

Исследование влияния огнезащитной модификации на структуру и свойства смесовых тканей

В. И. Бешапошникова^{1,a}, О. Н. Микрюкова¹, М. В. Загоруйко², В. А. Штейнле²

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

²Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина,
Российская Федерация
^avibesvi@yandex.ru

Аннотация. Определены оптимальные параметры процесса модификации смесовых хлопколавсановых тканей фосфорсодержащим замедлителем горения афламмитом KWB, обеспечивающие химическое взаимодействие и получение материалов пониженной горючести с кислородным индексом более 30 % об. без ухудшения прочностных свойств, с устойчивым к многократным мокрым обработкам огнезащитным эффектом.

Ключевые слова: огнезащита, модификация, свойства, структура, ткани.

Research of Fire-Protective Modification Influence on the Structure and Properties of Blended Fabrics

V. Besshaposhnikova^{1,a}, O. Mikryukova¹, M. Zagoruiko², V. Shteinle²

¹Russian State University named after A.N. Kosygina (Technologies, Design, Art),

²Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin, Russia
^avibesvi@yandex.ru

Abstract. The authors determined optimal process parameters of modification of blended cotton fabrics with phosphorus-containing flame retardant with AFLAMMIT® KWB that ensure their chemical interaction and producing materials of reduced combustibility with an oxygen index of more than 30% vol. without deterioration of strength properties, with a flame retardant effect resistant to multiple wet treatments.

Keywords: fire protection, modification, properties, structure, textile.

Снижение горючести полимерных и текстильных материалов бытового и технического назначения является актуальной проблемой, продиктованной легкой воспламеняемостью, высокой скоростью горения и распространения пламени с выделением токсичных ядовитых газов и дыма. Во всех странах мира проводятся исследования, направленные на повышение огнестойкости натуральных и химических волокон и текстильных материалов [1–13]. Достигнуты определенные успехи, однако прогресс не стоит на месте, появляются новые инновационные технологии и замедлители горения (ЗГ), способные образовывать наноструктуру огнезащищенного волокна, что обуславливает актуальность исследований, направленных на повышение эффективности модификации и изучение влияния замедлителей горения на структуру, свойства текстильных материалов.

В связи с этим целью работы является выявление особенностей огнезащитной модификации и исследование структуры и свойств огнезащищенных матери-

алов бытового и технического назначения, расширение ассортимента надежных конкурентоспособных отечественных материалов и изделий.

Наиболее перспективными и эффективными для снижения горючести текстильных материалов являются азот и фосфорсодержащие соединения. Поэтому объектом исследования являлись: замедлители горения – афламмит KWB (Aflammit KWB) – диалкилфосфонопропиониламид-N-метил, реактивное органическое соединение фосфора; катализатор – 70–75 % фосфорная кислота, сшивающий агент Квекодур DM 70 на основе меламинаформальдегидной смолы. В качестве текстильного объекта исследования выбраны хлопчатобумажные и смесовые хлопколавсановые ткани как самые распространенные в производстве спецодежды. Смесь волокон готовили в виде нетканых холстов с разным соотношением хлопковых и полиэфирных волокон.

Показатели свойств изучали по стандартным методикам: ГОСТ Р 50810-95; ИСО 6942-1981; ГОСТ

17922-72; ГОСТ 19297-73; ГОСТ 12.4.049-78; ГОСТ ИСО 10528, ГОСТ 10550-93, ГОСТ 12.1.044-89, ГОСТ 3813-72, ГОСТ 18976-73. Структуру текстильных материалов исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на спектрофотометре Spesord-75 IR и Фурье-спектрометре Infraium FT-801. Исследование процессов пиролиза осуществляли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе TGA Q500 фирмы Intertec Corp. в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин. Кислородный индекс определяли по ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) на установке Stenton Redcroft при давлении кислорода в системе 0,18 МПа и азота 0,19 МПа. Время остаточного горения и тления и длину обугленного участка проб исследовали на лабораторной установке по ГОСТ 11209-2014 на пяти элементарных пробах размером 50x200 мм, поджигали пламенем газовой горелки с высотой факела 50 мм в течение 30 с. С помощью секундомера (ГОСТ 8.423-81) фиксировали длительность остаточного горения и тления. Длину обугленных участков измеряли линейкой (ГОСТ 427-75). Оценку огнестойкости осуществляли с учетом критериев ГОСТ 11209-2014: огнестойкий – длина обугленного участка не более ½ длины образца, не огнестойкий – длина обугленного участка более ½ длины образца.

