

Антипиреновые покрытия, придающие вязкому материалу огнестойкость

Flame retardant composite coating for cellulose

Е.Н. РОДЛОВСКАЯ, В.А. ВАСНЕВ

E.N. RODLOVSKAYA, V.A. VASNEV

Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
rodlovskaya@mail.ru

В работе предложены состав и метод нанесения антипиренового композиционного покрытия для тканей на основе целлюлозы. Определены оптимальные концентрации компонентов, позволяющие получить покрытие с максимальной степенью кислородного индекса 46%. Показано, что наблюдаемые огнестойкие эффекты являются следствием комплексного влияния всех составляющих фосфор-, азот-, силоксансодержащей композиции.

Ключевые слова: послойная молекулярная сборка, антипиреновое покрытие, фосфор-, азот-, силоксансодержащая композиция.

A composition and a method of applying a flame retardant composite coating for cellulose based fabrics are proposed in the paper. Optimal concentrations of components, which allow obtaining a coating with a maximum degree of oxygen index of 46%, were determined. It is shown that the observed fire-resistant effects are a consequence of the complex influence of all components of the phosphorus, nitrogen, siloxane-containing composition.

Keywords: layered molecular assembly, flame retardant coating, phosphorus-, nitrogen-, siloxane-containing composition.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-57-59

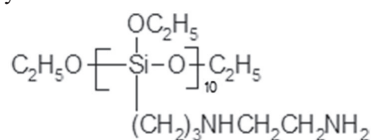
В последние полвека химия и технология кремнийорганических соединений получили широкое развитие. Так, например, кремнийорганические жидкости зарекомендовали себя в качестве различных покрытий, в том числе термостойких, и во множестве других прикладных задач. Сейчас весьма актуальной остается проблема защиты от открытого огня в связи с частыми пожарами. На сегодняшний день очаги возгораний фиксируются во многих регионах мира, но особенно остро данный вопрос стоит в Российской Федерации. По данным МЧС, речь идет более чем о 300 тыс. гектаров. С 2017 года в общей сложности огнем было охвачено ~1300 га территории. Выгорело порядка 535 га, в основном пострадали земли лесного фонда, что является серьезным ударом по экологии.

С другой стороны, общеизвестно, что большинство волокнистых целлюлозных материалов характеризуются легкой воспламеняемостью и повышенной скоростью распространения пламени. Проведенные ранее исследования показали, что для снижения горючести таких волокон целесообразно использовать фосфоразотсодержащие антипирены [1, 2]. В данной работе нами была исследована возможность использования в качестве замедлителя горения целлюлозных волокон фосфоразотсодержащих органосилоксановых покрытий, ковалентно связанных с поверхностью волокон.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали хлопчатобумажную ткань (ЕМРА, Швейцария) плотностью 100 г/м², волокна линейной плотностью 0,33 текс, удельной поверхностью 4,5 м²/г, состоят из 20% ацетата целлюлозы и 80% этилцеллюлозы, производства Франции.

Додекаметокси(декааминоэтиламинопропил)декасилоксан (олигомер I), формулы



был получен методом гидролитической конденсации [3] из аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (Пента, Россия), со-

держание основного вещества 99%, определено методом ГЖХ частичным гидролизом по методике [4]. Спектр ¹H-ЯМР, м.д. (в CDCl₃): 0,58 (20H м., 10CH₂Si); 1,53 (20H м., 10CH₂); 2,37 (10H уш.с, 10NH); 2,58 (40H м., 20CH₂); 2,76 (20H м., 10CH₂); 3,38 (36H с., 12OCH₃), M_w = 1808.

Фосфористая кислота (Sigma-Aldrich), T_{пл} = 70,1°C, ρ = 1,65 г/см³; параформ (Sigma-Aldrich), T_{пл} = 120–170°C, ρ = 0,880 г/см³; карбонат аммония (Sigma-Aldrich), T_{пл} = 58°C; ρ = 1,50 г/см³; уксусная кислота (Sigma-Aldrich), T_{кип} = 117,8°C, ρ = 1,0492 г/см³.

