

Для цитирования:

Бычкова Е.В., Щербина Н.А., Панова Л.Г. Исследование взаимодействия компонентов огнезамедлительной системы с полиакрилонитрильным волокном. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 77–82.

For citation:

Bychkova E.V., Sherbina N.A., Panova L.G. Investigation of interaction of components fire-retardant system with polyacrylonitrile fibre. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 77–82.

УДК 677.17.494

Е.В. Бычкова, Н.А. Щербина, Л.Г. Панова

Елена Владимировна Бычкова (✉), Лидия Григорьевна Панова

Кафедра «Химические технологии», Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Саратовская область, 413100, Российская Федерация

E-mail: xtsgtu@yandex.ru (✉), xt@techn.sstu.ru

Наталья Александровна Щербина

Кафедра «Естественно-научные дисциплины и химические технологии», Балаковский инженерно-технологический институт (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ул. Чапаева, 140, Балаково, Саратовская область, 413853, Российская Федерация

E-mail: nat80371@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ОГНЕЗАМЕДЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМ ВОЛОКНОМ

Установлено наличие химического взаимодействия между полиакрилонитрильным волокном и компонентами огнезамедлительной системы с образованием химических связей между карбонильными группами волокна и гидроксильными и метилольными группами замедлителей горения. Доказана возможность повышения огнезащитного эффекта при использовании в составе комплексной ванны фиксирующего агента – крахмала и модификацией свежесформованного волокна. По показателям горючести разработанные волокна относятся к классу трудновоспламеняемых.

Ключевые слова: полиакрилонитрильное волокно, модификация, замедлители горения, огнезамедлительная система, механизмы взаимодействия, показатели горючести

E.V. Bychkova, N.A. Sherbina, L.G. Panova

Elena V. Bychkova (✉), Lidiya G. Panova

Department of Chemical Technologies, Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, pl. Svobody, 17, Engels, 413100, Russia,

E-mail: xtsgtu@yandex.ru (✉), xt@techn.sstu.ru

Natalia A. Sherbina

Department of Applied and Pure Sciences and Chemical Technologies, Balakovo Institute of Engineering and Technology - a branch of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education "National Research Nuclear University" MEPhI", Chapaev str., 140, Balakovo, 413853, Russia, E-mail: nat80371@yandex.ru

INVESTIGATION OF INTERACTION OF COMPONENTS FIRE-RETARDANT SYSTEM WITH POLYACRYLNITRILE FIBRE

The interaction of acrylic fibres with the components of the fire-retardant system was studied by the use of complex of methods. Formation of chemical linkages was found between carbonyl groups of the fibre and hydroxyl and methylol groups of flame-retardants. It was confirmed by infrared spectroscopy. In spectra of the modified fibres bands of vibrations of the carbonyl group are greatly reduced. Band corresponding to the stretching vibrations of the absorption bands of phosphorus-oxygen-carbon bond is appeared. Bands of absorption of groups belonging to flame retardants are observed. Further evidence of the chemical interaction between acrylic fibres and components of the fire-retardant system is the presence of peaks of stretching vibrations of the previously mentioned groups in the modified fibres subjected to wet treatments. Direct involvement of the carbonyl groups in the reaction with the formation of the phosphorus-oxygen-carbon bond is proved by the decrease quantity of the carbonyl groups on the relation to the methylene group by comparing the ratio of optical densities corresponding to the absorption bands of these groups. Possibility of increase of the fire resistance of the fibre was revealed at introduction in the bath modifying of starch, performing the role of a fixing agent. Starch possesses the ability to form difficult soluble complexes in water. It is creating a protective layer on the surface of acrylic fibre, that prevents delete of the flame retardants from surface of modified fibre during its wet treatments. The increase in efficiency of interaction of the flame retardants with acrylic fibre was shown in the modification of newly formed fibre having unformed structure and a large number of open pores. Newly formed acrylic fibre has better sorption capacity compared with conditioned fibre, and it is capable to better interaction with components of the fire-retardant system. As a result it was stated that fibres obtained belong to the class of flame-retardant

Key words: acrylic fibre, modification, flame retardants, fire-retardant system, interaction mechanisms, flammability indicators

ВВЕДЕНИЕ

Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна имеют широкое применение в текстильной промышленности, в производстве материалов технического назначения, углеродных волокон, их используют как армирующие системы при получении полимерных композиционных материалов.

