

УДК 541.64+128

УЛУЧШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН АНТИПРИЕНАМИ

Соискатель, **Д.Т.Шодиев**

(Гулистанский государственный университет)

д.х.н., профессор, **Р.И.Исмаилов**

(Ташкентский государственный технический университет)

д.т.н., профессор, **Р.М.Давлатов**

(Гулистанский государственный университет)

***Аннотация.** В работе проведено исследований синтеза антиприена с составом: серицин, полиэтиленгликоль и мочевины. Следует отметить, что модификация натурального волокна предлагаемыми растворами антиприеновой композиции по сравнению с фабричным составом состоят из меньшего количества компонентов и следовательно, легко могут быть приготовлены в условиях текстильно-прядильных предприятий и, по результатам эксперимента видно, что модификация приводит к сохранению огнеупорности натурального волокна, а также, прочности при разрывной нагрузке. Таким образом, исследование влияния растворов на основе натуральных полимеров показало возможность улучшения огнеупорности и физико-механических свойств.*

***Ключевые слова:** антиприен, модификация, серицин, полиэтиленгликоль, карбамид, огнеупорность, физико-механические свойства, текстильный материал, хлопковое волокно, раствор.*

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGICAL AND PROPERTIES OF MODIFIED COTTON FIBERS WITH ANTIPRIES

Shodiev Dilmurod Turdimuratovich

Teacher Gulistan State University,
Republic of Uzbekistan, Gulistan

IsmailovRovshan Isroilovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor
(Tashkent State Technical University)

Davlatov Rasuljon Mamatkulovich

Dr. Tech. Sciences, Professor
Gulistan State University, Republic of Uzbekistan, Gulistan

Annotation. *The work carried out research on the synthesis of a fire retardant with the composition: sericin, polyethylene glycol and urea. It should be noted that the modification of natural fiber with the proposed solutions of antipriene composition, compared to the factory composition, consists of a smaller number of components and, therefore, can easily be prepared in the conditions of textile spinning enterprises and, from the results of the experiment, it is clear that the modification leads to the preservation of the fire resistance of natural fiber, as well as strength under breaking load. Thus, a study of the effects of solutions based on natural polymers showed the possibility of improving fire resistance and physical and mechanical properties.*

Key words: *antipriene, modification, sericin, polyethylene glycol, urea, fire resistance, physical and mechanical properties, textile material, cotton fiber, solution.*

Введение. Обеспечение пожарной безопасности объектов защиты является одной из важнейших задач, решаемых на всех уровнях государственного управления. Ежегодная статистика пожаров свидетельствует о том, что разработка, создание и применение пожаробезопасных материалов во всех сферах деятельности человека должны находиться в числе приоритетных вопросов.

Текстильные материалы из природных волокон (хлопок) широко применяются во всех отраслях народного хозяйства, однако наряду с многочисленными достоинствами обладают повышенной пожарной опасностью. Эти материалы легко воспламеняемы, быстро распространяют пламя по поверхности и являются первичными источниками возгорания. Особенно возрастает риск возгорания с трагическими последствиями в местах массового пребывания людей – гостиницах, больницах, школах, детских учреждениях, железнодорожном транспорте, самолетах и др. [1-5].

Актуальность работы. Во многих странах мира законодательно запрещено применение в местах массового пребывания людей изделий из легковоспламеняющихся волокнистых материалов (декоративные, обивочные, портьерные ткани, напольные покрытия, нетканые материалы и др.). Часты случаи, когда именно натуральные ткани являются основным проводником пламени во внутренних пространствах [1].

Заблаговременная противопожарная обработка целлюлозных материалов огнезащитными составами позволит на начальных этапах локализовать очаг возможного загорания. Однако применительно к натуральным тканям и волокнам эта задача весьма сложна и многофакторна. При выборе антипиренов для натуральных волокон и текстильных изделий необходимо соблюдение очень многих условий: максимально возможное взаимодействие антипирена с

волокном и оптимальное понижение горючести, отсутствие тления; устойчивость огнезащиты к стирке или химчистке; низкая токсичность композиции и продуктов ее термодеструкции; минимальное влияние на внешний вид, воздухопроницаемость, гигиенические и физико-механические свойства ткани [2].

