

С.А. Сырбу, А.Х. Салихова, А.С. Федоринов
(Ивановский институт ГПС МЧС России, e-mail: salina_77@mail.ru)

РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ АФЛАММИТ SAP ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработан огнезащитный состав для тканей специального назначения. Использован метод огнезащитной обработки тканей композициями на основе Афламмит SAP.

Ключевые слова: антипиррирующий эффект, термофиксация, ткань, огнезащитный состав.

S.A. Syrbue, A.H. Salikhova, A.S. Fedorinov

DEVELOPMENT OF FIRE RETARDANTS BASED ON AFLAMMIT SAP FOR TEXTILE MATERIALS

Fire retardants for special purposes fabric are developed. Used the method fireproof processing of fabrics by compositions on the basis Aflammit SAP.

Key words: antipyrine effect, thermofixation, fabric, fire retardants.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 18 июня 2014 г.

Согласно Федеральному закону от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности", установлено, что текстильные и кожевенные материалы по воспламеняемости подразделяются на легковоспламеняемые и трудновоспламеняемые. Ткань (нетканое полотно) классифицируется как **легковоспламеняемый** материал, если при испытаниях выполняются следующие условия:

- время пламенного горения любого из образцов, испытанных при зажигании с поверхности, составляет более 5 с;
- любой из образцов, испытанных при зажигании с поверхности, прогорает до одной из его кромок;
- хлопчатобумажная вата загорается под любым из испытываемых образцов;
- поверхностная вспышка любого из образцов распространяется более чем на 100 мм от точки зажигания с поверхности или кромки;
- средняя длина обугливающегося участка любого из образцов, испытанных при воздействии пламени с поверхности или кромки, составляет более 150 мм.

Для классификации текстильных материалов следует применять значение **индекса распространения пламени (I)** – условного безразмерного показателя, характеризующего способность материалов или веществ воспламеняться, распространять пламя по поверхности и выделять тепло.

По распространению пламени материалы подразделяются на следующие группы:

- не распространяющие пламя по поверхности, имеющие индекс распространения пламени 0;
- медленно распространяющие пламя по поверхности, имеющие индекс распространения пламени не более 20;
- быстро распространяющие пламя по поверхности, имеющие индекс распространения пламени более 20.

Проблема создания новых веществ и композиций, снижающих горючесть полимерных материалов и обладающих малой токсичностью и низкой дымообразующей способностью, остается крайне актуальной, требования к замедлителям горения ужесточаются.

Проведенная авторами работа началась с обращения специалистов текстильного предприятия ОАО "Родники-текстиль" за рекомендациями по снижению пожарной опасности процесса огнезащитной обработки тканей по технологии ПРОБАН, предложенной одноименной фирмой в США. Состав ПРОБАН имеет также другое товарное название – "Афламмит SAP". Афламмит – это химическое вещество тетраakis(оксиметил)фосфоний хлорид. Процесс обработки является многостадийным, пожаровзрыво- и экологически опасным ввиду использования большого количества обрабатываемого аммиака (400 л/мин) в качестве сшивающего агента. Рассмотрим механизм реакции, лежащей в основе процесса самосшивания Афламмита SAP, на хлопке:

1. Афламмит SAP = фосфор-, азотсодержащее соединение тетраakis(оксиметил)фосфоний хлорид.
2. Нанесение в водной среде плюсовочным способом без катализатора.
3. В процессе термофиксации реакционно-способная метилольная группа Афламмита SAP реагирует с гидроксильной группой целлюлозы.
4. В ходе обработки аммиаком происходит самосшивание Афламмита SAP на субстрате, благодаря чему образуется нерастворимый в воде поликонденсат.

Реакция самосшивания Афламмит SAP на хлопке показана на рис. 1.

Поиск антипиррирующих составов, имеющих сшивающие агенты, альтернативные аммиаку, является весьма актуальным.

Для проведения исследования использовались следующие образцы тканей:

- Молескин С27-ЮД.
- Саржа металлизированная С4А.