Особенностями ПАН волокон, полученных из чистого полиакрилонитрила, являются высокая степень ориентации и плотность структуры, гидрофобность и высокая энергия межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Такие волокна в водных растворах практически не набухают, и их модификация затрудняется. В связи с

этим в промышленном масштабе выпускают ПАН волокна из сополимера, который содержит акрилонитрил (93% масс.), метилметакрилат (5,7%) и итаконовую кислоту (1,3%) [1].

Существенным недостатком ПАН волокон является их легкая воспламеняемость и горючесть (температура воспламенения составляет 250 °С, а кислородный индекс (КИ) равен 18% об.) [2]. Для огнезащиты ПАН сополимера следует осуществлять иницирование процессов циклизации, приводящих к повышению выхода карбонизованного остатка и уменьшению выхода горючих летучих продуктов термолитизации полимера. С этой целью наиболее эффективно применение фосфор-, азот-содержащих замедлителей горения (ЗГ) [3].

Огнезащита полиакрилонитрильных волокон достаточно сложна вследствие особенностей их структуры. Поэтому, используя отдельные виды ЗГ, высокую степень огнезащиты волокна можно обеспечить только при введении в ПАН волокно значительных количеств ЗГ.

Применение огнезамедляющих систем (ОГЗС), содержащих смеси ЗГ, обладающих синергетическим эффектом, способствует как уменьшению общего количества вводимого в волокно ЗГ, так и повышению огнезащитного эффекта на волокне.

Эффективность действия ОГЗС во многом зависит от способности отдельных составляющих смеси вступать во взаимодействие с защищаемым волокном.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с компонентами ОГЗС, в состав которой входили: диаммонийхлоридная соль диамидометилфосфоновой кислоты (нофлан (Т-2)), N-метилол (О,О-диметилфосфопропионамид), так называемый пироватекс (ПВТ), мочевины (МО). Для фиксации компонентов ОГЗС в структуре ПАН волокна и сохранения огнезащитного эффекта использовался полисахарид – крахмал (КР).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Огнезащиту ПАН волокна проводили при обработке кондиционного (готового) волокна водным раствором ОГЗС, а также инклюдированием компонентов ОГЗС в свежесформованное ПАН волокно, взятое с технологической линии производства ООО «Композит-Волокно» (г. Саратов), после стадий формования и промывки. Процесс модификации осуществлялся по стадиям: пропитка волокна водными растворами ОГЗС, содержащих 20% масс. ЗГ, при модуле ванны 5 и температуре 20 ± 5 °С; термообработка в течение 10 мин, при температуре 150 ± 2 °С; промывка при 40 ± 2 °С; сушка до постоянной массы при температуре окружающей среды, чтобы не подвергать уже термообработанное после модификации волокно дополнительному термическому воздействию.

Для изучения взаимодействия компонентов композиций применяли метод инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием однолучевого отечественного ИК-Фурье спектрометра ФСМ 1201.

Показатель горючести – кислородный индекс определяли по ГОСТ 12.1.044-89.

Коэффициент эффективности сорбционно-го взаимодействия (Δ_b) ПАН волокон с ЗГ, харак-

теризующий сохранение ЗГ на волокне после мокрой обработки, рассчитывали по отношению количества ЗГ, оставшегося на волокне после стирки, к количеству ЗГ, удержанного волокном после пропитки [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сополимерном ПАН волокне реакционноспособными являются карбоксильные и нитрильные группы, способные образовывать карбоксилат-ионы. Для него характерно наличие в ИК спектре полос поглощения на частотах: 2242 см^{-1} , соответствующей колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ группы; 1736 см^{-1} , относящейся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп; 2923 и 2852 см^{-1} , характеризующих колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в группах CH и CH_2 .