Спектры ЯМР ¹H снимали в дейтерированном хлороформе на спектрометре Bruker AM-600 с частотой 600,13 МГц (стандарт-тетраметилсилан).

ИК-спектры покрытий получены на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 70v фирмы Bruker (Германия) с разрешением 4 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием приставки Glady ATR фирмы Pike с алмазным рабочим элементом. Спектры НПВО были скорректированы с использованием программного обеспечения прибора для учета зависимости глубины проникновения излучения в образец от длины (ATR-Attenuated Total Reflection).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе NETZSCH_DSC Jupiter STA 449 F3 (Германия).

Кислородный индекс (КИ) определяли по ГОСТ РФ 12.1.044-89. Воспламеняемость определяли по ГОСТ РФ 50810-95.

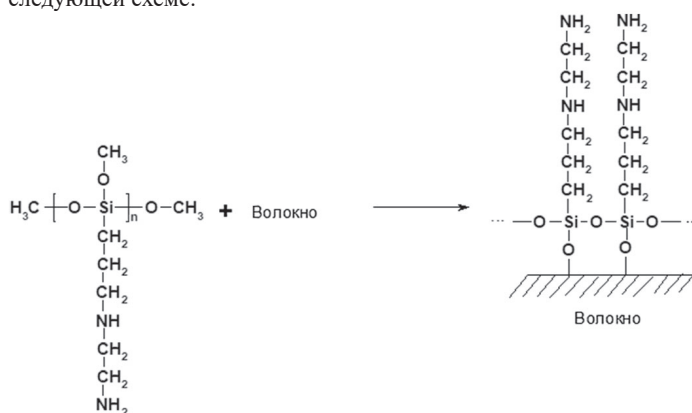
Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной задачи были получены одно-, двух- и трехслойные фосфоразотсодержащие органосилоксановые покрытия.

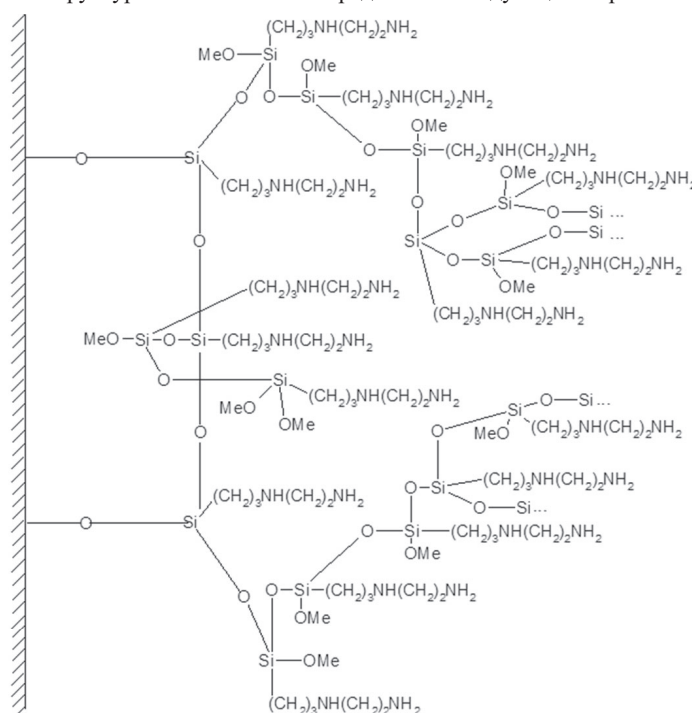
Формирование однослойного фосфоразотсодержащего органосилоксанового покрытия на поверхности целлюлозных волокон проводили методом послойной молекулярной сборки в две стадии. На первой стадии на поверхности волокон ковалентно закрепляли органосилоксановое полимерное покрытие, содержащее у атомов кремния аминопропильные группы. Этот процесс осуществляли смачиванием текстильного материала 0,5%-ным спиртовым раствором олигомера I, содержащего функциональные этоксилильные

группы, способные взаимодействовать с функциональными гидроксильными группами целлюлозных волокон с образованием ковалентных связей. Пропитанный материал сушили на воздухе, после чего проводили закрепление модификатора термообработкой при 100°C в течение 10 минут.