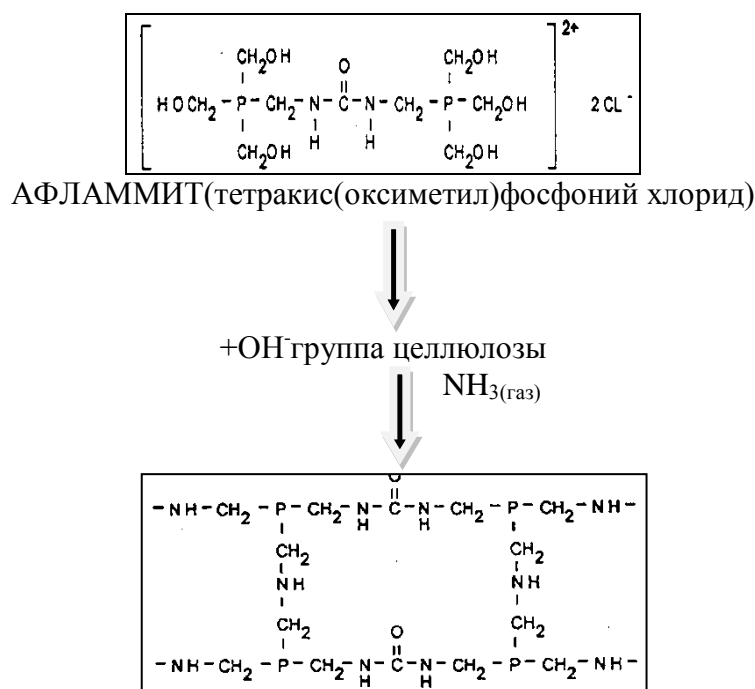


Рис. 1. Реакция самосшивания Афламмит SAP на хлопке

В 2010 г. была предпринята попытка нанесения азотно-фосфорного антипирена Афламмит SAP в одну стадию, в отличие от нескольких промышленных. В качестве связующего агента был предложен уротропин, что связано с его невысокой ценой и возможностью применения в качестве отвердителя. Предварительно был проведён эксперимент по полимеризации Афламмита SAP с уротропином. Для этого смесь Афламмита SAP и водного раствора уротропина была нанесена на стекло и помещена в сушильный шкаф при температуре 100 °С. Процесс полимеризации прошёл в присутствии паров уксусной кислоты.

Полученная полимерная масса была нерастворима в воде. После эксперимента был проведён расчёт по уравнению реакции взаимодействия Афламмита SAP + уротропин и приготовлен раствор, который был нанесён на образцы молескина и саржи.

Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с [1]. Исследуемый состав обладал огнезащитными свойствами, так как образцы ткани после удаления из пламени не горели и не тлели. Высота обугливания образцов молескина составила 7 см. Высота обугливания образцов саржи металлизированной составила 2 см. Такую же высоту обугливания дают образцы тканей с промышленной отделкой препаратами PROBAN и Афламмит.

В 2011 г. в качестве сшивающих агентов для Афламмит SAP, альтернативных аммиаку, для тканей молескин С27-ЮД и саржи металлизированной С4А были использованы уротропин, гликазин, карбамол-2.

Гликазин и карбамол-2 были синтезированы авторами по стандартным методикам. Молекулы всех трёх соединений содержат группу –NH–, которая должна была послужить для иммобилизации Афламита SAP на целлюлозу. Предварительно был проведён эксперимент по полимеризации Афламмит SAP с уротропином.

Для приготовления всех огнезащитных составов были взяты одинаковые массы компонентов: 600 г препарата Афламмит SAP, 1000 г H₂O, 47 г сшивающего агента, 1 г ледяной уксусной кислоты CH₃COOH. Были обработаны по 6 образцов молескина и саржи (3 были вырезаны по основе ткани, 3 – по утку).

Антипиррирующие составы наносились на образцы ткани методом плюсования. Обработанную ткань термофиксировали. Термофиксацию образцов проводили в 2 приёма: при температуре 75 °С в течение 5 минут и при температуре 100 °С. После первой фиксации образцы промывали от избытка огнезащитного состава под тёплой проточной водой и сушили при температуре 100 °С до высыхания образца.

Процесс поликонденсации препарата Афламмит SAP с уротропином проводили в одном случае с использованием ортофосфорной кислоты, а в другом – в присутствии уксусной кислоты. Следует отметить, что при попытке термофиксации с использованием ортофосфорной кислоты выделялись фосфорорганические соединения с резким удушливым запахом. Поэтому в качестве катализатора процесса использовали уксусную кислоту. Испытания огнезащитных свойств образцов проводились в соответствии с [1].

Проведённые испытания дали следующие результаты. Исследуемые составы обладали огнезащитным действием. Обработанные образцы ткани после удаления из пламени не горели и не тлели. Средняя высота обугливания составила для образцов саржи – 10 см, для образцов молескина – 8,5 см для состава Афламмит SAP + карбамол-2. Средняя высота обугливания для образцов, обработанных составом Афламмит SAP + гликазин, для образцов молескина составила – 8 см, для образцов саржи – 9 см.

Высота обугливания образцов несколько отличалась при использовании уксусной кислоты в качестве катализатора процесса поликонденсации путём добавления непосредственно в раствор и в виде паров. Высота обугливания образцов составила при обработке составом Афламмит + уротропин + уксусная кислота в растворе для молескина – 4,5 см, для саржи – 2,5 см, при обработке составом Афламмит + уротропин + пары уксусной кислоты для молескина – 3 см, для саржи – 4 см.

