

УДК 541.64+128

DOI 10.47367/0021-3497\_2023\_3\_162

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ  
АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА  
С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ДЛЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН**

**TECHNOLOGY FOR OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES  
OF FIRE RETAILERS BASED ON EPICHLORHYDRIN  
WITH NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS  
FOR POLYACRYLONITRILE FIBERS**

*Р.И. ИСМАИЛОВ<sup>1</sup>, У.М. ЭШМУХАМЕДОВ<sup>2</sup>, И.Н. ХАЙДАРОВ<sup>1</sup>, Р.М. ИСМАИЛОВА<sup>3</sup>*

*R.I. ISMAILOV<sup>1</sup>, U.M. ESHMUXAMEDOV<sup>2</sup>, I.N. XAYDAROV<sup>1</sup>, R.M. ISMAILOVA<sup>3</sup>*

*(<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,  
Республика Узбекистан,*

*<sup>2</sup>Академия МЧС РУз, Республика Узбекистан,*

*<sup>3</sup>Национальный институт искусства и дизайна, Республика Узбекистан)*

*(<sup>1</sup>Tashkent State Technical University, Republic of Uzbekistan,*

*<sup>2</sup>Academy of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Uzbekistan,*

*<sup>3</sup>National Institute of Art and Design, Republic of Uzbekistan)*

E-mail: i.ravshan1972@mail.ru

*Исследован процесс самопроизвольной олигомеризации галоидсодержащего эпихлоргидрина с азотсодержащим соединением и оценены некоторые свойства синтезированных эффективных олигомерных антипиренов. Изучены зависимости потерь массы немодифицированного и модифицированного олигомерным антипиреном полиакрилонитрильного волокна. Изучено влияние различных факторов на изменение  $\zeta$ -потенциала модифицированного полиакрилонитрильного волокна. Исследованы кинетические зависимости от температуры, сорбционные и десорбционные процессы. Исследована зависимость температуры возгорания эпоксидной композиции от содержания в ней антипиренового олигомера. С помощью газовой хроматографии огнезащитных модифицированных полиакрилонитрильных волокон определено ингибирование процессов пиролиза. Применение олиго-*

*мерного модификатора даст возможность регулирования процесса разложения и повышения пожарной безопасности полимерных материалов.*

*The process of spontaneous oligomerization of halogen-containing epichlorohydrin with a nitrogen-containing compound and some properties of the synthesized effective oligomeric flame retardants were researched. The dependences of weight loss of unmodified and modified polyacrylonitrile fiber with oligomeric flame retardant were studied. The influence of various factors on the change in the  $\zeta$ -potential of a modified polyacrylonitrile fiber has been observed. The kinetic dependences on temperature, sorption and desorption processes have been investigated. The dependence of the ignition temperature of an epoxy composition on the content of a flame retardant oligomer in them has been studied. Using gas chromatography of flame retardant modified polyacrylonitrile fibers, the inhibition of pyrolysis processes was determined. The use of an oligomeric modifier will make it possible to regulate the decomposition process and improve the fire safety of polymeric materials.*

**Ключевые слова:** модификация, полиакрилонитрил, олигомер, полимер, эпихлоргидрин, 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин, эпоксидная смола.

**Keywords:** modification, polyacrylonitrile, oligomer, polymer, epichlorohydrin, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, epoxy resin.

#### *Введение*

Натуральные и химические волокна характеризуются комплексом ценных свойств. Часто свойства натуральных и химических волокон дополняют друг друга, что дает возможность получать из их смесей изделия высокого качества. Однако наряду с многочисленными достоинствами волокна обладают повышенной пожарной опасностью. Целлюлозные (хлопковые, вискозные) текстильные материалы относятся к наиболее легковоспламеняющимся и характеризуются низкими значениями кислородного индекса. Текстильные материалы, в основе которых лежат природные или химические органические полимерные волокна, легковоспламеняемы, быстро распространяют пламя и реально могут являться источниками возгорания [1...5].

В настоящее время для обработки текстильных материалов применяют низкомолекулярные антипирены, которые имеют следующие недостатки: легко смываются при мокрых обработках и химической чистке. В связи с этим исследования по созданию антипиреновых композиций для текстильных материалов на основе полимерных и олигомерных соединений ак-

туальны и имеют большое практическое значение. Практический интерес представляет возможность снижения горючести текстильных материалов с помощью азот- и галоидсодержащих олигомерных антипиренов. Преимуществом олигомерных антипиренов, по сравнению с неорганическими и органическими низкомолекулярными, является легкость их совмещения и немигрируемость [6...12].