Обзор литературы по теме исследования. Способность к возгоранию и скорость горения в воздухе большинства тканей и изделий из них отличается и зависит от трех основных параметров [6]:

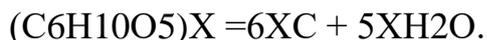
- химического строения волокнообразующих полимеров;
- физической структуры текстильного волокна и материала в целом;
- условий окружающей среды.

Сухое хлопковое волокно, являющееся натуральным целлюлозным волокном, начинает терять прочность при температуре более 150°C. Целлюлоза выдерживает кратковременный нагрев до 200°C. Длительное нагревание при температуре 100°C вызывает необратимые структурные изменения, вследствие которых теряется прочность волокна, снижается его способность к набуханию и окрашиванию. Волокна сначала приобретают легкую желтизну, затем буреют и обугливаются при температуре 250°C, когда наступает пиролитическое разложение целлюлозы. При температуре выше 400°C происходит самовозгорание хлопка [7].

Предлагается пять различных теорий для объяснения защитного действия антипиренов, нанесенных на целлюлозные материалы [10]:

1. Теория каталитической дегидратации целлюлозы с образованием углерода и воды (химическая).
2. Теория образования водородных связей.
3. Теория термического действия.
4. Теория образования защитного слоя.
5. Теория газообразования.

По химической теории замедление горения объясняется тем, что многие химические соединения, нанесенные на целлюлозный материал, изменяют направление процесса разложения целлюлозы в сторону образования меньших количеств легко воспламеняющихся продуктов осмоления и газов за счет образования больших количеств нелетучих углеродистых соединений. Идеальными замедлителями горения по этой теории являются соединения, которые обеспечивают протекание реакции при высокой температуре с переводом всего углерода в материале в твердую фазу. Механизм огнезащиты этими соединениями основан на каталитической дегидратации целлюлозы по уравнению:



Это теория объясняет замедляющее действие многих оксидов металлов. Этой теорией можно объяснить и действие большинства растворимых неорганических солей, которые разлагаются при температуре горения с образованием обезвоживающих соединений, а также действия едкого натра, серной кислоты, фосфорной кислоты и других обезвоживающих реагентов. При исследовании горения целлюлозных материалов, обработанных оксидами металлов, установлено, что такие материалы выделяют значительно больше углерода, чем необработанные. Кроме того, при быстром нагревании обработанный материал выделяет воды почти в два раза больше, чем необработанный [9].

По теории образования водородных связей большинство антипиренов относится к соединениям, способным образовывать прочные водородные связи. Поэтому, когда вода, связанная водородными связями с гидроксильными группами целлюлозы, испарится при высокой температуре, водородные связи сохраняются вследствие высокой способности антипирена к образованию таких связей, и, тем самым, стабилизируют фрагменты целлюлозы, снижают их летучесть и способность к воспламенению.

Прочность водородных связей зависит от электроотрицательности атомов, образующих эти связи, однако, такие прочные связи, как F-H-F имеют энергию только порядка 9–10 ккал/моль. Большинство же антипиренов образует менее прочные водородные связи (около 4–8 ккал/моль). Существование таких связей при температуре 400–500°C маловероятно. В настоящее время предложены две термические гипотезы, объясняющие действие замедлителей горения [8]. Согласно одной из них, тепло, поступающее от источника зажигания, отводится от волокна так быстро, что ткань не достигает температуры воспламенения.

Согласно другой гипотезе, тепло поступающее от источника зажигания, рассеивается вследствие экзотермического изменения антипирена, например, плавления и сублимации.

