

УДК 677. 862. 516. 22

Тарануха Я.А., Каратеев А.М.

## ПРИДАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ТКАНЕВЫМ МАТЕРИАЛАМ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

В настоящее время проблема огнезащитных текстильных материалов приобретает исключительное внимание исследователей, работающих в области создания новых типов замедлителей горения, вследствие участившихся пожаров в условиях бытового проживания людей, а также в местах общественного скопления людей (театры, кинотеатры, дискотеки, супермаркеты, детские учреждения, больницы, авиатранспорт, суда дальнего плавания и т.п.).

Вследствие специфики физической формы текстильных материалов (толщина, масса  $1 \text{ м}^2$ ) замедлители горения должны обладать высокой эффективностью, количество введённого антипирена не должно превышать 15–20 % от массы текстильного материала.

Наиболее распространенным методом огнезащитной обработки текстильных материалов является поверхностная обработка, которая обеспечивает получение свойств, отвечающих основным требованиям к антипиренам:

- водорастворимость и стабильность растворов при хранении
- наличие функциональных групп, способных реагировать с волокнообразующим полимером с образованием прочных химических связей или комплексов
- малая токсичность и отсутствие вредных летучих соединений в процессе огнезащитной обработки, а также отсутствие токсичных веществ в процессе термического разложения антипиренов в газовой фазе.

Для огнезащиты шерстяных материалов используют галогенорганические кислоты и комплексные соединения металлов переменной валентности [1].

Наиболее остро стоит проблема создания замедлителей горения для синтетических тканей (особенно для полиамидных и полиэфирных) и смесевых тканей (натуральные и синтетические волокна).

Кроме устойчивости тканевых материалов к горению предъявляются и другие требования:

- устойчивость к прожиганию искрами и брызгами металла;
- устойчивость к действию ультрафиолетового излучения;
- устойчивость к многократным стиркам и химической чистке.

Последние три требования возможны к реализации лишь в том случае, если антипирены относятся к категории реактивных, т.е. имеющие реакционноспособные полифункциональные группы, которые способствуют образованию на поверхности или в объёме текстильного материала структурной полимерной сетки.

По состоянию и развитию работ в области производства и применения антипиренов в настоящее время достаточно большое число научных публикаций и обзоров [1–4] с использованием различных синергистов – красного фосфора, полифосфатов аммония, меланина, гуанидина и гуаномочевины [5–8], а также с использованием ненасыщенных хлорсодержащих олигомеров [9].

Для создания долгосрочной огне-, искро-, светозащитной отделки тканей нами использован бисакриловый эфир дибромнеопентилгликоля (БАПЭ) в совокупности с водорастворимыми полифосфатами аммония, которые закрепляются на поверхности и в объёме тканевого материала с помощью БАПЭ.

Полимерная пространственная сетка, образующаяся при термической или каталитической полимеризации БАПЭ на ткани при температуре 110–120 °С, хорошо удерживает полифосфаты аммония, при этом сохраняется структура тканей основы, ткани становятся устойчивыми к искрам и брызгам расплавленного металла с температурой 900–1000 °С. Повышается устойчивость тканей к мокрым обработкам и химическим чисткам без снижения огнезащитных свойств [10].

Используемые полифосфаты аммония (ПФА), содержащие катионы меди, цинка, алюминия, железа, марганца соответствуют нормам ТУ 6-47-81-90 и впервые получены в условиях опытного производства в Крымском НПО «Йодобром».

Брутто формула ПФА –  $xMe \cdot y(NH_4) \cdot z(P_2O_5)$ , где  $Me^{n+}$  –  $Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$ , x, y, z – процентное содержание элементов в составе сложной соли, а x – обычно до 2%.

Бисакриловый эфир дибромнеопентилгликоля соответствует нормам ТУ 6-47-113-88.

Таблица 1 – Состав ПФА

ПФА	Металл	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Содержание азота, %	pH раствора солей
ПФА-1	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup>	26,88	15,83	6,9
ПФА-2	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	22,21	16,98	7,0
ПФА-3	Al <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	20,37	12,10	6,9
ПФА-4	Cu <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	27,90	12,34	7,1

В работе исследования приведены по 2-х ванному методу.

