УДК 331.436

Н.І. Коровникова, к.х.н., доцент, НУЦЗУ,
В.В. Олійник, к.т.н., нач. кафедри, НУЦЗУ,
С.Ю. Гонар, студент, НУЦЗУ

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ВОЛОКНА НА ЙОГО ГОРЮЧІСТЬ

(представлено д-ром хім. наук Калугіним В.Д.)

Модифікацією антипіреном ВМКС комплекситу НАГ з іонами міді (II) отримано новий матеріал із властивостями зниженої горючості. Зроблено припущення про залежність горючості волокна від стійкості ВМКС на його основі.

Ключові слова: нітрон, антипірен, комплексит НАГ, високомолекулярні комплексні сполуки, горючість.

Постановка проблеми. Волокнисті матеріали легко спалахують, сприяють поширенню полум'я та при горінні виділяють велику кількість диму і газів [1, 2]. Тому вони у виробничих і житлових приміщеннях, можуть становити екологічну небезпеку. Щодня в нашій країні в середньому виникає 126 пожеж, у вогні гине 6 і отримують травми 4 людини, в результаті пожеж знищується 31 будівля, 4 одиниці техніки та матеріальних цінностей на суму близько 65 тис. грн., щорічно в Європі від пожеж гине 5 тис. осіб, в Америці - 4 тис. осіб, а матеріальні втрати становлять близько 1% від ВВП [3]. У зв'язку з цим зниження горючості матеріалів, в тому числі текстильних, та отримання волокнистих матеріалів із зниженою горючістю є актуальним. Серйозне джерело небезпеки під час пожеж представляють волокнисті матеріали на основі нітрону [4]. Надання вогнезахисних властивостей таким об’єктам на основі нітрону в останні роки є значущим.

Для зниження горючості полімерних волокнистих матеріалів необхідні сповільнювачі горіння. В наш час існує досить велике коло таких сповільнювачів горіння, різних за складом, ефективністю вогнезахисної дії. Наприклад, до них належать хлор-, бром-, азот-, фосфорвміщуючі та інші неорганічні сполуки [2, 5].

Дана робота присвячена пошуку методів модифікації матеріалів зниженої горючості та продовжує наші дослідження їхніх властивостей на основі волокна нітрон.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В літературі накопичено багато експериментальних даних [4, 5] про властивості поліакрилонітрильних волокон, дані про методи зниження їхньої горючості дуже обмежені. До того ж кількість ефективних сповільнювачів горіння для таких матеріалів є недостатньою. Це пов’язано зі складністю процесів, що супроводжують термічне розкладання полімеру, токсичністю антипіре-

нів, їхньою високою вартістю, неможливістю промислового випуску внаслідок відсутності сировини та недостатністю експериментальних даних щодо хімічних процесів та механізму взаємодії антипіренів з волокном [1, 4, 5]. Тому пошук нових волокнистих матеріалів на основі нітрону із можливістю за рахунок їхньої модифікації зниження горючості та дослідження взаємодії волокон з антипіренами є актуальною.

Постановка завдання та його вирішення. В даній роботі з досліджено вогнезахисні властивості таких волокнистих матеріалів: поліакрильного волокна (нітрон), комплексоутворюючого волокна на його основі (НАГ), а також високомолекулярні комплексні сполуки (ВМКС) НАГ з іонами міді (II).

ВМКС волокна НАГ було експериментально отримано в [6] через комплексоутворення волокна НАГ з іонами Cu^{2+} в інтервалі pH 2,0-6,2. Одержані результати в поєднанні з аналогічними літературними даними про модельні низькомолекулярні сполуки дозволяють вважати, що комплексоутворення відбувається з гідроксамовими групами комплекситу у водному розчині за умов pH 2,0-6,2 [6]. Константи комплексоутворення B_n рівноваг розраховували методом Б'єррума-Грегора

$$n\overline{HL} + M^{2+} \Leftrightarrow \overline{L_nM}^{2-n} + nH^+. \qquad (1)$$

Попередньо за даними pH-метричного титрування та матеріальним балансом за іоном гідрогену визначено рівноважні концентрації груп [HL], що утворюють ВМКС волокна НАГ, і значення функції утворення Б′єррума $\bar{n}$. Значення функції Б′єррума ВМКС НАГ у воді сягають одиниці, тобто в полімері формуються середньостатистичні координаційні вузли M:L=1:1. За таких умов константи B_1 для першого ступеню комплексоутворення визначено при $\bar{n}$=0,5, а значення $K_{ст}=B_1/K_0$ (K_0 – константа дисоціації гідроксамових груп у полімері) одержано для ВМКС волокна НАГ складу M:L=1:1 [6] (табл. 1).