Замедлители горения Т-2 и ПВТ в ИК спектре имеют характеристичные полосы, соответствующие валентным колебаниям связей $\text{P}=\text{O}$ (1250 см^{-1}). В спектре Т-2 присутствуют также полосы валентных колебаний группы $\text{P}-\text{CH}_3$ (1300 см^{-1}); валентных и деформационных колебаний связей NH_2 групп (3400 и 1650 см^{-1}). Для ПВТ характеристичными являются полосы поглощения, наблюдаемые при частотах: 1731 см^{-1} – валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$; 3272 см^{-1} – валентные колебания групп $-\text{OH}$, $-\text{NH}$; 1550 см^{-1} – деформационные колебания $-\text{NH}$ и валентные колебания $\text{C}-\text{N}$ групп.

Взаимодействие волокна с ПВТ и Т-2, очевидно, осуществляется по внутримолекулярной реакции по карбонильным группам ПАН сополимера с раскрытием двойной связи с реакционноспособными группами замедлителей горения – гидроксильными группами диамидметилфосфоновой кислоты (продукта гидролиза Т-2) (схема 1) и метилольными группами пироватекса (схема 2).

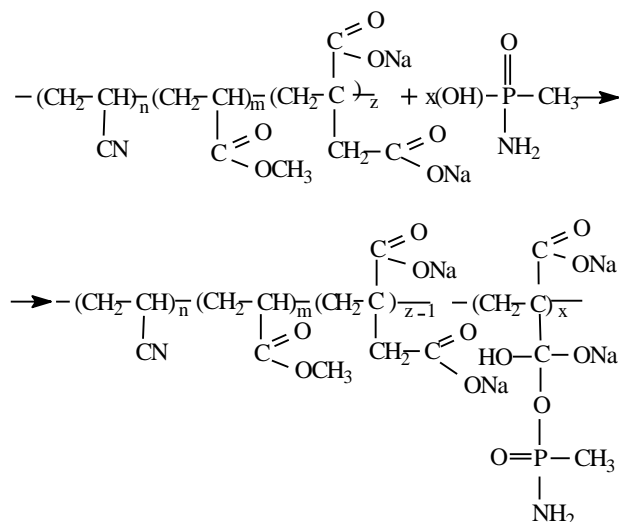


Схема 1
Scheme 1

нильной и метиленовых групп, полученных при исследовании ИК спектров исходного и модифицированного волокнистого материала и установлено существенное уменьшение количества С=О групп по отношению к метиленовым, что доказывает непосредственное участие карбонильных групп в ходе реакции с образованием Р-О-С связи при принятых нами условиях эксперимента.

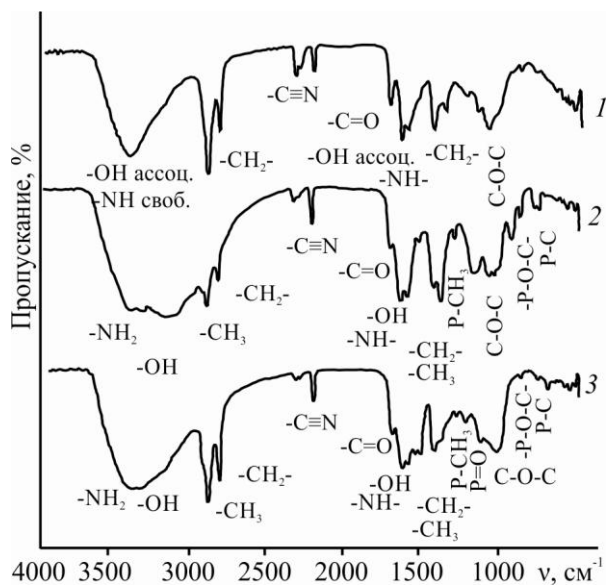


Рис. 2. ИК спектры ПАН волокон: 1 – ПАН волокно немодифицированное; 2,3 – ПАН волокно, модифицированное из ванн состава, % масс.: 2 – 20Т-2+2,5КР+2,5МО; 3 – 20ПВТ+2,5МО+2,5КР