Модификацию осуществляли методом плюсования. Приготовление модифицирующего раствора осуществляли разбавлением замедлителя горения дистиллированной водой до требуемой концентрации вещества в пропиточном растворе. После модификации, сушки и термообработки избыток антипирена и удаление остатков фосфорной кислоты осуществляли промывкой ткани в холодной воде с добавлением смягчителя с последующей окончательной сушкой.

Оптимизацию параметров процесса модификации тканей раствором замедлителей горения проводили полным трехфакторным экспериментом. Выбраны наиболее значимые независимые друг от друга факторы и наложены ограничения области варьирования. В результате получена математическая модель зависимости кислородного индекса y от параметров обра-

ботки: x_1 – концентрация замедлителя горения в растворе, мл/л; x_2 – температура модифицирующего раствора, °С; x_3 – продолжительность обработки, сек.

Полученная математическая модель – уравнение регрессии имеет вид:

$$y = 28.14 + 2.29x_1 + 1.68x_2 + 0.89x_3 + 0.5x_1x_2 - 0.33x_2x_3 + 0.23x_1x_2x_3.$$

Оптимизация симплексным методом позволила определить оптимальные параметры процесса обработки ткани раствором замедлителей горения: концентрация основного вещества в модифицирующем растворе 20 %, температура раствора – 100–110 °С, продолжительность пребывания текстильного материала в растворе 3Г 340–360 с. Расчетные данные оптимальных параметров процесса модификации были подтверждены экспериментально. По данным, полученным при исследовании сорбции 3Г текстильным материалом, в этих условиях достигается максимальное количество связанного тканью 3Г, а выбранная продолжительность обработки обеспечивает достижение сорбционного равновесия. При этом повышение температуры до 100–110 °С приводит к заметному увеличению скорости процесса сорбции.

Определены оптимальные условия термообработки. Наибольший привес замедлителя горения достигается при модификации ткани раствором 3Г, содержащим 1 % фосфорной кислоты, с последующей термообработкой при 150 °С в течение 5 мин.

Исследование влияния волокнистого состава смеси хлопколавсановой ткани, модифицированной 30 и 20 % раствором афламита КWB, на показатель горючести – кислородный индекс (КИ) (рис. 1, кривые 1 и 2) и привес замедлителя горения (Δm), (кривые 3 и 4) показало, что с увеличением концентрации 3Г в растворе привес замедлителя горения изменяется незначительно, на 1,3–2,4 %.

Следовательно, увеличение концентрации модифицирующего раствора с 20 до 30 % экономически нецелесообразно.

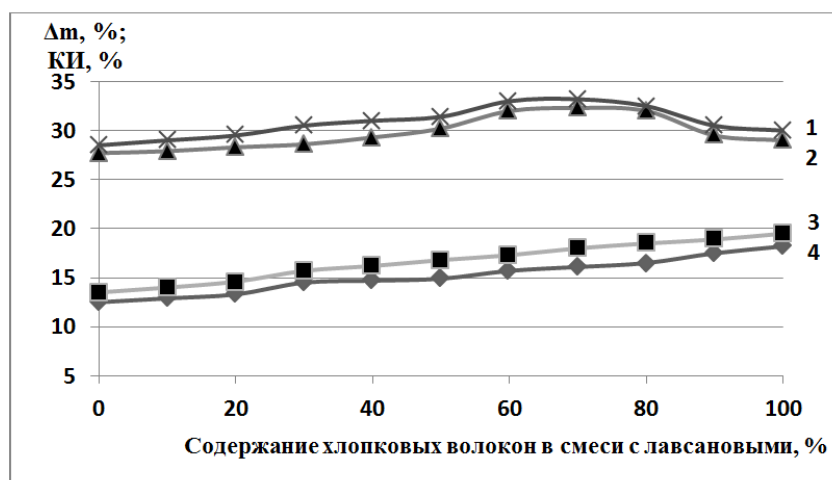


Рисунок 1 – Зависимость показателя воспламеняемости кислородного индекса (КИ кривые 1 и 2) и привеса замедлителя горения (Δm кривые 3 и 4) от состава хлопколавсановой ткани и концентрации афламита КWB в модифицирующем растворе 1 и 3 – 30 %; 2 и 4 – 20 %