При испытании составов с гликазином и карбамолом-2 выделение формальдегида при термофиксации шло в больших количествах, чем в случае состава с уротропином.

В заключительной части исследований был оценен коэффициент задержки теплового потока. Эксперимент проводился на "Измерителе плотности теплового потока ИПП-2" (рис. 2).

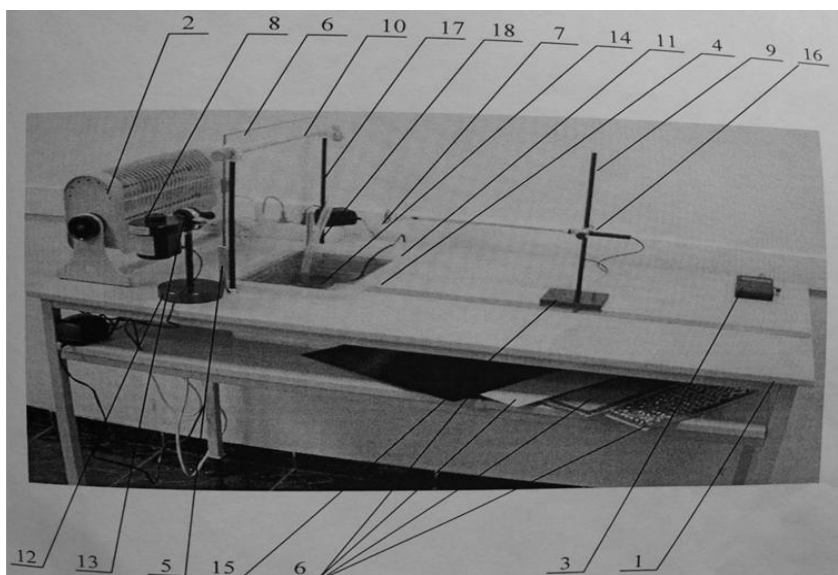


Рис. 2. Измеритель плотности теплового потока ИППИ-2М

Результаты экспериментов по исследованию коэффициента задержки теплового потока приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициента задержки теплового потока n

Название ткани	Антипиррующий состав	n (%)
Молескин С27-ЮД	-	80,8
	Афламмит + уротропин	85,5
	Афламмит + карбамол-2	85,8
	Афламмит + гликазин	85,3
Саржа металлизированная С4А	-	82,9
	Афламмит + уротропин	86,0
	Афламмит + карбамол-2	84,7
	Афламмит + гликазин	85,5

Анализ данных табл. 1 показывает, что нанесенные огнезащитные составы незначительно увеличивают значения коэффициента задержки теплового потока образцами обеих тканей: молескина – в среднем на 5,5 %, саржи – в среднем на 2-3 %.

В ходе эксперимента установлена неустойчивость обработанных образцов тканей к мокрой обработке в соответствии с [2] (ткани – хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды). Метод определения устойчивости к мокрой обработке.

В дальнейшем исследовании был предложен способ закрепления антипирена на ткани с использованием 9,22 масс. %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане. Антипиррирующий состав на основе водного раствора **тетраakis(оксиметил)фосфоний хлорида (ТФХ)** наносился на образцы ави-зента С21-ЮД методом плюсования. Для приготовления раствора брали 600 г ТФХ и 1000 г H₂O. Нанесенные составы подвергали термофиксации при температуре 150 °С в течение 15 минут. Далее шпателем на образцы тканей наносили

9,22 %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане с добавлением 1 и 3,5 масс. % SiO_2 (кремнезем добавлялся в раствор для улучшения теплоотражающих свойств исследуемого материала) соответственно и сушили на воздухе.

Были приготовлены 3 рабочих состава:

Состав № 1 – 600 г препарата Афламмит SAP, 1000 г H_2O , 9,22 масс. %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане.

Состав № 2 – 600 г препарата Афламмит SAP, 1000 г H_2O , 9,22 масс. %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, содержащий 1 масс. % SiO_2 (коммерческого препарата "Ковелос").

Состав № 3 – 600 г препарата тетраakis(оксиметил)фосфоний хлорид (Афламмит SAP), 1000 г H_2O , 9,22 масс. %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, содержащий 3,5 масс. % диоксида кремния SiO_2 (коммерческого препарата "Ковелос").

Перед нанесением огнезащитных композиций образцы тканей в течение 72 часов выдерживали в воде, меняя её через каждые 24 часа. Высушивали. Обработывали горячим паром.

