

УДК 677.027.625.162.2

## ОГНЕЗАЩИТА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ ФОСФОР- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.А. ЛЕОНОВА, В.И. ШКРОБЫШЕВА, Б.Н. МЕЛЬНИКОВ, О.К. СМИРНОВА

(Ивановский государственный химико-технологический университет,  
ОАО "Ивхимпром")

В связи с тем, что большинство выпускаемых промышленностью химических волокон и текстильных материалов легко воспламеняются и горючи, снижение горючести текстильных материалов является актуальной проблемой. Ее решение позволяет не только создавать невоспламеняющиеся материалы, отвечающие высоким требованиям пожарной безопасности, но и обеспечивать возможность резкого сокращения материальных потерь от пожаров, уменьшения количества несчастных случаев и случаев со смертельным исходом, снижения неблагоприятного воздействия на озоновый слой атмосферы и на экологическую обстановку в целом.

Для уменьшения угрозы возгорания текстильных материалов используются замедлители горения различного состава – неорганические и органические вещества. Основными критериями подбора веществ и композиций для обработки текстильных материалов являются нетоксичность, высокая эффективность огнезащитного действия небольших их количеств, доступность по цене.

Ткани, используемые для изготовления защитной и рабочей одежды, должны иметь эксплуатационную долговечность, комфортность и внешнюю привлекательность. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают фосфорсодержащие соединения [1].

Для придания устойчивых огнезащитных свойств целлюлозосодержащим текстильным материалам наибольшее приме-

нение в промышленности находят органические фосфорсодержащие соединения, имеющие реакционноспособные метилльные группы у атомов азота, не связанных непосредственно с атомом фосфора. Препаратами данной группы являются пироватекс ЦП (Швейцария) и его российский аналог пирофикс, который выпускается ОАО "Ивхимпром" и является достаточно доступным для отечественных текстильных предприятий.

Однако рекомендуемая технология его применения имеет существенные недостатки:

– высокая концентрация пирофикса в составе рабочего раствора (350...400 г/л), что усложняет его приготовление, ухудшает условия в рабочей зоне и увеличивает себестоимость готовой продукции;

– хороший результат огнезащитности при использовании пирофикса достигается только в сочетании с азотсодержащим соединением метазином, который синергически повышает эффективность огнезащитного действия, но при этом суммарная концентрация антипирена в растворе увеличивается до 420...480 г/л, а сам метазин является дорогостоящим препаратом.

В связи с этим актуальным является исследование, направленное на поиск путей снижения концентрации антипирена, замену метазина на более дешевые продукты и установление оптимального соотношения компонентов в составе рабочего раствора.

Объектами исследования являлись хлопчатобумажные ткани одежной группы с поверхностной плотностью 220...225 г/м<sup>2</sup>. В качестве критериев оценки приняты: эффект пониженной горючести ткани (ГОСТ Р 50810–95), разрывная нагрузка (ГОСТ 3813–72) и массовая доля аппрета [2].

Определяющим фактором получения устойчивых эффектов заключительной отделки является правильный выбор катали-

затора. Недостатками предлагаемого в регламентированном составе катализатора – ортофосфорной кислоты являются коррозия оборудования и повышенный риск повреждения целлюлозы в процессе термообработки.

В связи с этим оценена возможность использования активных катализаторов для фиксации антипиренов на целлюлозном материале.

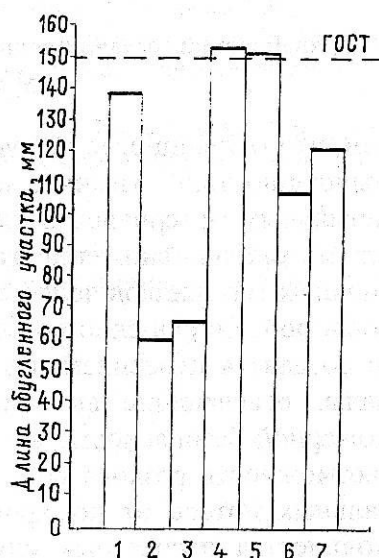
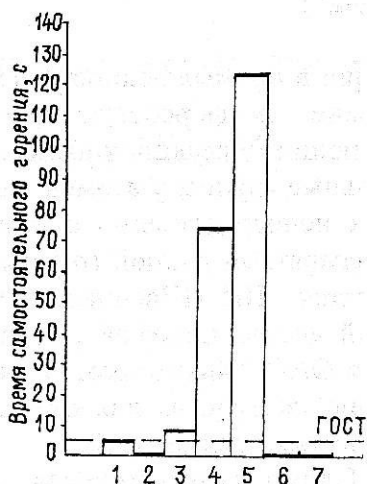


Рис. 1

Влияние типа катализатора на время самостоятельного горения и длину обугленного участка ткани при концентрации пирофикса 400 г/л и метазина 6У – 80 г/л представлено в виде диаграмм на рис. 1. В качестве активных катализаторов использовали композиции неорганических (2) и органических (3) кислот с солями металла, а также смеси неорганических солей (4...7), обеспечивающие высокую скорость и степень фиксации предконденсатов терморезактивных смол различного строения [3], [4]. Эффективность действия этих катализаторов при огнезащитной отделке оценивали по отношению к фосфорной кислоте (1).