Таблица 2 – Зависимость огнестойкости тканей к устойчивости к прожиганию каплями расплавленного металла льнохлопкотеерлоновой ткани, обработанной ПФА и БАПЭ

Тип ткани	Содержание на ткани		Стойкость к прожиганию при 900-1000°С, сек	Остаточное горение/тление после контакта с пламенем в течение		Стойкость к прожиганию после стирки, сек
	ПФА-1	БАПЭ		10 сек	30 сек	
льнохлопкотеерлоновая	15,0	---	83	0/0	0/0	отсутствует
льнохлопкотеерлоновая	12,5	10,8	106	0/0	0/0	86
льнохлопкотеерлоновая	22,0	18,0	128	0/0	0/0	не определяется
льнохлопкотеерлоновая	32,0	15,2	178	0/0	0/0	не определяется
льнохлопкотеерлоновая	20,0	23,8	275	0/0	0/0	68
льнохлопкотеерлоновая	20,0	10,5	300	0/0	0/0	90

ПФА растворялись в воде с содержанием ПФА от 25 г/л до 100 г/л. БАПЭ получали реакцией конденсации дибромнеопентилгликоля с акриловой кислотой в толуоле с азеотропной отгонкой воды.

Для пропитки тканей применялись толуольные растворы БАПЭ с концентрацией от 40 г/л до 120 г/л.

Полульняные ткани или льнохлопкостерлоновые (основа – хлопок + 20 % терлона; уток – лён + 20 % терлона) обрабатывают водными растворами ПФА различной концентрации при температуре  $18 \pm 5$  °С, высушивают при температуре 100–110 °С. Затем ткани обрабатывают растворами БАПЭ в толуоле при температуре  $18 \pm 5$  °С с последующей полимеризацией БАПЭ (без инициатора) при 110–120 °С в течение 25–35 минут или в присутствии димерных комплексов цинка  $(R_4N)^+ \cdot [Zn_2Cl_6]^-$ ,  $(R_4P)^+ \cdot [Zn_2Cl_6]^-$ , где  $R_4N^+$ ,  $R_4P^+$  – катионы аммониевых или фосфониевых солей, при температуре 100 °С в течение 10–15 минут.

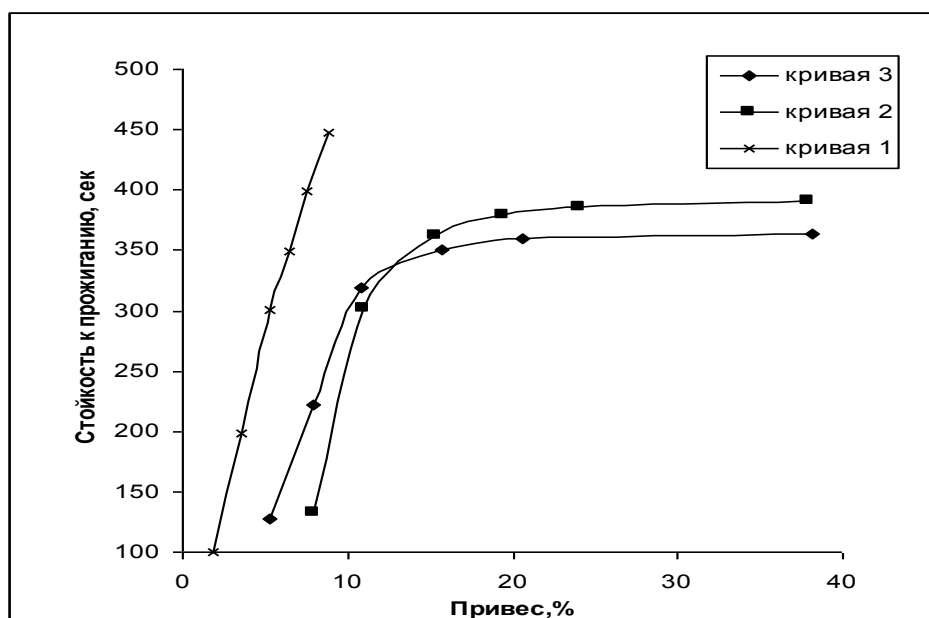


Рисунок 1 – Зависимость стойкости льнохлопкостерлоновой ткани к прожиганию каплями расплавленного металла с температурой 900–1000 °С