Такое поглощение тепла препятствует распространению пламени. Однако ни одна из этих гипотез не применима для объяснения огнезащитного действия большинства известных типов антипиренов. Наиболее доступным в промышленности методом обработки текстильных материалов является поверхностная обработка готового изделия. Сущность теории образования защитного слоя состоит в том, что антипирен образует стеклообразную пленку и устойчивую пену на поверхности волокна. Такой защитный слой предохраняет ткани от доступа кислорода воздуха, удерживает летучие примеси, выделяемые

в процессе горения, и является препятствием для распространения пламени. Необходимо, чтобы применяемые в качестве антипиренов вещества удовлетворяли следующим требованиям:

- антипирен должен разлагаться при сравнительно низкой температуре;
- в процессе разложения антипирена должно выделяться большое количество газообразных продуктов;

Газовая фаза, образуемая при разложении антипирена, должна быть негорючей. Необходимо, чтобы защитная пленка плавилась при температуре, близкой к температуре выделения горючих газов, с образованием пены, близкой по свойствам к пене минерального состава, устойчивой при температуре 500°C. Эта теория хорошо объясняет защитное действие буры и ее смесей с борной кислотой. Согласно газовой теории, защита целлюлозных и других материалов может быть достигнута путем нанесения на ткань веществ, разлагающихся при высокой температуре с выделением инертных или трудно окисляемых газов, или же продуктов, образующих трудно горючие пары [3].

Методология исследования. Структура и свойства исходного волокна определяют особенности поведения тканей и изделий из них при термическом нагреве и огневом воздействии. Все текстильные материалы в своей основе содержат различные органические полимеры, которые разлагаются при температуре выше 300 °C с выделением газообразных продуктов, часть из которых является горючей и способна поддерживать при определенных условиях горение.

Химический состав огнезащитного вспучивающегося покрытия сам по себе во многом определяет направление его термолитического разложения в условиях пожара и высоких температур. Установление роли различных групп реагентов, входящих в состав огнезащитного интумесцентного покрытия в механизме синтеза пенококса, позволяет до определенной степени прогнозировать свойства новых композиций и направленно их формировать [11]. При составлении рецептуры компоненты подбираются с определенными температурами плавления и деструкции с таким расчетом, чтобы они реагировали в заданной последовательности, реализуя условия для целенаправленных превращений ингредиентов покрытий при воздействии пламени. Рецептурные принципы при создании огнезащитных вспенивающихся композиций заключаются в суперпозиции «обязательных» ингредиентов. В научной и технической литературе широко обсуждается такая группа ингредиентов, как композиционные системы. Традиционными вспенивающимися системами антипиренов являются полифосфат аммония, пентаэритрит и меламин в

соотношении 2:1:1. Однако, этот состав антипирена не дает желаемого результата на текстильных материалах [12-15].

После ряда проведенных исследований нашими компонентами синтеза вспучивающегося антипирена стали: серицин, полиэтиленгликоль и мочевины [16-18].

Серицин - это натуральное высокомолекулярное вещество. Наиболее широко он применяется в качестве модифицирующей добавки, т.е. является эффективным антипиреном и его можно применить при производстве огнезащитных тканей. По сравнению с полифосфат аммония серицин обладает более активными аминокислотными функциональными компонентами. Введение серицина в систему не только снижает горючесть, но и повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства, серицин эффективный компонент, который предотвращает тление.

Полиэтиленгликоль – поверхностно-активное вещество с температурой плавления +310 °С. Он в интумесцентных системах является источником углерода, тогда как содержит гидроксильные группы, что определяет скорость дегидратации, а значит и скорость образования пены.

Мочевина - карбамид, в виде белых кристаллов, растворимых в полярных растворителях. Во вспучивающихся антипиренах, мочевины используется в качестве газообразователя.