Отмечено, что афламмит KWB более эффективен для огнезащиты хлопковых волокон. Так, 100 % хлопковое волокно характеризуется большим привесом ЗГ и значением КИ 29 % об. по сравнению с полиэфирным волокном 27,7 % об. (рис. 1). Поэтому с увеличением содержания хлопковых волокон в структуре хлопколавсановой ткани ее огнестойкость возрастает. Кроме того, при соотношении волокон Хл: ПЭ 60:40...80:20 % наблюдается прирост КИ, вероятно, за счет взаимного влияния продуктов деструкции огнезащищенных волокон на процессы пиролиза и горения смесовых полотен. Таким образом, определено оптимальное соотношение волокон в смесовой ткани, которое обеспечивает высокую огне-

стойкость с кислородным индексом 29,5–33,5 % об. при модификации 20 % раствором афламмита KWB (табл. 1).

Незначительные изменения показателей горючести смесовых тканей после пятикратной мокрой обработки (табл. 1) свидетельствуют о достижении устойчивого огнезащитного эффекта. Ткани характеризуются отсутствием остаточного горения и тления. Длина обугленного участка не превышает нормативные требования, не более 10 см. Следовательно, по показателям горючести модифицированные ткани можно отнести к трудновоспламеняемым материалам.

Таблица 1 – Данные изменения показателей горючести смесовых тканей после стирки

Состав смесовых хлопколавсановых тканей, модифицированных афламмитом KWB: %	Поверхностная плотность, г/м ²	Кислородный индекс, %, об.		Остаточное горение, с., до стирки/после	Остаточное тление, с., до стирки/после	Длина обугленного участка проб, см	
		до стирки	после			до стирки	после
(60Хл:40Лс) +18,23Г	293	29,5	28,5	0/0	0/0	3,2	5,1
(70Хл:30Лс) +20,33Г	295	31,0	30,0	0/0	0/0	2,8	4,9
(80Хл:20Лс) +23,63Г	352	33,5	31,5	0/0	0/0	2,0	4,2

Характеристики физико-механических свойств огнезащищенных тканей, представленные в таблице 2, незначительно на 5–10 % снижаются по сравнению с показателями свойств неогнезащищенных тканей и по всем показателям отвечают нормативным требо-

ваниям ГОСТ 11209-2014. С увеличением содержания лавсановых волокон в структуре тканей устойчивость к истиранию по плоскости и прочность при растяжении этих полотен возрастают на 7–10 %.

Таблица 2 – Показатели физико-механических свойств огнезащищенных и исходных тканей

Состав смесовых хлопколавсановых тканей, %	Разрывная нагрузка, Н, основа/уток	Раздирающая нагрузка, Н, основа/уток	Стойкость к истиранию по плоскости, цикл	Изменение линейных размеров после мокрой обработки, %, основа/уток
60Хл:40Лс (исходная)	1850/1480	105/92	15200	2,5/2,0
(60Хл:40Лс) +18,23Г	1790/1370	98/91	14900	2,0/1,5
70Хл:30Лс (исходная)	1810/1460	103/90	14650	3,0/2,5
(70Хл:30Лс) +20,33Г	1700/1390	95/87	14550	2,6/2,0
80Хл:20Лс (исходная)	1740/1350	100/88	15050	3,5/3,0
(80Хл:20Лс) +23,63Г	1660/1290	92/81	14320	2,0/1,4

Примечание: коэффициент вариации по показателям свойств не превышает 4,0 %.

Модифицированные ткани в меньшей степени изменяют линейные размеры после мокрой обработки, что обусловлено дополнительной релаксацией внутренних напряжений и усадкой тканей в процессе огнезащитной обработки и последующей сушки и термообработки.

Учитывая, что модифицированные в оптимальных условиях ткани характеризуются высоким показателем кислородного индекса, устойчивым к многократным стиркам (табл. 1), то можно предположить, что в этих условиях имеет место химическое взаимодействие замедлителя горения с целлюлозой и сшивающим агентом, что подтверждается данными инфракрасной спектроскопии.

