильных материалов в СССР и за рубежом / Л.И. Киркина , Л.И. Романцова, Т.Т. Баскова // Москва, 1981.- 53 с.
15. Beninate J.V. J. Fire Retardant Chem./ J.V. Beninate, J.P Morean // 1979. - № 6, P. 193-205.

16. Hofmann P., Raschdant F. Textilveredlung, 1970, Bd. 6, S. 486-497.

17. Сибрикова Р.Д., Изв. высш. учеб. заведений/ Р.Д. Сибрикова, Т.Ю. Захарова //Технология текстильной пром-сти, 1978.-№ 1.-С. 80-83.

nuczu.edu.ua

Коровникова Н.И., Олейник В.В., Рыпало Ю.Ю., Зверьков С.П.

**Снижение горючести волокнистых материалов**

В работе представлен обзор основных тенденций разработок антипиренов для волокнистых материалов. Проанализированы основные причины трудностей, возникающих при получении и использовании замедлителей горения волокон.

**Ключевые слова:** антипирены, химические волокна, огнезащита, фосфор- и азотосодержащие замедлители горения.

Korovnikova N.I., Oliynik, VV, Ripalo Y.Y., Zvirkov S.P.

**Flammability reduction of fibrous materials**

The paper provides an overview of major trends for the development of flame retardant fibrous material. The main reasons for the difficulties in obtaining and using flame retardants fibers analyzed.

**Key words:** flame retardants, chemical fibers, fire protection, phosphorus and nitrogen- retardants.