Хорошие результаты получены при использовании смеси соли металла и ортофосфорной кислоты (2), содержание которой по сравнению с типовым рецептом уменьшено в 4 раза, а также смесей неор-

ганических солей алюминия и аммония (6 и 7). При использовании этих катализаторов отсутствует время самостоятельного горения и наблюдается меньшая длина обугленного участка ткани. По нашему мнению, наиболее целесообразно в качестве активного катализатора рекомендовать смесь неорганических солей алюминия и аммония, так как катализатор 2 не решает полностью вышеуказанных проблем, связанных с применением ортофосфорной кислоты.

Для выявления оптимальных соотношений концентраций пирофикса и метазина в пропиточном растворе при использовании активного катализатора был применен метод математического моделирования процесса. В качестве выходного параметра взято время остаточного пламенного горения, так как этот показатель является одним из основных при оценке качества

огнезащитной пропитки по ГОСТу Р 50810-95. Для трудновоспламеняемых материалов максимально допустимое время самостоятельного горения не должно превышать 5 секунд.

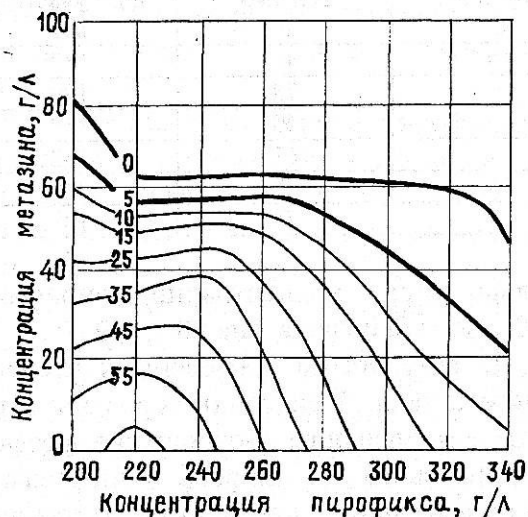


Рис. 2

На рис. 2 в графическом виде представлены расчетные значения сочетаний концентраций метазина 6У и пирофикса для различных уровней времени остаточного горения. Оптимальной является область

концентрационных сочетаний, расположенная между 5-секундной и нулевой линиями.

Из рис.2 следует, что требуемый эффект огнезащиты можно получить практически при любом содержании пирофикса в выбранном концентрационном интервале, но при соответствующей оптимальной концентрации метазина. Для обеспечения высокого и стабильного уровня огнестойкости концентрация метазина в пропиточном растворе должна быть не менее 60 г/л для довольно широкого интервала концентраций пирофикса (220...300 г/л).

Для оценки возможности снижения времени или температуры термообработки в присутствии активного катализатора выбраны ряд составов из области оптимальных сочетаний с различной концентрацией пирофикса (табл. 1). Изменение огнезащитных свойств хлопчатобумажной ткани приведено для двух режимов термообработки: обычного высокотемпературного режима 150°C при сокращении времени обработки с 5 до 3 мин и низкотемпературного режима 130°C, при времени обработки 5 мин.

Таблица 1

Концентрация основных компонентов огнезащитной композиции, г/л	Условия тепловой обработки					
	150°C, 3 мин			130°C, 5 мин		
	время зажигания, с	время горения, с	длина обугленного участка, мм	время зажигания, с	время горения, с	длина обугленного участка, мм
Пирофикс – 220 Метазин – 60	5	45	87	5	95	185
Пирофикс – 240 Метазин – 60	15	25	170	5	52	170
Пирофикс – 260 Метазин – 60	15	0	143	15	53	175
Пирофикс – 280 Метазин – 60	15	0	120	15	0	155
Пирофикс – 300 Метазин – 60	15	0	106	15	0	130

Из приведенных данных видно, что сокращение времени термообработки до 3-х мин при температуре 150°C или снижение температуры фиксации до 130°C возможно только при высоком содержании пирофикса в пропиточном растворе (280...300 г/л). Лишь в этом случае ткань приобретает

требуемый эффект огнезащиты. Поэтому, используя активные катализаторы, целесообразнее параметры тепловой обработки оставить без изменения (150°C, 5 мин), а концентрацию пирофикса максимально снизить при минимальном содержании метазина 60 г/л.

С целью замены метазина на более дешевые продукты оценена возможность применения в качестве азотсодержащего

соединения гликазина, который также является предконденсатом смолообразующего типа.

Таблица 2

Концентрация пиротифкса, г/л	Тип азотсодержащего предконденсата	Концентрация предконденсата, г/л	Время зажигания, с	Время горения, с	Длина обугленного участка, мм
220	метазин	60	15	0	130
	гликазин	60	4	78	180
260	гликазин	60	4	40	148
		100	5	61	162
300	гликазин	100	15	0	92
340	гликазин	80	15	0	108

Экспериментальные данные, представленные в табл. 2, показывают, что введение вместо метазина равноценного или даже большего количества гликазина при низких концентрациях пиротифкса приводит к резкому снижению огнезащитности хлопчатобумажной ткани. Она характеризуется как легко воспламеняемая, поскольку наблюдаются довольно длительное остаточное пламенное горение даже после 4 или 5 с зажигания и длина обугленного участка более 150 мм. Устойчивый эффект огнестойкости достигается

только при концентрации пиротифкса 300...340 г/л и гликазина 80...100 г/л.