В ИК спектрах (рис. 2) образца, модифицирован-

ного афламмитом KWB, значительно уменьшается интенсивность и площадь полосы в области 3525 см⁻¹, соответствующей колебаниям валентных связей ОН-групп целлюлозы (кривые 2 и 3), что может быть обусловлено взаимодействием афламмита KWB замещением гидроксильной группы целлюлозы.

Кроме того, в структуре модифицированной ткани (кривая 3) присутствуют полосы в области 1490 и 822 см⁻¹, характерные для афламмита KWB и свидетельствующие о присутствии фосфора в молекуле модифицированной целлюлозы. При этом после стирки эти полосы сохраняются (кривая 4), что, вероятно, обусловлено химическим взаимодействием афламмита KWB и целлюлозы по схеме:

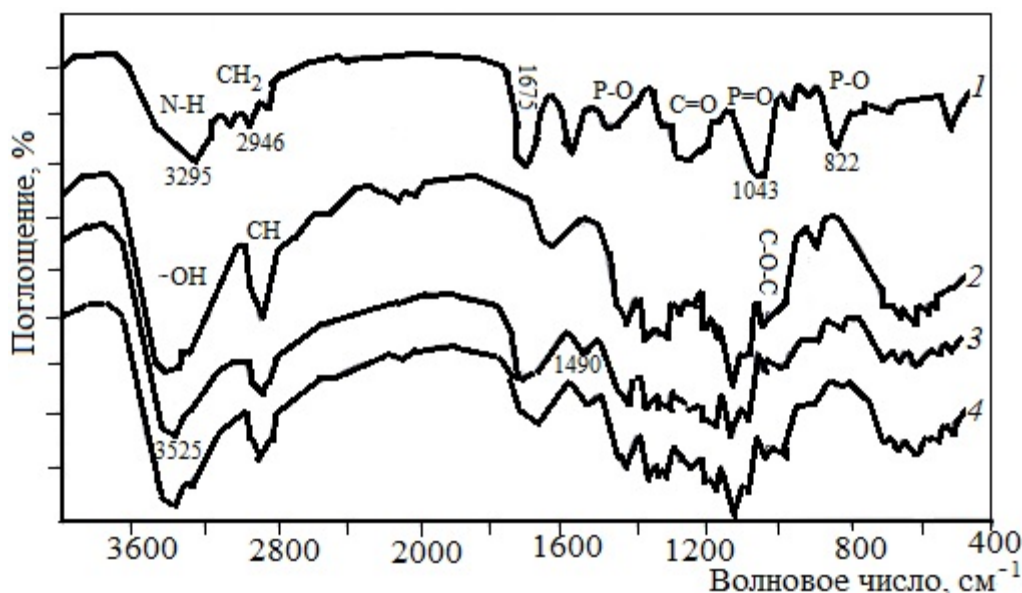
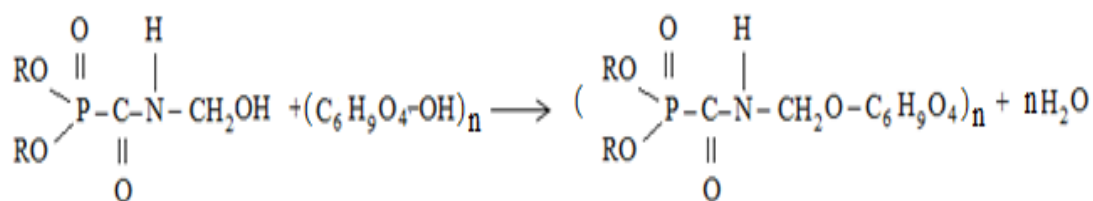


Рисунок 2 – Данные ИКС:

1 – афламмит KWB; 2 – исходная ткань; 3 – ткань модифицированная афламмита KWB до стирки;
4 – образец № 3 после стирки

Таким образом, в результате исследований:

разработан способ огнезащиты, в результате которой текстильные хлопчатобумажные и хлопколавсановые ткани приобретают новое качество – устойчивость к воздействию высоких температур и пламени при сохранении физико-механических свойств;