Експеримент з отримання нового волокнистого матеріалу ВМКС волокна НАГ із властивостями зниженої горючості полягав у наступному. Наважку волокна ВМКС комплексита НАГ обробляли водним розчином 0,2 моль/л фосфорної кислоти та утримували при T=20±1°C до встановлення рівноваги протягом 3 годин. Після цього наважку волокна відділяли від розчину. Останній досліджували на загальний вміст фосфат іонів та іонів міді (II), які визначали йодометричним методом. Отже під час контакту ВМКС комплекситу НАГ з водним розчином фосфорної кислоти відбувалось комплексоутворення між іонами міді (II) і фосфат групами.

До того ж, ступінь комплексотворення залежала від спорідненості між ВМКС та фосфат іонами, а також від координаційного числа іонів міді, тобто від складу ВМКС [6]. За таких умов процес комплексоутворення слід розглядати як такий:

$$\text{ВМКС} - Cu^{2+} + L \Leftrightarrow \text{ВМКС-}Cu^{2+} - L, \qquad (2)$$

де L – аніони фосфорної кислоти.

Міцність утворених таким чином комплексів, як і в попередньому випадку [6], характеризується константою $pK_{ст}$ або $\lg K_{ст}$ [7].

Згідно [7] нами були розраховані величини $K_{ст}$ змішаного комплексу ВМКС-Cu^{2+}- L (табл.1). Отже, стійкість ВМКС-Cu^{2+}- L вище за аналогічну константу $\lg K_{ст}$ ВМКС-Cu^{2+}.

Табл. 1. Значення констант стійкості зразків волокна від кисневого індексу

№ зразка	Волокнистий матеріал	$\lg K_{ст}$	Кисневий індекс
1	Нітрон*	-	19,6 19,7 19,7
2	НАГ*	-	19,8 19,8 19,8
3	ВМКС-Cu^{2+}	7,7 [6]	21,0 21,1 21,0
4	ВМКС-Cu^{2+}- L, оброблений антипіреном	8,2	24,9 24,7 24,7

Примітка: Зразки волокон (№ 1,2) без обробки антипіреном

Значення кисневого індексу визначали згідно ГОСТ 12.1.044-89 [8]. Похибка визначення значень кисневого індексу для зразків волокон до і після обробки антипіреном знаходилася в межах значень ± (0,07-0,1) і в середньому становила ± 0,1. Горючість (за параметром кисневого індексу) досліджених волокон і комплексів значно підвищується при комплексоутворенні, особливо для зразків, оброблених антипіреном ВМКС-Cu^{2+}- L (табл.1). Значення величин кисневого індексу досліджених об'єктів свідчать о зменшенні їхньої горючості при хімічній модифікації (нітрон → НАГ), а також при утворенні змішаних лігандних комплексів ВМКС-Cu^{2+} → ВМКС-Cu^{2+}-L. До того ж співставлення значень кисневих індексів з величиною $\lg K_{ст}$ комплексів дозволяє припустити залежність горючості від стійкості ВМКС.

Висновки. модифікацією антипіреном ВМКС комплекситу НАГ з іонами міді (II) отримано новий матеріал із властивостями зниженої горючості. Зроблено припущення про залежність горючості волокна від стійкості ВМКС на його основі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровникова Н.И. Состав и токсичность продуктов горения химических волокон различной природы / Н.И. Коровникова, Н.В. Компаниец // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2006. - Вып. 21.- С. 109-112.

2. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. - 1996. - №4. – С. 16–24.

3. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов// Российский хим. Журнал. – Т. XLVI. – 2002. – №1. – С. 96-103.

4. Щербинина Н.А. Модификация полиакрилонитрильного волокна с целью снижения горения / Н.А. Щербинина, Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова // Хим. волокна. – 2008. - № 6. – С. 17-19.

5. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.

6. Коровникова Н.И. Протолитические и комплексообразующие свойства волокнистых комплекситов в смесях вода-диоксан: Дис…. канд. хим. наук. Харьков: Харьк. нац. ун-т, 2002.

7. Скороход О.Р. Исследование устойчивости комплексов с противоионом в фазе сульфокатионита / О.Р. Скороход, А.А. Калинина // Журнал физической химии. – 1975. - № 2. – С. 317-320.

8. ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.

Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, С.Ю. Гонар

Влияние модификации волокна на его горючесть.

Модификацией антипиреном ВМКС комплекситу НАГ с ионами меди (II) получен новый материал со свойствами пониженной горючести. Сделано предположение о зависимости горючести волокна от устойчивости ВМКС на его основе.

Ключевые слова: нитрон, антипирен, комплексит НАГ, высокомолекулярные комплексные соединения, горючесть.

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik, S.Y. Gonar

Effect of fiber modification on its flammability.

Modification of the flame retardant HMCC NAG with copper ions (II) obtained new material with properties retardant. The assumption is made about the dependence of the stability of the fiber flammability HMCC based on it.

Keywords: nitron, a flame retardant, a complex of NAG, macromolecular complexes, flammability.