В результате указанной обработки модификатор ковалентно закреплялся на поверхности волокон текстильного материала, образуя органосилоксановое покрытие микроразмерной толщины по следующей схеме:



Количество органосилоксанового покрытия на поверхности волокон определяли после смачивания, сушки и термообработки по увеличению массы материала, выраженному в процентах от исходной массы материала. Если при однократном смачивании, сушке и термообработке текстильного материала привес не достигал требуемых значений, то смачивание, сушку и термообработку материала проводили несколько раз и продолжали до тех пор, пока привес не достигал требуемых значений. Схематично образование 3D-структуры на ткани можно представить следующим образом:



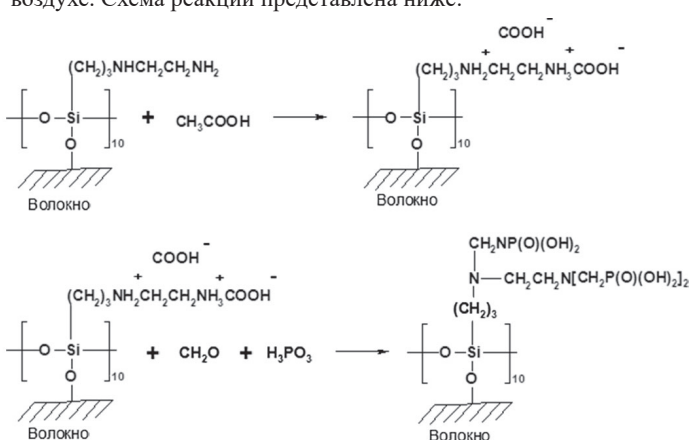
Далее для удобства восприятия мы будем пользоваться изображением мономолекулярного слоя на ткани.

Для придания негорючести вискоза подвергалась реакции Кабачника-Филдса – это метод синтеза γ -аминофосфорильных соединений, заключающийся в одновременном или последовательном действии на NH_3 , первичные или вторичные амины альдегидов или кетонов и гидрофосфорильных соединений.

Обычно реакцию Кабачника-Филдса проводят при 80–120°C в среде полярного растворителя. Побочные процессы – образование α -гидроксифосфорильных соединений и солей в результате алкилирования аминогрупп фосфоэфирными группами соединений, образующихся на первой стадии реакции.

Нами реакция проводилась в смеси растворителей, бензола и диглима. Предварительно материал подвергался протонированию

слабым раствором уксусной кислоты, после чего избыток кислоты отмывали метанолом и образец высушивали на воздухе. Образцы протонировали непосредственно перед модификацией по реакции Кабачника-Филдса. Также, помимо обработанного олигомером материала, в трехгорлую колбу помещался большой избыток параформа и 10% раствора фосфористой кислоты. Полученная смесь кипятилась в течение 2 часов. После чего вискоза промывалась сначала в диглиме, а потом в метаноле и далее высушивалась на воздухе. Схема реакции представлена ниже:



Таким образом, формирование трехслойного фосфоразотсодержащего органосилоксанового покрытия проводили методом послойной молекулярной сборки.

В ИК-спектрах модифицированных тканей присутствуют полосы поглощения в области 2926–2856 см^{-1} , соответствующие колебаниям CH_2 -групп, перекрывающиеся полосы поглощения в области 1240–1440 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\text{P}=\text{O}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ групп, и полоса поглощения в области 1530 см^{-1} , относящаяся к колебаниям протонированной формы аминогруппы NH_3^+ . Полосы поглощения в области 3689 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{P}-\text{OH}$ групп кислоты.

Согласно полученным данным (табл. 1), содержание фосфора в образцах модифицированных волокон закономерно повышается при увеличении количества слоев фосфоразотсодержащих органосилоксановых покрытий. Также видно, что с увеличением содержания фосфора и азота в покрытиях повышаются огнезащитные показатели модифицированных волокон. Волокна с трехслойным фосфоразотсодержащим органосилоксановым покрытием обладают достаточно высоким КИ – 56%.