представлена математическая модель зависимости показателя воспламеняемости ткани от параметров модификации замедлителем горения афламмитом KWB. Определены условия процесса, обеспечивающие получение целлюлозных тканей с кислородным индексом более 30 % об. Уравнение регрессии позволяет управлять процессом модификации целлюлозных полотен фосфорсодержащим замедлителем горения афламмитом KWB и получать хлопчатобумаж-

ные ткани с разной степенью огнезащиты с учетом предъявляемых требований и назначения изделий;

разработан ассортимент и определены показатели качества огнезащищенных материалов для спецодежды и других изделий бытового и технического назначения, не уступающие по показателям огнестойкости и физико-механическим свойствам известным аналогам;

показано образование химических связей при взаимодействии афламмита KWB с целлюлозой;

выявлены особенности и закономерности процесса модификации и установлена взаимосвязь параметров процесса огнезащитной обработки со структурой и свойствами материалов и изделий легкой промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева, Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – Москва : Наука, 1981. – 279 с.
2. Заиков, Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Г. Е. Заиков. – Москва : НОТ, 2008. – 421 с.
3. Kilinc, F. S. Handbook of fire resistant textiles / F. S. Kilinc. – Oxford ; Philadelphia : Woodhead Publ., 2013. – 318 p.
4. Rosace, G. Flame retardant for textiles. Flame retardants: composites and nano composites / G. Rosace, P. M. Visakh, Y. Arao (eds.). Chapter 9. – New-York : Springer International Publishing, 2015. – P. 209–247.
5. Середина, М. А. Особенности огнезащиты и горения многокомпонентных волокнистых систем / М. А. Середина, М. А. Тюганова, Л. С. Гальбрайт // Химические волокна. – 2001. – № 6. – С. 21–24.

6. Огнезащитная модификация синтетических материалов под воздействием лазерного излучения / В. И. Бешапошникова [и др.] // Химические волокна. – 2008. – № 1. – С. 48–52.
7. Бычкова, Е. В. Огнезащищенные вискозные волокнистые материалы / Е. В. Бычкова, Л. Г. Панова // Химические волокна. – 2016. – № 3. – С. 41–48.
8. Chen, S. Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoxy cyclotriphosphazene / S. Chen, Q.-K. Zheng, G.-D. Ye, G.-K. Zheng // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 698–702.
9. Исследование воспламеняемости текстильных материалов / В. И. Бешапошникова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2013. – № 5 (347). – С. 11–13.
10. 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.
11. Бешапошникова, В. И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокон / В. И. Бешапошникова // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48 (2). – С. 67–70.
12. Перепелкин, К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2005. – № 2. – С. 37–51.
13. Зубкова, Н. С. Принципы выбора замедлителей горения для снижения пожарной опасности гетероцепных волокнообразующих полимеров / Н. С. Зубкова, Н. Г. Бутылкина, Л. С. Гальбрайт // Химические волокна. – 1999. – № 4. – С. 17–21.

REFERENCES

1. Aseeva, R. Burning of polymeric materials / R. Aseeva, G. Zaikov. – Moscow : Nauka, 1981. – 279 p.
2. Zaikov, G. Burning, destruction and stabilization of polymers / G. Zaikov. – Moscow : NOT, 2008. – 421 p.
3. Kilinc, F. Handbook of fire resistant textiles / F. Kilinc. – Oxford ; Philadelphia : Woodhead Publ., 2013. – 318 p.
4. Rosace, G. Flame retardant for textiles. Flame retardants: composites and nano composites / G. Rosace, P. Visakh, Y. Arao (eds.). Chapter 9. – New-York : Springer International Publishing, 2015. – P. 209–247.
5. Seredina, M. Features of fire protection and combustion of multi-component fiber systems / M. Seredina, M. Tuganova, L. Halbreich // Chemical fiber. – 2001. – № 6. – P. 21–24.
6. Fireproof modification of synthetic materials under the influence of laser radiation / V. Besshaposhnikova [et al.] // Chemical Fibers. – 2008. – № 1. – P. 48–52.
7. Bychkova, E. Fireproof viscose fibrous materials / E. Bychkova, L. Panova // Chemical fibers. – 2016. – № 3. – P. 41–48.
8. Chen, S. Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoxy cyclotriphosphazene / S. Chen, Q.-K. Zheng, G.-D. Ye, G.-K. Zheng // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 698–702.
9. Investigation of the inflammability of textile materials / V. Besshaposhnikova [et al.] // News of higher educational institutions. Technology of the textile industry. – 2013. – № 5 (347). – P. 11–13.
10. Kim, U.-J. Thermal Decomposition of native cellulose: influence on crystallite Size / U.-J. Kim, S. Eom, M. Wada // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Vol. 95, Issue 5. – P. 778–781.
11. Besshaposhnikova, V. Investigation of the effect of phosphorus-containing flame retardants on the structure, properties, and processes of pyrolysis of PAN fibers / V. Besshaposhnikova // Proceedings Of The Universities. Chemistry and Chemical Technology. – 2005. – Vol. 48 (2). – P. 67–70.
12. Perepelkin, K. Principles and methods of modification of fibers and fibrous materials / K. Perepelkin // Chemical fibers. – 2005. – № 2. – P. 37–51.
13. Zubkova, N. Principles of selection of retardants to reduce fire risk hetero-fibre-forming polymers / N. Zubkova, N. Butylkina, L. Halbreich // Chemical fiber. – 1999. – № 4. – P. 17–21.