Растворителем для вспучивающихся компонентов выбрали вододисперсионную систему, так как он практически не уступает органорастворимым композициям в механических и адгезионных показателях, является экологически чистым, лёгкий в применении и удалении с химической посуды. На аналитических весах с точностью необходимых грамм взвесили полиэтиленгликоль и серицин, карбамид в требуемых соотношениях. В термостатируемый стеклянный стакан объемом 500 мл поместили взвешенные компоненты антипирена и мешаем стеклянной палочкой до однородной массы.

Анализ и результаты. Дальнейший синтез антипирена продолжается на электрической плите при температуре $300\pm 30^\circ\text{C}$ при периодическом помешивании в течение 4 ч.

Технологическая получения антипиреновой композиции заключается в следующем: в емкость с мешалкой, при комнатной температуре, при постоянном перемешивании, последовательно вносятся: антипиреновая композиция и дистиллированной воды. Смесь перемешивают в течение 20-30 минут при проверки подачу антипиреновой композиции на форсунки. Подача антипиреновой композиции регулируется вентиляцией установленных на трубках. Нанесение антипиреновой композиции берется от массы натурального

Полнота протекания реакции гидролиза зависит от температуры и продолжительности процесса. Степень гидролиза карбамата аммония значительно снижается в присутствии аммиака. При нагревании водных растворов карбамид, независимо от гидролиза, с заметной скоростью подвергается термическому разложению. При этом выделяется аммиак и образуется биурет:



Огнезащитная отделка текстильных материалов проводили выше указанными модифицирующими препаратами – антипиренами – компонентами, добавляемыми в материалы органического происхождения с целью обеспечения огнезащиты целлюлозосодержащих хлопковых волокон. Макромолекула целлюлозы (рис. 2) построена из остатков D-глюкозы (ангидроглюкопиранозы), соединенных между собой β -(1-4)-гликозидными связями, при этом повторяющимся звеном полимера является остаток целлобиозы.

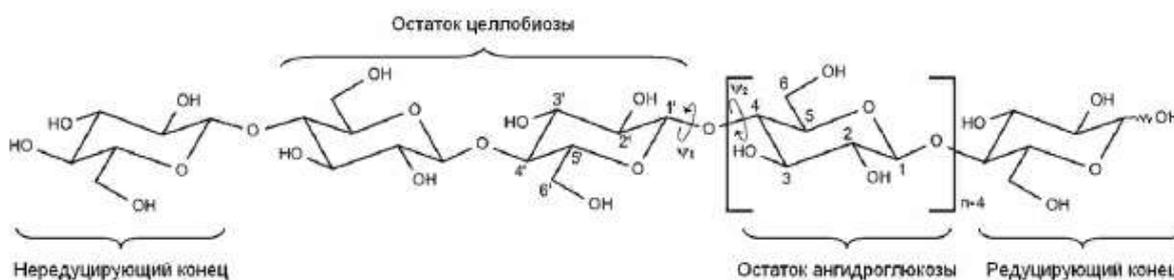
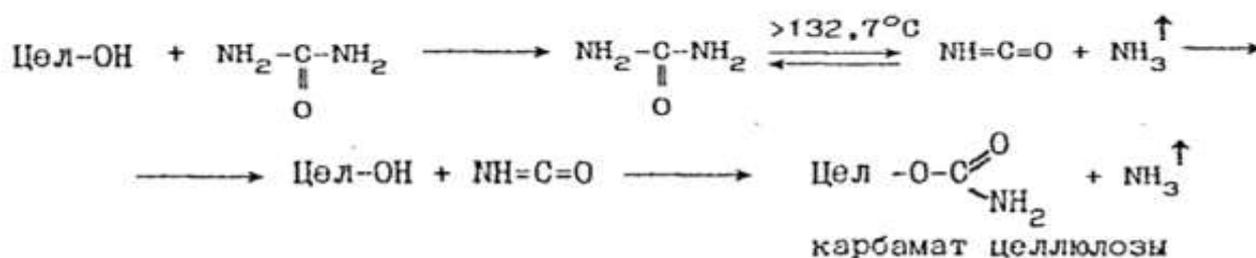