Кривые: 2 – суммарная массовая доля ПФА и БАПЭ, 3 – массовая доля только БАПЭ, 1 – массовая доля только ПФА

Как видно из табл. 2 и рис. 1, повышение массовой доли антипирена БАПЭ на ткани приводит к некоторому снижению стойкости ткани к прожиганию и поэтому оптимальной концентрацией БАПЭ на тканях следует считать 10–15 масс.%, а ПФА – в пределах 20–22 масс.%.

После химической чистки огнезащитенность ткани, обработанной ПФА и БАПЭ, практически не изменяется (табл. 3).

Светостойкость тканей, определяемая по изменению прочности на разрыв, после ультрафиолетового (УФ) облучения представлена в таблице. УФ излучатель – лампа ПРК-2.

Таблица 3 – Влияние химической чистки (х/ч) на огнезащитные характеристики льнохлопковой, льнохлопкотеерлоновой и льняной ткани, обработанной БАПЭ

Мас- совая доля ПФА, %	Мас- совая доля БАПЭ %	Стойкость к прожига- нию, сек		10 секунд				30 секунд			
				длина обугленно- го участка, мм		время оста- точного горе- ния/тления, сек		длина обугленно- го участка, мм		время оста- точного горе- ния/тления, сек	
				до х/ч	по- сле х/ч	до х/ч	по- сле х/ч	до х/ч	по- сле х/ч	до х/ч	по- сле х/ч
6,7	14,2	47	53	12	7	0/0	0/0	73	86	0/1	0/1
6,3	10,5	52	48	11	23	0/0	0/0	49	99	0/0	0/3
7,2	4,9	54	53	14	20	0/1	0/0	65	85	0/1	0/0
22,0	18,0	128	128	23	20	0/0	0/0	67	72	0/0	0/0
32,0	15,2	178	170	15	15	0/0	0/0	43	48	0/0	0/0
18,0	14,0	71	78	29	20	0/0	0/0	74	88	0/0	0/0

Таблица 4 – Показатели светостойкости льнохлопковой ткани (не обработанной антипиренами с исходной прочностью на разрыв 80 кг/см<sup>2</sup> и обработанной ПФА и БАПЭ)

Антипирен и его содержа- ние на ткани, масс. %	Остаточная прочность до УФ облучения, %	Остаточная прочность после УФ облу- чения, %	
		После 120 часов	После 240 часов
Без антипиренов	100	17,0	15,0
ПФА-1 (4 %)	95,0	19,5	18,0
ПФА-1 (9 %)	95,0	18,0	12,0
БАПЭ (18 %)	84,0	22,0	19,0
ПФА-1(18 %)+БАПЭ(32 %)	88,0	43,0	29,0
ПФА-1(20%)+БАПЭ(10,5%)	92,0	46,0	34,0

Таблица 5 – Показатели светостойкости льнохлопкотеерлоновой ткани (не обра-  
ботанной антипиренами с исходной прочностью на разрыв 83,7 кг/см<sup>2</sup> и обработанной  
ПФА и БАПЭ)

Антипирен и его содержа- ние на ткани, масс. %	Остаточная прочность до УФ облучения, %	Остаточная прочность после УФ облу- чения, %	
		После 120 часов	После 240 часов
Без антипиренов	100	93,0	77,0
ПФА-1 (8 %)	92,0	40,0	31,0
БАПЭ (18 %)	97,0	93,0	77,0

ПФА-1(10%)+БАПЭ(10,5%)	92,0	84,0	60,0
------------------------	------	------	------

Как видно из таблиц 2–5, при придании тканям полной огне-, искро- защищённости обеспечивается также защищённость тканей от УФ облучения и при этом ткани сохраняют значительную остаточную прочность.