Fig. 2. IR spectra of PAN fibres: 1 - unmodified PAN fibre; 2,3 - PAN fibre modified in the baths of the composition, % wt.: 2 – 20T-2+2.5 KP+2.5 MO; 3 – 20 PBT+2.5 MO+2.5 KP

80% (табл. 2). Крахмал обладает способностью образовывать труднорастворимые в воде комплексы. Кроме того, КР является обволакивающим средством и может создавать защитный слой на поверхности ПАН волокна, который также будет предотвращать удаление ЗГ из структуры волокна при водных обработках.

Образцы модифицированных волокон не загораются при поджигании их на воздухе и при воздействии пламени обугливаются. Кислородный индекс модифицированных волокон повышается с 19,0 до 25,0-32,0% об. (табл. 2), а после водных обработок волокон, модифицированных из ванн состава 20 (Т-2+ПВТ)+2,5 КР+2,5 МО, КИ сохраняется и составляет 27,0% об.

Таблица 2

Влияние состава ванны на эффективность сорбционного взаимодействия ЗГ с ПАН волокном
Table 2. Effect of composition of the bath on the efficiency of sorption interaction of fire-retardants with the PAN fibre

Состав пропиточной ванны, % масс.	Э _в , %	КИ, % об.	
		про-питка	про-мывка
-	-	19,0	
20 (Т-2+ПВТ)+2,5 КР	66/70	26,5/31,5	23,0/25,0
20 (Т-2+ПВТ)+2,5 МО	66/89	27,5/36,0	26,5/28,0
20 (Т-2+ПВТ)+2,5 МО+2,5 КР	80/83	32,0/40,5	27,0/28,5

Примечание: значения показателей для модифицированных ПАН волокон: в числителе – для кондиционных; в знаменателе – для свежеформованных волокон
Note: the values of the indicators for the modified PAN fibres: in the numerator - for fibres undergoing conditioning; the denominator - for newly formed fibres

Таблица 1

Оптические плотности (J) групп ПАН волокна
Table 1. Optical densities (J) of groups of PAN fibre

Состав пропиточной ванны, % масс.	Оптическая плотность групп, усл. ед.		Соотношение, J(C=O)/J(CH₂)
	C=O	CH₂	
-	0,076	0,109	0,697
20 Т-2+2,5 МО+2,5 КР	0,046	0,333	0,137
20 ПВТ+2,5 МО+2,5 КР	0,032	0,135	0,233
20(Т-2+ПВТ)+2,5 МО+2,5 КР	0,019	0,079	0,243

Наличие химического взаимодействия компонентов ОГЗС с ПАН волокном, установленное методом ИК спектроскопии, подтверждается также расчетом коэффициента эффективности сорбционного взаимодействия (Э_в) ПАН волокна с ЗГ, характеризующего сохранение ЗГ на волокне после мокрой обработки, причем введение в модифицирующую ванну крахмала в качестве фиксирующего агента повышает этот показатель до

Свежеформованное ПАН волокно, имеющее несформировавшуюся структуру и высокую пористость, обладает лучшей сорбционной способностью по сравнению с кондиционным волокном и способно к более глубокому взаимодействию с компонентами ОГЗС с образованием водородных и химических связей [5]. Анализ ИК спектров модифицированных свежеформованных волокон показал значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения связи С=О, а также наличие в спектрограмме волокна пиков колебаний, относящихся к колебаниям групп ЗГ и их сохранность в волокне, прошедшем стадию промывки.

Химизм взаимодействия компонентов ОГЗС со свежеформованным ПАН волокном аналогичен их взаимодействию с готовым ПАН волокном.