#### *Методы исследования*

Для устранения вышеизложенных недостатков нами разработаны антипирены на олигомерной основе, т.е. на основе олигомера эпихлоргидрина (ЭХГ) с 2,4,6-триамино-1,3,5-триазином (ТАТА). При обработке поверхности текстильных материалов данными антипиренами наблюдается их переход с группы легкогорючих к группам трудногорючих, что и является объектом дальнейшего исследования [13...15].

Использование эпихлоргидрина в композиции обусловлено высокой реакционной активностью его эпоксигруппы за счет содержания хлора в макромолекуле олигомера, способствующего замедлению процесса горения. 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин используется в качестве замедли-

теля горения, а олигомерные производные меламина являются эффективными антипиренами и модификаторами для химических и природных волокон.

Целью настоящей работы является разработка способа огнезащиты полиакрилонитрила с использованием олигомерных антипиренов на базе ЭХГ с ТАТА, позволяющих получить материалы с высокими огнезащитными свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками. Такие материалы используются в качестве кошмы как средства первичного пожаротушения, а также как огнезащитные бытовые изделия.

### Результаты и обсуждения

Для достижения поставленной цели полиакрилонитрильные волокна и материалы на их основе обработаны растворами олигомерного антипирена на базе ЭХГ с ТАТА.

Для определения степени горючести образцов испытания проводились в огневой трубе. При этом степень горючести материала оценивалась потерей по массе. Результаты испытаний представлены в табл. 1 (потеря массы немодифицированного и модифицированного олигомерным антипиреном полиакрилонитрильного материала).

Таблица 1

№	Масса образца, г		Время воздействия источника пламени на образец $\phi_{1(c)}$ , с	Время самостоятельного горения образцов после удаления источника пламени $\phi_{2(c)}$ , с	Потеря массы Дт	
	до испытания	после испытания			г	%
Немодифицированный ПАН материал						
1	3,1	1,5	15	32	1,6	54,2
2	3,35	1,67	10	31	1,68	50,1
3	3,15	1,51	15	30	1,64	52,3
ПАН материал, модифицированный олигомерным антипиреном ЭХГ с ТАТА						
1	8,71	8,20	60	0	0,51	5,8
2	8,65	8,07	60	0	0,58	6,7
3	8,50	8,00	60	0	0,50	6,1

Факторами, определяющими эффективность физической модификации ПАН-волокна, являются средство химического агента к полимерному субстрату и плотность упаковки структурных элементов в модифицированных ПАН-волокнах. При модификации ПАН-волокон скорость диффузионных процессов резко возрастает, если поверхность ПАН-волокна и ионы, находящиеся в растворе, разнозаряжены. Поэтому при подборе антипиреновой композиции учитывалась ее природа и способность диффузии в растворах. Ис-

следования проводили с использованием антипиренов на основе олигомера ЭХГ с ТАТА.

Нами изучено влияние различных факторов на изменение  $\xi$ -потенциала модифицированного полиакрилонитрильного волокна в зависимости от характера и состава раствора антипиреновой композиции в различных средах (табл. 2 – зависимость  $\xi$ -потенциала модифицированного антипиреновыми композициями полиакрилонитрильного волокна от состава раствора).

Таблица 2

Вид волокна	Значение электрокинетического потенциала, мВ	
	pH=7	pH=2
Исходный полиакрилонитрил	- 20,1	+42,0
Обработанный водным раствором хлорида сурьмы	-1,9	+21,2
Обработанный раствором олигомера ЭХГ с ТАТА	-4,0	+32,3
Обработанный водным раствором смеси ЭХГ с ТАТА и хлорида сурьмы	+18,2	+34,8

Как видно из данных табл. 2, присутствие в ПАН-волокне хлоридов сурьмы и олигомерного антипирена на основе ЭХГ с ТАТА вызывает изменение значений двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности ПАН-волокна. Изменение величины значения  $\xi$ -потенциала способствует адсорбции на поверхности волокна ионов сурьмы, которая увеличивается при повышении концентрации антипиреновой композиции хлорида сурьмы и ЭХГ с ТАТА.

С учетом структурных и поверхностных особенностей модифицированного ПАН-волокна выбрана антипиреновая композиция на основе ЭХГ с ТАТА и треххлористой сурьмы. Установлена роль сурьмы в обеспечении активной сорбции ингредиентов антипиреновой композиции на поверхности волокна, на что указывает изменение электрокинетического потенциала ПАН-волокна.