Рис.2. Молекулярная структура целлюлозы

При модификации хлопка таким антипиренами происходит взаимодействие целлюлозы и мочевины. Изоцианаты, как замещенные мочевины, являются активными электрофильными реагентами и при взаимодействии с целлюлозами они образуют карбаматы:



Выбор антипирена зависит от химического строения текстильного материала и области его применения. Согласно предъявляемым требованиям огнезащитные составы должны эффективно снижать горючесть тканей и обеспечивать устойчивость огнезащиты к внешним воздействиям; не выделять токсичные вещества при горении; сохранять потребительские свойства.

Экспериментально установлено, что физически модифицированное натуральное волокно имеет стабильную влажность по сравнению с

контрольным. Это позволяет придать волокну огнеупорность, эластичность и в целом улучшить технологию процесса прядения. Следует отметить, что модификация натурального волокна предлагаемыми растворами антиприеновой композиции по сравнению с фабричным составом состоит из меньшего количества компонентов и следовательно, легко могут быть приготовлены в условиях текстильно-прядильных предприятий и, по результатам эксперимента видно, что модификация приводит к сохранению огнеупорности натурального волокна, а также, прочности при разрывной нагрузке (рис.3 и 4).

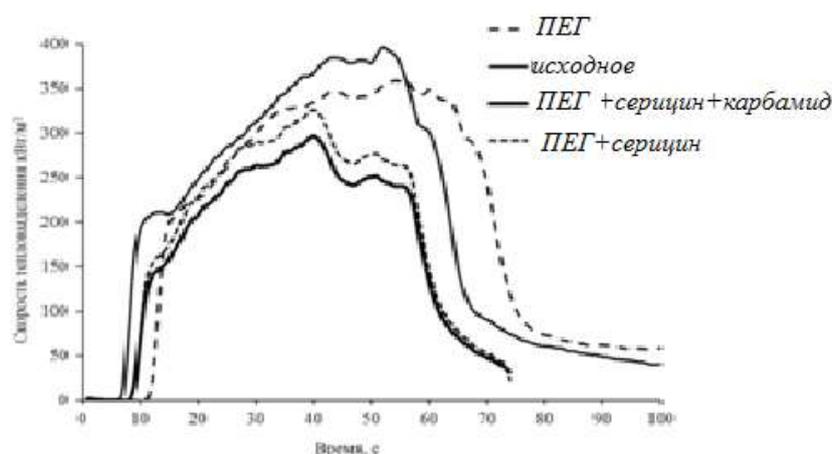


Рис.3 -
Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов хлопкового волокна

При использовании антипиренирующих составов на основе полиэтиленгликоля, серицина и карбамида наибольшего снижения скорости тепловыделения при горении хлопка удается достичь при использовании в качестве огнегасящей добавки антиприены на основе ПЕГ, серицин и карбамид.

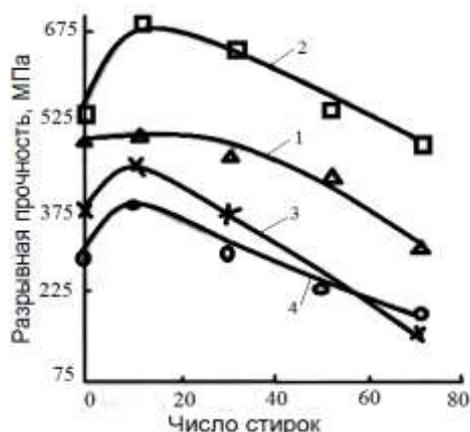


Рис. 4. Влияние числа стирок на разрывную прочность хлопкового волокна: 1 – волокно с 2,0% ной полимерной композицией; 2 - волокно с 3,0% ной полимерной композицией; 3 - волокно с 1,0% ной полимерной композицией; 4 – исходное.