По результатам проведенных исследований в табл. 3 систематизированы варианты оптимального соотношения фосфорорганического антипирена пиротифкса с азотсодержащим препаратом метазин или гликазин, а также показатели качества ткани, аппретированной этими составами, и затраты на композицию препаратов при обработке 1000 м костюмной ткани. Для сравнения применяли режим огнестойкой отделки, используемой на отделочных предприятиях (табл. 3, позиция 7).

Таблица 3

№ п/п	Основные компоненты и их концентрация, г/л	Длина обугленного участка при $\tau_{\text{зж}}=15$ с, мм	Время горения при $\tau_{\text{зж}}=15$ с, с	Количество аппрета на ткани, %	Потери прочности по утку, %	Стоимость огнезащитной композиции на 1000 м ткани, руб
1	Пиротифкс – 220 Метазин – 60	132	0	9,1	19	4261,5
2	Пиротифкс – 240 Метазин – 60	110	0	9,7	22	4582,1
3	Пиротифкс – 260 Метазин – 60	93	0	9,8	21	4895,6
4	Пиротифкс – 280 Метазин – 60	89	0	9,5	24	5209,1
5	Пиротифкс – 300 Гликазин – 100	92	0	7,3	22	5378,6
6	Пиротифкс – 300 Гликазин – 80	108	0	7,6	21	5869,8
7	Пиротифкс – 352 Метазин – 56 Ортофосфорная кислота – 14 Отексин КС – 20	88	0	10,4	22	6282,8

Для всех приведенных композиций показатели огнезащитной отделки позволяют

классифицировать ткань как трудновоспламеняемую. Массовая доля аппрета при



использовании композиции пирюфюкса и метазина практически не зависит от их концентрации и близка к количеству аппрета для базового варианта. Это свидетельствует о том, что при более низких концентрациях пирюфюкса степень полезного использования антипиренов выше, чем для базового варианта и вариантов 3 и 4.

Для составов на основе пирюфюкса и гликазина массовая доля аппрета на 2,0...2,5% ниже, чем при использовании метазина, несмотря на высокие концентрации обоих компонентов. Очевидно, это связано с тем, что гликазин, переходя на ткань в виде ассоциированных частиц, легко полимеризуется, что затрудняет его перераспределение внутрь волокна. Образующаяся высокомолекулярная смола вместе с пирюфюксом локализуется преимущественно в поверхностных слоях и не имеет возможности полностью фиксироваться волокном. При промывке часть высокомолекулярной пленки, не связанной с целлюлозой ковалентно, легко смывается.

Учитывая полученные результаты по огнестойкости, качественные показатели отделанной ткани, экономические и экологические аспекты, оптимальной можно считать композицию, содержащую 240...250 г/л пирюфюкса и 60 г/л метазина. Композиции с использованием гликазина рекомендовать нецелесообразно, так как суммарная концентрация препаратов остается высокой, в результате чего стоимость антипиренов получается более дорогой по сравнению с оптимизированным составом пирюфюкс – метазин.

Таким образом, проведенное исследование показало, что применение для фиксации огнезащитной композиции активных солевых катализаторов позволяет на

100...115 г/л снизить концентрацию дорогостоящего пирюфюкса и тем самым уменьшить себестоимость готовой ткани. Снижение концентрации пирюфюкса в пропиточном растворе улучшает экологическую обстановку в рабочей зоне, облегчает промывку отделанной ткани и уменьшает загрязнение сточных вод.

## ВЫВОДЫ

1. Установлена целесообразность применения для фиксации огнезащитной композиции активного катализатора на основе смеси неорганических солей алюминия и аммония.

2. Оптимизировано соотношение концентраций основных компонентов пропиточного раствора при использовании активного катализатора. По критериям огнестойкости, качественным показателям отделанной ткани, экономическим и экологическим аспектам выявлено, что оптимальной является композиция, содержащая пирюфюкса 240...250 г/л и метазина 60 г/л.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Зубкова Н.С., Антонов Ю.С.* // Российский химический журнал – ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 2002, № 1, т. XLVI, ч. I. С. 96...102.
2. *Отделка хлопчатобумажных тканей: Справочник / Под ред. Б.Н. Мельникова – Иваново: Изд-во "Талка", 2003.*
3. *Леонова Н.А., Телегин Ф.Ю., Комарова Л.К.* // Межвуз. сб. научн. тр.: Охрана окружающей среды и ресурсосбережение. – Санкт-Петербург, 1995. С.19...24.
4. *Прогресс текстильной химии / Б.Н. Мельников, И.Б. Блиничева, Г.И. Виноградова, В.И. Лебедева – М.: Легпромбытиздат, 1988.*

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 04.04.05.