Таким образом, в настоящей работе решён вопрос о создании высокоэффективных негорючих тканей, которые можно рекомендовать для спецодежды пожарников, газо-, электросварщиков, газорезчиков и металлургов из натуральных и смешанных тканей. Тканевые материалы устойчивы к искрам и брызгам расплавленного металла с температурой 900–1000 °С. Ткани сохраняют огнезащитное действие после химической чистки, мыльно-содовой обработки (стирка), не обладают токсическими действиями на кожные покровы человека. По данным медико-биологических исследований, тканевые материалы относятся к IV классу токсичности, т.е. абсолютно нетоксичны. Устойчивость тканей к искрам и брызгам расплавленного металла с температурой 900–1000 °С позволяет использовать ткани для спецодежды металлургов и при этом ткани обладают ещё одной особенностью – они влаго-, воздухопроницаемы, т.е. могут обеспечить нормальный теплообмен с окружающей средой.

#### Литература

1. Тюганова М.А. Специфика требований к замедлителям горения текстильных материалов // Состояние и развитие работ по производству применению антипиренов. Тезисы докл. Всесоюзного совещания. г. Саки. 9-11.10.1990 г. С. 14–15. НИИТЭХим. (г. Черкассы).
2. Kicko-Walczak Ewa. Study on flame retardant un saturated polyester resins – an overview of past and new developments // 38 th. Macromolecular IUPAC Symposium. Warsaw. 9–14 July, 2000. P. 1305.
3. Новиков И.А., Бахтина Г.Д., Когнов А.Б. Полимерные материалы с пониженной горючестью. // Материалы 4 международной конференции. Волгоград, 17–20 окт. 2000. Волгоград. Политехник 2000. с. 92–106. РЖХим.2003, № 1.,19.– с. 331.
4. Пат. США, № 6258298, МПК<sup>7</sup>, С09К21/00, С09К21/02, Flame retardant compositions utilizing amino condensation compounds // Blount David H. – № 09/149847, заявл. 08.09.1998, опубл. 10.07.2001. РЖХим. 2003, № 2, 19У200П.
5. Заявка 1116773 ЕПВ, МПК<sup>7</sup>,С09К21/00, С09К21/12, Flame retardant compositions and flame retardant resin compositions // Hara Yoshiusa, Tamura Ken, Nishimura Takashi, Matsumoto Nobuo, Nippon Chemical Industrial Co. Ltd, № 99938584.2 Заявл.23.08.1999, опубл.18.07.2001. РЖХим. 2001, № 23, 19Т68П.
6. Пат. 2224775, Россия, МПК<sup>7</sup>, С09Д5/18, огнезащитная вспучивающаяся краска // Захваткин С.С., Фасюра В.Н., Владиславлева Е.Ю., № 2003110927/04, заявл. 17.04.2003, опубл.27.02.2004, РЖХим. 2004 № 10.
7. Егоров В.В., Григорьев Ю.А., Халтуринский Н.А., Берлин А.А., Полимерные материалы пониженной горючести // Тезисы докладов 5 международной конференции, Волгоград, 1-2 окт. 2003, Волгоград, Политехник, 2003. РЖХим. 2004. № 2, 19У222.
8. Пат.2208028, Россия, МПК<sup>7</sup>, С09Д5/18, огнезащитная композиция // Аликин В.Н., Кузмицкий Г.Э., Сегина Г.Ю., Чернышова С.В. и др., № 20021-2481/04, заявл. 28.01.2002, опубл.10.07.2003, РЖХим. 2004 № 1,19У184П.
9. Вологиров А.К. Ненасыщенные хлорсодержащие олигомеры и полимеры на их основе с пониженной горючестью // Весник Кабар.-Балк. гос. ун-та. Серия Хим. 2003, № 5, с. 87, РЖХим. 2004 № 20, 19.– С. 373.

10. Пат. 2028400, Россия, МПК<sup>7</sup>, Д06М,11/72, 13/236, С09К21/04, 21/08 // Д06М 101:06,101:36. Способ огнезащитной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов // Крюгенова Л.В., Лавренова Л.В., Самохвалов Е.П., Рило Р.П., Каратеев А.М.