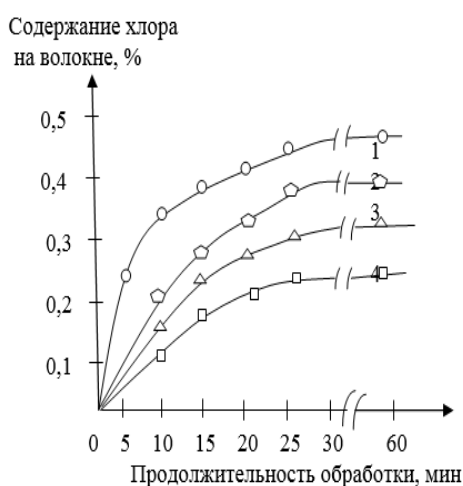


Рис. 1

Экспериментально установили, что характер кинетики сорбции в зависимости от температуры аналогичен сорбции хлора из растворов антипирена на основе олигомера ЭХГ с ТАТА, с повышением температуры десорбционные процессы преобладают над сорбционными (рис. 1 – кинетика сорбции хлора из растворов антипирена 5,0% ЭХГ с ТАТА при температурах: 1 – 25°C; 2 – 30°C; 3 – 35°C; 4 – 40°C).

Сорбированное количество хлора и сурьмы, закрепленное на поверхности модифицированного полиакрилонитрильного волокна, зависит от температурных параметров сорбции, температуры термофиксации, природы антипирена и кратности процесса «стирка-сушка». Экспериментально доказано, что остаточное содержание хлора на ПАН-волокне составляет 0,5%. Остаточное количество сурьмы и хлора дает устойчивый эффект огнезащитности полиакрилонитрильных волокон, физически модифицированных олигомерным антипиреном на основе ЭХГ с ТАТА в сочетании с треххлористой солью сурьмы.

Следовательно, количественное соотношение в композиции ЭХГ и ТАТА с треххлористой солью сурьмы оказывает существенное влияние на остаточное содержание хлора на полиакрилонитрильном волокне и, как следствие, на его кислородный индекс (табл. 3 – зависимость содержания остаточного хлора, разрывной прочности, КИ модифицированного полиакрилонитрильного волокна от состава композиции ЭХГ с ТАТА-хлорид сурьмы (III)).

Таблица 3

Количественное соотношение ЭХГ с ТАТА:SbCl <sub>3</sub> в растворе, мм	Содержание хлора в волокне, %		Разрывная прочность, сН/текс		КИ после двух промывок
	до промывки	после двух промывок	до промывки	после двух промывок	
Исходный	-	-	23,2	23,0	19,2
2:1	4,2	1,0	19,0	25,3	23,1
1,5:1	3,2	1,2	20,2	24,8	25,8
1:1	2,9	1,4	20,8	24,2	28,2
1:1,5	1,8	0,9	20,1	25,7	30,4
1:2	0,9	0,7	21,0	26,0	27,3

Следует отметить, что модифицированное полиакрилонитрильное волокно

обрабатывали растворами ЭХГ с ТАТА при температуре термофиксации 140°C,

продолжительность термофиксации 20 мин. В модельных условиях в состав антипиреновой композиции вводили треххлористую сурьму. Композицию готовили из растворов олигомерного антипирена концентрации 5,0% и треххлористой сурьмы 5,0%. Выявлено, что количественное соотношение в композиции ЭХГ с ТАТА-SbCl<sub>3</sub> в модельных условиях оказывает существенное влияние на остаточное содержа-

ние хлора на полиакрилонитрильном волокне и, как следствие, на его кислородный индекс.

Ингибирование процессов пиролиза определено с помощью газовой хроматографии огнезащитенных модифицированных полиакрилонитрильных волокон (табл. 4 – данные пиролиза модифицированного полиакрилонитрильного волокна методом газовой хроматографии).