Полученные текстильные материалы испытывались согласно методикам, описанным в [1-4].

Для определения термостойкости, величины эффективной энергии активации процесса термического разложения можно использовать данные динамической **термогравиметрии (ТГ)**. В ряде методик для определения кинетических параметров предлагается брать несколько ТГ-кривых, снятых при разных скоростях нагрева, что в несколько раз увеличивает время проведения эксперимента. Поэтому наибольший интерес представляют методы, основанные на обработке одной ТГ-кривой.

Кривые **термогравиметрического анализа (ТГА)** были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Q-500 фирмы INTEC. Измерения проводились в режиме нагревания в диапазоне температур от 0 °C до 700 °C. Обработка кривых проведена методом модуляционных стандартов.

Термогравиметрический анализ проводился при следующих условиях:

1. Среда – воздух.
2. Скорость нагрева – 3 °C/мин.
3. Масса исследуемого образца – 6-9 мг.

Для обработки ТГА данных применялось программное обеспечение с использованием элементов статистической обработки данных и расчёта характеристик ТГА.

По кривым ТГА фиксировались максимально возможные характеристики:

- потеря массы в % при фиксированных значениях температуры (50, 100, 150, ..., 450 °C);
- температуры (°C) потери 5, 10, 20, 50 % массы;
- коксовый остаток, (%) при температуре окончания процесса деструкции;

- точки максимумов динамической термогравиметрии кривой ($T, ^\circ\text{C}$; $A, \%/мин$);
- время выхода на максимальную скорость, c ;
- температуры начала разложения ($^\circ\text{C}$).

Данные, полученные в ходе анализа для образцов, обработанных тремя составами, и необработанных образцов, приводятся в табл. 2, значения характеристик – в табл. 3.

Таблица 2

Данные термического анализа

Температура, $^\circ\text{C}$	Потеря массы (%)			
	База	Образец, обработанный составом № 1	Образец, обработанный составом № 2	Образец, обработанный составом № 3
50	2,12	2,46	3,14	2,06
100	3,66	3,6	4,2	3,21
150	3,88	6,99	7,45	6,24
200	3,92	11,9	12,42	11,47
250	4,38	17,27	17,78	17,4
300	8,91	44,12	42,3	40,61
350	76,64	51,81	50,52	48,94
400	82,76	57,84	55,65	53,8
450	91,17	65,43	61,25	58,91
500	99,47	77,37	68,94	66,06

Таблица 3

Данные дифференциального термического анализа

Параметр	База	Образец, обработанный составом № 1	Образец, обработанный составом № 2	Образец, обработанный составом № 3
Усредненная температура начала термического разложения ($^\circ\text{C}$)	309,39	265,83	276,28	292,44
Минимальная энергия активации ($кДж/моль$)	113,2	137,5	132,0	136,4
Температура, при которой наблюдается максимальная скорость деструкции ($^\circ\text{C}$) / Время ($мин$).	325,73/ 101,6	288,25/ 89,3	289,62/ 89,6	292,44/ 90,6
Коксовый остаток, (%)	4,31	2,48	2,59	4,7
Точки максимумов ДТГ кривой ($T, ^\circ\text{C}$; $A, \%/мин$)				
1 стадия	325,73/ 257,5	155,44/ 13,2	152,62/ 13	156,15/ 13
2 стадия	464,05/ 34,4	288,25/ 94,1	289,62/ 82	292,44/ 77,3
3 стадия	-	495,83/ 26,6	490,18/ 16,4	495,83/ 15,7

Проведенные испытания показали, что огнезащитные свойства композиций соответствуют требованиям нормативных документов.

Методом ТГА подтверждена термическая устойчивость предложенных антипиррирующих композиций. Установлено, что наибольшее увеличение коэффициента отражения теплового потока, наблюдается для молескина окрашенного. Наиболее эффективную теплозащиту для всех исследуемых тканей обеспечивает композиция, содержащая 1 масс. % "Ковелоса".

Таким образом в результате исследования был получен огнезащитный состав, удовлетворяющий всем требованиям: 600 г препарата Афламмит SAP; 1000 г H₂O, 9,22 масс. %-ный раствор 1,4-дибромбутана в тетрахлорметане, содержащий 3,5 масс. % SiO₂. Предложенная композиция позволяет предотвращать воспламенение тканого материала и ослаблять плотность теплового потока при прохождении его через материал.

Литература

1. **ГОСТ** 11209-85. Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды. Метод определения огнестойкости.
2. **ГОСТ** 12.4.049-78. Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Метод определения устойчивости к мокрой обработке.
3. **ГОСТ Р** 50810-95. Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные.
4. **ГОСТ Р** ИСО 6942-2007. Одежда для защиты от тепла и огня.