Таким образом, исследование влияний растворов на основе натуральных полимеров показало возможность улучшения огнеупорности и физико механических свойств.

Таким образом, доказано, что промежуточная обработка хлопковой ткани водными растворами нетоксичного антипирена несколько изменяет механизм термодеструкции и горения огнезащитенного хлопка. Результатом новой

огнезащитной обработки является смещение как начала термодеструкции, так пламенного горения ряда продуктов деструкции в область более высоких температур, а также падение количества выделяемого тепла на единицу массы при горении хлопка, что может оказаться решающим при возгорании от низкотемпературных источников зажигания.

Список использованной литературы

1. Перепелкин К. Е. Горючесть текстиля как одна из его важнейших характеристик // Лег. Пром. Бизнес Директор.– 2001.– № 8.– С. 36-37.
2. Боровков Н. Ю., Морыганов А. П. // Тез. докл. IX конф. ИХР РАН.– 2001 г., г. Иваново.– С. 20.
3. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина.– М.: Физматлит.– 2003.– 589 с.
4. Техническая экспертиза продукции текстильной и легкой промышленности: учебное пособие / А.Ф. Давыдов [и др.]. М.: Форум, НИЦ ИНФРА-М, 2014. 384 с.
5. Спиридонова В.Г., Ульева С.Н., Циркина О.Г. Применение огнезащитных составов для текстильных материалов с целью снижения пожарной опасности производств легкой промышленности // Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности и защиты от чрезвычайных ситуаций: сборник статей по материалам Всероссийской научно-практической конференции. Железногорск: ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2019. С. 283–289
6. Болодьян Г.И. Комплексный подход к созданию пожаробезопасных текстильных материалов и изделий: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Болодьян Галина Ивановна. М., 2003. 166 с.
7. Отделка хлопчатобумажных тканей: справочник / под ред. Б.Н. Мельникова. Иваново: изд-во «Талка», 2003. 484 с.
8. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами (антимикробными и огнезащитными) / З.Ю. Козинда, И.Н. Горбачева, Е.Т. Суворова, Л.М. Сухова. – М.: Легпромиздат, 1988. – 112 с.
9. Абдурагимов И.М. и др. Процессы горения / И.М. Абдурагимов, А.С. Андросов, Л.К. Шаева, Е.В. Крылов. – М.: Высшая инженерная пожаротехническая школа МВД, 1983. – 268 с.
10. Сырбу С.А. Огнезащита текстильных материалов: монография / С. А. Сырбу, А. Х. Салихова, А. С. Федоринов. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская

пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2020. – 75 с. – ISBN 978-5-907353-03-9

11. ГОСТ Р 50810-95. Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация. М.: Издательство стандартов, 1995. 12 с.

12. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. М.: Издательство стандартов, 1976. 14 с.

13. Березин А. С., Тужиков О. И. Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях. Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010 – с.24-27 – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

14. ГОСТ 12.1.033-81. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Термины и определения. М.: Издательство стандартов, 1986. 9 с.

15. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа. М.: Стандартинформ, 2019. 23 с

16. Д.Т.Шодиев, Р.И.Исмаилов, Р.М.Давлатов. Испытание свойств на изгиб и поверхностное трение модифицированного хлопка серицином. “Kimyo va kimyoviy texnologiyaning dolzarb muammolari va uchimlari” mavzusida ilmiy-amaliy konferensiya, Navoiy sh. 2023 й. 440-442 бет

17. Р.И.Исмаилов, И.Н.Хайдаров. Изучение огнестойкости целлюлозных материалов, физически модифицированных антипиреновыми суспензиями // Universum: технические науки. -Москва, 2020. №6(75) часть 3. -С. 67-71.

18. R.I.Ismailov, I.N.Khaydarov, R.M.Ismailova, N.F.Yokubova. Chemical characterization flame retardant suspensions for impregnation of cellulose materials // Technical science and innovation. ISSN 2181-0400, -Tashkent. -2020. №3. -P. 24-31.