Таблица 4

Количество выделяющегося соединения, мг/г	Температура пиролиза, °С	Исходный ПАН	ПАН модифицированный ЭХГ с ТАТА-SbCl <sub>3</sub> (в соотношении 1:3)
CO	200	1,2	0,9
	300	4,5	10,5
	400	20,2	30,4
CO <sub>2</sub>	200	0,8	0,1
	300	7,8	5,2
	400	12,3	11,0
H <sub>2</sub> O	250	0	0,2
	300	0,4	7,9
	400	1,8	0,6

Из данных табл. 4 видно, что при термическом разложении модифицированного полиакрилонитрильного волокна по сравнению с исходным ПАН-волокном значительно повышается количество выделившегося CO, что указывает на достаточную эффективность ингибирования окислительных процессов, протекающих в газовой фазе при пиролизе, при этом ос-

новное количество тепла выделяется при окислении CO до CO<sub>2</sub>.

Спецификой огнезащитного действия выбранной антипиреновой композиции ЭХГ с ТАТА-SbCl<sub>3</sub> является влияние на процесс термолиза соединений сурьмы (табл. 5 – влияние концентрации сурьмы на модифицированное олигомерным антипиреном полиакрилонитрильное волокно).

Таблица 5

Соотношение ЭХГ с ТАТА:SbCl <sub>3</sub> в растворе	Содержание элементов в волокне, %		Коксовый остаток, %	Содержание хлора в коксовом остатке		В конденсированной фазе в % от введенного	КИ, %
	хлор	сурьма		%	мг		
Исходный	-	-	87	0,38	11,8	-	19,2
2:1	0,43	2,4	89	0,43	12,3	75	23,4
1:1	0,87	3,8	68	0,75	16,7	62	27,8
1:2	1,26	5,2	90	1,08	17,2	73	30,2

Следует отметить, что удаление избыточного хлора после стирки способствует восстановлению эластичности волокна. Естественно, что максимальное остаточное содержание хлора на ПАН-волокне соответствует 0,5%. Это свидетельствует о том, что хлор связан с функциональными группами полиакрилонитрильного волокна и обеспечивает сохранение огнезащитности после многократных стирок.

Нами установлено, что количественное соотношение в композиции на основе ЭХГ с ТАТА в сочетании с треххлористой солью сурьмы оказывает влияние на содержание хлора на волокне и, как следствие, на его кислородный индекс. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что лучшей способностью к негорючести обладают полиакрилонитрильные волокна, модифицированные олигомерными анти-

пиреновыми композициями на основе ЭХГ с ТАТА в присутствии хлорида сурьмы. Введение в состав антипиреновой композиции ионов сурьмы улучшает диффузионную способность модифицированных полиакрилонитрильных волокон.

## ВЫВОДЫ

Результаты по определению горючести образцов показали, что обработка полиакрилонитрильных волокон олигомерными антипиренами на основе ЭХГ с ТАТА улучшает огнезащитные свойства материалов. В результате проведения комплексных исследований установлено, что для изготовления огнестойкого материала целесообразно использовать оптимальное соотношение «полиакрилонитрильное волокно – антипирен». Проведение огнезащитной обработки полиакрилонитрильного материала составами ЭХГ с ТАТА позволяет получить ткани с пониженной пожарной опасностью и с требуемыми параметрами прочности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wen O.Y. et al. Fire-resistant and flame-retardant surface finishing of polymers and textiles: A state-of-the-art review // *Progress in Organic Coatings*. 2023. Т. 175. P.107330.
2. Дудеров Н.Г., Константинова Н.И., Молчадский О.И., Болодьян Г.И. Оценка качества огнезащитной обработки тканей // *Пожарная безопасность*. 2003. №4. С. 103...106.
3. Абдулин И.А., Валиева З.З., Валеев Н.Х. Разработка огнезащитного состава для текстильных материалов // *Вестник Казан. технол. ун-та*. 2010. №10. С. 534...537.
4. Png Z. M. et al. Strategies to reduce the flammability of organic phase change Materials: A review // *Solar Energy*. 2022. Т. 231. P. 115...128.
5. Ozer M.S., Gaan S. Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance // *Progress in Organic Coatings*. Volume 171. October 2022. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107027
6. Ammayappan L., Nayak L.K., Ray D.P., Das S., Roy A.K. Functional Finishing of Jute Textiles-An Overview in India // *Journal of Natural Fibers*. 2013. №4. P. 390...413.
7. Sharma D. et al. Bio-based polyamide nanocomposites of nanoclay, carbon nanotubes and graphene: a review // *Iranian Polymer Journal*. 2023. P.1-18.

8. Зубкова Н.С. Высокоэффективный отечественный замедлитель горения для придания огнезащитных свойств волокнистым текстильным материалам // *Химические волокна*. 2000. №6. С. 38...40.