Механизм огнезащитного действия фосфоразотсодержащих органосилоксановых покрытий для целлюлозных волокон исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Было установлено, что термоокислительное разложение исследованных волокон протекает в широком интервале температур (табл. 2). Наличие фосфоразотсодержащего органосилоксанового покрытия на волокнах приводит к снижению максимальной температуры термолитиза. Суммарные потери массы уменьшаются, а карбонизованный остаток (КО) при 850°C значительно (в 4,4–5,4 раза) возрастает. Термораспад исходных и модифицированных волокон происходит в две стадии. При наличии на волокнах покрытий температура максимального разложения модифицированных волокон смещается в область более низких значений (с 360°C для немодифицированных волокон до 270°C для волокон, модифицированных покрытием). При этом происходит снижение $V_{\text{макс.разл.}}$ целлюлозы с 64%/мин. для исходного образца до 30%/мин. для образца с трехслойным покрытием. Замедление процесса термоокислительной деструкции модифицированных целлюлозных волокон в узком интервале температур свидетельствует о том, что уменьшается количество выделяющихся летучих горючих продуктов и вероятность их воспламенения.

Исследование воспламеняемости модифицированных целлюлозных волокон показало, что указанные волокна относятся к группе трудновоспламеняемых материалов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для снижения горючести целлюлозных волокон целесообразно использовать фосфоразотсодержащие органосилоксановые покрытия, замедляющие процессы массотеплопередачи за

Таблица 1. Характеристики модифицированных образцов тканей.

Образец	Количество компонентов на 100 г ткани		Толщина покрытия, мкм	Кислородный индекс КИ*, %	Воспламеняемость
	Органосилоксановое покрытие, г	Фосфоратсодержащий слой, г			
I	1,1	5,0	135	32	Трудновоспламеняемая
II	5,2	9,6	329	39	Трудновоспламеняемая
III	7,7	19,6	606	46	Трудновоспламеняемая
Волокна без покрытия	0	0	0	20	Легковоспламеняемая

Таблица 2. Результаты ТГА образцов волокон.

Образец	Содержание Р в покрытии, % масс.	Показатели основной стадии разложения				Δm суммарная, %	$V_{\text{макс.разл.}}$ %/мин.	КО** при 850°C, %
		$t_{\text{нач.}} - t_{\text{макс.}}$, °C	Δm^* , %	$t_{\text{макс.}} - t_{\text{кон.}}$, °C	Δm , %			
Волокна без покрытия	0	180–360	65	360–420	28	93	64	2,5
1 слой	1,7	180–290	47	290–350	19	66	39	11
2 слой	3,2	180–280	35	280–345	16	51	34	12
3 слой	5,4	180–270	26	270–340	15	41	30	13,5

* Δm – потеря массы, **КО – карбонизованный остаток.

счет разложения с эндотермическим эффектом в узком интервале температур и смещающие начало разложения целлюлозы в низкотемпературную область. При замедлении процесса термоокислительной деструкции модифицированных волокон уменьшается количество летучих горючих продуктов и вероятность их воспламенения.

Установлено, что огнезащитное трехслойное фосфоратсодержащее органосилоксановое покрытие обеспечивает повышение кислородного индекса с 20 до 46 %.

Литература

1. Стрекалова Ю.В., Зубкова Н.С., Константинова Н.И., Нагановский Ю.К. // Химические волокна, 2003, № 4, С.26.
2. Wang G., Huang Y., Hu X. // Progress in Organic Coatings V. 76. № 1. 2013. P.188.
3. Родловская Е.Н., Измайлов Б.А., Васнев В.А., Комарова Л.И., Луйксаар С.И., Краюшкин М.М., Барачевский В.А., Кобелева О.И., Валова Т.М. // Высокомолек. соед. Сер. Б, 2011, Т. 53, № 6, С.988.
4. Стернина Л.Ф., Струкова В.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Федотов А.Ф., Киреев В.В. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 2002, т. 44, № 4, С.723.