

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

ПОНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

(представлено д-ром техн. наук Киреевым А.А.)

Показано возрастание значений кислородного индекса волокна на основе полиакрилонитрила при обработке его антипиренами

Ключевые слова: полиакрилонитрил, комплексит НАГ, высокомолекулярные комплексные соединения, молибден, антипирен, фосфоновая кислота, огнезащита волокна.

Постановка проблемы. Ежегодно в Украине от пожаров гибнет примерно 2,5 тысяч, в Европе – 5 тысяч, в Америке – 4 тысячи человек, а материальные потери составляют около 1% от ВВП [1]. Большой объем используемых в строительстве и в быту синтетических волокон приводит к тому, что в 70% пожаров летальный исход связан с возгоранием текстильных материалов, и отравлением токсичными продуктами [2]. При горении указанных материалов выделяются такие токсины, как угарный и углекислый газы, а также хлористый водород, хлор, цианистый водород, фосген, производные серы и оксиды азота [3,4]. Поэтому текстильные материалы, которые используются в производственных и жилых помещениях, могут представлять кроме пожарной, и экологическую опасность [1]. В связи с этим снижение горючести текстильных материалов, разработка новых огнезамедляющих систем является актуальной задачей.

Анализ последних исследований и публикаций. В области огнезащитности материалов на основе полиакрилонитрила накоплен большой материал [5,6], но природа процессов, происходящих при взаимодействии антипиренов и полиакрилонитрильных волокон, недостаточно изучены. В настоящее время разрабатываются новые модификации безгалогенных замедлителей горения различного состава с повышенной степенью фиксации препаратов волокном, высокой устойчивостью огнезащитной отделки к стиркам и пригодные для обработки широкого ассортимента тканей из синтетических волокон и отделочных материалов, а также для придания огнезащитности синтетическим полимерам и волокнам на стадии формования [7]. Таким образом, апробация новых антипиренов для огнезащиты полиакрилонитрильных волокон необходимы и актуальны.

Постановка задачи и ее решение. Данная работа является продолжением исследований об огнезащитных свойствах волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) [6,8] и ее основной задачей есть получение материала со сниженной горючестью. В качестве объектов исследования взяты ПАН, модифицированное полиакрилонитрильное волокно НАГ с кар-

боксильными, гидроксамовыми, амидоксимными группами, а также ВМКС НАГ с молибденом (VI) (НАГ-Мо). Основные характеристики перечисленных объектов, их реакционные группы приведены в табл. 1. Здесь же показаны данные о их огнезащищенности (горючести) – кислородный индекс, (КИ, %) [9] до и после обработки образцов фосфоновой кислотой [10].

Табл. 1. Физико-химические и огнезащитные характеристики полимерного волокна

№	Волокно	Реакционные группы	Сорбционные характеристики, a_m , ммоль/г	Кислородный индекс, КИ, %			
				до обработки	после обработки		
I.	ПАН	-C≡N	-	18,3	19,8		
		-COOH	0,2-0,4			18,3	20,0
		- (CH) ₂ COOH	-			18,4	20,0
II.	НАГ	-C≡N	-	19,7	22,1		
		-COOH	0,6			19,8	22,0
		(К) -C(=NOH) NH ₂	3,7			19,7	21,9
III.	ВМКС НАГ-Мо	(А) -C(=O) NHON	1,9	23,9	25,9		
		(Г) H ₂ O OH ₂ Г-Мо-Г	1,7-2,1	23,8	25,8		
				24,0	25,8		

Примечание: К – карбоксильные, Г – гидроксамовые, А – амидоксимные функциональные группы волокон, a_m - содержание групп в 1 г волокна.

Данные табл. 1 свидетельствуют о разнообразном ассортименте функциональных групп образцов. Согласно [11] все они относятся к полиэлектролитам. ВМКС НАГ-Мо(VI) имеет в матрице волокна К группы, свободные группы А (не участвующие в комплексообразовании с молибденил-ионом MoO₂²⁺) и остаточное количество групп Г, не вступивших во взаимодействие с Мо (VI) в кислой среде.

Как видно из табл.1, значения КИ у волокон мало изменяются при переходе от I ко II образцу и заметно увеличиваются у ВМКС. Вероятно, ион MoO₂²⁺ проявляет свойства антипирена, связывая группы Г в комплекс [12].