9. Qi P. et al. Intumescent flame retardant finishing for polypropylene nonwoven fabric // *Journal of Industrial Textiles*. 2022. №3. P. 5186-5201.

10. Сабирзянова Р.Н., Красина И.В. Современные тенденции в производстве огнестойких текстильных материалов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. №15-17. С. 56...57.

11. Zhao S. et al. Molecular design of reactive flame retardant for preparing biobased flame retardant polyamide 56 // *Polymer Degradation and Stability*. 2023. Т. 207. P.110212.

12. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // *Соросовский образовательный журнал*. 1996. №9. С. 57...69.

13. Ismailov R.I., Makhmatkulova Z.N., Askarov M.A., Negmatov S.S. Some properties of modified polyacrylonitrile fibres // *Fibres chemistry*. Springer New York, 2011. №6. P. 376...378.

14. Хасанов О.Х., Исмаилов Р.И. Модификация полиакрилонитрильных волокон мономерными солями на основе аминоклакрилатов с галоидсодержащими веществами // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. 2021. №1(391). С. 66...72. doi.org/10.47367/0021-3497.2021.1.66

15. Усманов М.Х., Исмаилов Р.И., Махматкулова З.Х., Брушлинский Н.Н., Атабаев Ш. Огнезащитные полимерные и олигомерные антипирены для модификации полиакрилонитрильных волокон // *Пожаровзрывобезопасность*. 2011. №6. С. 16...19.

## REFERENCES

1. Wen O.Y. et al. Fire-resistant and flame-retardant surface finishing of polymers and textiles: A state-of-the-art review // *Progress in Organic Coatings*. 2023, Т. 175. P. 107330.
2. Duderov N.G., Konstantinova N.I., Molchadsky O.I., Bolodyan G.I. Evaluation of the quality of flame retardant treatment of fabrics // *Pozharnaya Bezopasnost'*. 2003. №4. P. 103-106.
3. Abdulin I.A., Valieva Z.Z., Valeev N.Kh. Development of flame retardant composition for textile materials // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universitetata*. 2010. №10. P. 534-537.
4. Png Z. M. et al. Strategies to reduce the flammability of organic phase change Materials: A review // *Solar Energy*. 2022. Т. 231. P. 115-128.
5. Ozer M.S., Gaan S. Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance // *Progress in Organic Coatings*. Volume 171. October 2022. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107027
6. Ammayappan L., Nayak L.K., Ray D.P., Das S., Roy A.K. Functional Finishing of Jute Textiles-An

Overview in India // Journal of Natural Fibers. 2013. №4. P. 390-413.

7. *Sharma D. et al.* Bio-based polyamide nanocomposites of nanoclay, carbon nanotubes and graphene: a review // Iranian Polymer Journal. 2023. P.1-18.

8. *Zubkova N.S.* Highly effective domestic flame retardant for imparting fire retardant properties to fibrous textile materials // Khimicheskiye volokna. 2000. №6. P. 38-40.

9. *Qi P. et al.* Intumescent flame retardant finishing for polypropylene nonwoven fabric // Journal of Industrial Textiles. 2022. №3. P. 5186-5201.

10. *Sabirzyanova R.N., Krasina I.V.* Modern trends in the production of fire-resistant textile materials // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. №15-17. P. 56-57.

11. *Zhao S. et al.* Molecular design of reactive flame retardant for preparing biobased flame retardant polyamide 56 // Polymer Degradation and Stability. 2023. T. 207. P. 110212.

12. *Berlin A.A.* Combustion of polymers and low flammability polymer materials // Sorosovskiy obrazovatelnyy jurnal. 1996. №9. P. 57-69.

13. *Ismailov R.I., Makhmatkulova Z.N., Askarov M.A., Negmatov S.S.* Some properties of modified polyacrylonitrile fibres // Fibres chemistry. Springer New York, 2011. №6. P. 376-378.

14. *Khasanov O.Kh., Ismailov R.I.* Modification of polyacrylonitrile fibers with monomer salts based on aminoalkyl acrylates with halogen-containing substances // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021. №1(391). P. 66-72. doi.org/10.47367/0021-3497.2021.1.66

15. *Usmanov M.Kh., Ismailov R.I., Makhmatkulova Z.Kh., Brushlinsky N.N., Atabaev Sh.* Fire-retardant polymeric and oligomeric flame retardants for modification of polyacrylonitrile fibers // Fire and Explosion Safety. 2011. №6. P.16-19.

Рекомендована кафедрой общей химии Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова. Поступила 20.04.23.