Для структуры свежесформованных ПАН волокон характерны развитая внутренняя поверхность, большое количество открытых пор, занимающих 50-60% объема. Сушка волокна приводит к усадке полимерного каркаса, при этом поры коллапсируются, и молекулы ЗГ сохраняются в структуре волокнистого материала, что, в свою очередь, повышает эффективность взаимодействия ЗГ с ПАН волокном и снижает горючесть волокон, даже подвергнутых мокрому обработкам (табл. 2).

Разработанные огнезащищенные ПАН волокна, имеют после промывок КИ > 27,0% об., что соответствует трудногораемым материалам.

ВЫВОДЫ

Установлено химическое взаимодействие полиакрилонитрильного волокна с компонентами огнезамедлительной системы: в спектрах модифицированных волокон обнаружены полосы, соответствующие группам самих замедлителей горения; значительно уменьшаются полосы колебаний связи C=O (1736 см^{-1}) и появляется полоса

при $\sim 940\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи P-O-C, что свидетельствует о химическом взаимодействии между карбонильными группам полиакрилонитрильного сополимера и реакционноспособными группами замедлителей горения.

Расчетом коэффициента эффективности сорбционного взаимодействия подтверждено химическое взаимодействие компонентов огнезамедлительных систем с полиакрилонитрильным волокном и показана эффективность использования крахмала в качестве фиксирующего агента при модификации волокон.

Установлено влияние компонентов огнезамедлительных систем на показатели горючести модифицированных волокон. Кислородный индекс возрастает для модифицированных кондиционных волокон до 32,0% об. и модифицированных свежесформованных волокон до 40,5% об. с сохранением огнезащитных свойств после промывки волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гаранина О.А., Бардаш Н.А., Романкевич О.В.** Реакционная модификация волокнистых материалов. Киев: КНУТД. 2013. 159 с.
2. **Конкин А.А., Кудрявцев Г.И., Щетинин А.М., Дружинина Т.В., Мухин Б.А.** Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия. 1978. 424 с.
3. **Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А.** Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия. 1986. 224 с.
4. **Крылова Н.Н., Панова Л.Г., Артеменко С.Е.** *Хим. волокна*. 1998. № 4. С. 37-38.
5. **Бардаш Н.А., Гудзенко Н.В., Гаранина О.А., Романкевич О.В.** Исследование волокнистых материалов на основе ПАН после функционализации поверхности. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2013. №1. С. 243-247.
6. **Геллер А.А., Геллер Б.Э.** Физико-химические и технологические аспекты инклюзионного модифицирования химических волокон. *Хим. волокна*. 1990. № 3. С. 8-17.

REFERENCES

1. **Garanina O.A., Bardash N.A., Romankevich O.V.** The reaction modification of fibrous material. Kiev: KNUTD. 2013. 159 p. (in Russian).
2. **Konkin A.A., Kudryavtsev G.I., Shchetinin A.M., Druzhinina T.V., Mukhin B.A.** Thermo, heat-resistant and flame-retarding fibers. M.: Khimiya. 1978. 424 p. (in Russian).
3. **Kopylov V.V., Novikov S.N., Oksentevich L.A.** Polymeric materials with low flammability. M.: Khimiya. 1986. 224 p. (in Russian).
4. **Krylova N.N., Panova L.G., Artemenko S.E.** *Chem. Volokna*. 1998. N 4. P. 37-38 (in Russian).
5. **Bardash N. A., Gudzenko N.V., Garanina O. A., Romankevich O. V.** Investigation of fibrous materials based on the PAN after surface functionalization. *J. Khmelnytsky National University*. 2013. N 1. P. 243-247 (in Russian).
6. **Geller A.A., Geller B.E.** Physico-chemical and technological aspects of the inclusive modification of chemical fibres. *Chem. Volokna*. 1990. N 3. P. 8-17 (in Russian).

Поступила в редакцию 06.05.2016
Принята к опубликованию 13.07.2016

Received 06.05.2016
Accepted 13.07.2016