При обработке исследованных образцов широко известной как антипирен фосфоновой кислотой происходит возрастание значений КИ для всех исследованных объектов. Обработку вели, как и в [13], 0,2 моль/л раствором фосфоновой кислоты. Наибольшее возрастание значений КИ наблюдается у объекта III. Известно [14], что фосфоновая кислота может образовать

вать с функциональными группами объектов I и II сложные эфиры, амиды фосфоновой кислоты с продуктами горения волокна, полиэлектролитные комплексы, что повышает огнезащищенность волокон (значения КИ) [12].

Из табл. 1 видно, что самое высокое значение КИ достигается у ВМКС НАГ-Мо. Здесь, вероятно, происходит образование полиэлектролитных комплексов между группами А и фосфоновой кислоты либо амидофосфонатов, а также комплексов MoO_2^{2+} с фосфоновой кислотой и образованием оксидов молибдена [15]. Еще более широкий ассортимент функциональных групп в волокнах появляется при температуре больше 175°C , превращения которых еще более сложны [16], что также может увеличивать значение КИ.

Огнезащищенность модифицированных волокон на основе ПАН несколько ниже, чем у аналогичного по функциональным группам комплексита на основе целлюлозы (комплексит ЦГ) [13]. По-видимому, наличие свободных функциональных групп электролитической природы у волокна не способствует снижению горючести даже при обработке антипиренами.

Выводы. Таким образом, при сравнении волокон, имеющих одинаковые функциональные группы, но матрицы различной полимерной природы (целлюлоза, ПАН), различия их огнезащитных свойств связано не только с сорбционной способностью, но и с природой, структурой полимерных цепей, а также устойчивостью их ВМКС.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Баратов А.Н., Константинова Н.И., Молчадский И.С. Пожарная опасность текстильных материалов. – М.: Стройиздат, 2006. – 256 с.
3. Коровникова Н.И. Влияние термической обработки волокна нитрон на его структурные преобразования / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ. – 2009. – Вып. 24. – С. 77–81. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol25/korovnikova.pdf>.
4. Коровникова Н.И. Вплив термічної обробки поліакрилонітрильного волокна на склад продуктів перетворення / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2008. – Вып. 24. – С. 75–78. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol25/korovnikova.pdf>.
5. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. – 1996. – №4. – С. 16-24.

6. Коровникова Н.И. Снижение горючести синтетического волокна нитрон / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, А.А. Ковалева // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ. – 2009. – Вып. 26. – С. 44-48. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol26/korovnikova.pdf>.

7. Пат. 1806227 Российская Федерация, МКИ⁷ 5D01F11/04. Способ получения модифицированного ПАН волокна / С.Е. Артеменко, В.И. Бешапошникова, Л.Г. Панова, Т.В. Тимошина; Заявитель и патентообладатель Саратовский государственный технологический университет. – №25047212/22; заявл. 22.05.91; опубл. 30.03.93, Бюл. № 9.

8. Коровникова Н.И. Дослідження термічного розкладання синтетичного волокна зі зниженою горючістю / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, А.А. Ковалева // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2010. – Вып. 28. – С. 114-118. – Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol28/korovnikova.pdf>.

9. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов: ГОСТ 12.1.044–89 _ М.: Межгосударственный стандарт, 2006. – 100 с.

10. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1994. – 632 с.

11. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров / Ч. Тенфорд. – М.: Химия, 1965. – 772 с.

12. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 269 с.

13. Коровникова Н.И. Пути придания огнезащитности волокнам на основе целлюлозы / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2015. – Вып. 38. – С. 114-118.

14. Head F. Ion-exchange Properties of Cellulose Posphate / A. Head, N. Rember, R. Miller// J. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, № 12. – P. 3418-3425.

15. Пилипенко А.Т. Гидроксамовые кислоты / А.Т. Пилипенко, О.С. Зульфигаров. – М.: Наука, 1989. – 312 с.

16. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилсодержащих полимеров // Успехи химии. – 1986. – Т. 60, № 1. – С. 62-78.

Н.І. Коровникова, В.В. Олійник

Зниження горючості волокна на основі поліакрилонітрила

Показано зростання значень кисневого індексу волокна на основі поліакрилонітрила при обробці його антипіренами.

Ключові слова: вогнезахист волокна, поліакрилонітрил, комплексит НАГ, високомолекулярні комплексні сполуки, молібден, фосфонова кислота.

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik

Low flammability fibers based on polyacrylonitrile

Displaying increase oxygen index values fibers based on polyacrylonitrile when treated with a fire retardant.

Keywords: fire protection fiber, polyacrylonitrile, complexit NAG, high-complex compounds, molybdenum, antipyrine, phosphonic acid.