SPISOK LITERATURY

1. Aseeva, R. M. Gorenje polimernih materialov / R. M. Aseeva, G. E. Zaikov. – Moskva : Nauka, 1981. – 279 s.
2. Zaikov, G. E. Gorenje, destruktivna i stabilizatsija polimerov / G. E. Zaikov. – Moskva : NOT, 2008. – 421 s.
3. Kilinc, F. S. Handbook of fire resistant textiles / F. S. Kilinc. – Oxford ; Philadelphia : Woodhead Publ., 2013. – 318 p.
4. Rosace, G. Flame retardant for textiles. Flame retardants: composites and nano composites / G. Rosace, P. M. Visakh, Y. Arao (eds.). Chapter 9. – New-York : Springer International Publishing, 2015. – P. 209–247.
5. Seredina, M. A. Osobennosti ognезaschity i gorenija mnogokomponentnyh voloknistyh sistem / M. A. Seredina, M. A. Tjuganova, L. S. Gal'brajht // Himicheskie volokna. – 2001. – № 6. – S. 21–24.
6. Ognезaschitnaja modifikatsija sinteticheskikh materialov pod vozdejstviem lazernogo izlucheniya / V. I. Besshaposhnikova [i dr.] // Himicheskie volokna. – 2008. – № 1. – S. 48–52.
7. Bychkova, E. V. Ognезaschischennye viskoznye voloknistye materialy / E. V. Bychkova, L. G. Panova // Himicheskie volokna. – 2016. – № 3. – S. 41–48.
8. Chen, S. Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoxy cyclotriphosphazene / S. Chen, Q.-K. Zheng, G.-D. Ye, G.-K. Zheng // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 698–702.

9. Issledovanie vosplamenjaemosti tekstil'nyh materialov / V. I. Besshaposhnikova [i dr.] // Izvestija Vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2013. – № 5 (347). – S. 11–13.
10. Kim, U.-J. Thermal Decomposition of native cellulose: iInfluence on crystallite Size / U.-J. Kim, S. H. Eom, M. Wada // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Vol. 95, Issue 5. – P. 778–781.
11. Besshaposhnikova, V. I. Issledovanie vlijanija fosforsoderzhaschih zamedlitelej gorenija na strukturu, svojstva i protsessy piroliza PAN volokon / V. I. Besshaposhnikova // Izvestija Vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. – 2005. – T. 48, № 2. – S. 67–70.
12. Perepelkin, K. E. Printsipy i metody modifitsirovanija volokon i voloknistyh materialov / K. E. Perepelkin // Himicheskie volokna. – 2005. – № 2. – S. 37–51.
13. Zubkova, N. S. Printsipy vybora zamedlitelej gorenija dlja snizhenija požarnoj opasnosti geterotsepnih voloknoobrazujuschih polimerov / N. S. Zubkova, N. G. Butylkina, L. S. Gal'brajkh // Himicheskie volokna. – 1999. – № 4. – S. 17–21.

Статья поступила в редакцию 30.10.2017