

**ИМПРЕГНИРОВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ОГНЕЗАЩИТНЫМИ СОСТАВАМИ
НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

**IMPREGNATION OF TEXTILE MATERIALS
BY FLAME RETARDANTS
BASED ON INTERPOLYMER COMPLEXES**

Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА
G.M. KOVALENKO, E.S. BOKOVA

(Московский государственный университет дизайна и технологии)
(Moscow State University of Design and Technology)
E-mail: gregoryi84@mail.ru

В работе получены модифицирующие составы на основе интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты для придания огнезащитных свойств хлопчатобумажным тканям.

We obtain modifying formulations based on interpolymer complexes of polyacrylic acid to impart flame retardant properties of cotton fabrics.

Ключевые слова: пожаробезопасные текстильные материалы, интерполимерные комплексы, энтальпия, кислородный индекс.

Keywords: fireproof textiles, interpolymer complexes, enthalpy, oxygen index.

Широкое применение полимерных материалов в технике и быту предъявляет к ним дифференцированные требования, одним из которых является снижение пожароопасности. Это связано с современной техногенной ситуацией, для которой характерно нарастание числа катастроф и аварий, сопровождающихся возникновением пожаров, а также огромными экологическими рисками, вызванными возгоранием изделий из полимеров [1].

Общепринятым научным подходом, направленным на снижение пожароопасности полимерных материалов, является введение в их состав модифицирующих добавок целенаправленного действия – антипиренов, дымоподавителей, адсорберов токсичных веществ и др. Как правило, эти добавки эффективны при достаточно высокой концентрации, что затрудняет переработку полимерных композиций и, в большинстве случаев, приводит к ухудшению других эксплуатационных показателей готовой продукции.

Одной из актуальных задач в области снижения пожароопасности полимерных материалов является поиск новых экологически чистых, высокоэффективных модификаторов. Исходя из теоретических предпосылок, связанных с химическим составом и строением, особый интерес для этих целей могут представлять интерполимерные комплексы (ИПК) – высокомолекулярные соединения, способные поглощать и удерживать в своем объеме большое количество абсорбционно связанной влаги [2].

Цель работы – разработка научных подходов и технологических решений получения интерполимерных комплексов и их применение для снижения пожароопасности текстильных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить ряд задач: разработать условия получения интерполимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилового спирта (ПВС), полиэтиленоксида

(ПЭО) и полиакриламида (ПАА); изучить термические характеристики ИПК, необходимые для их использования в качестве антипиренов текстильных материалов; разработать условия модификации смесовых тканей композициями на основе интерполимерных комплексов и оценить эффект снижения пожароопасности обработанных текстильных полотен.

В качестве объектов исследования использовали водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК) с молекулярной массой $2 \cdot 10^5$ (ФГУП "НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом", г. Дзержинск, Россия), поливинилового спирта (ПВС) марки BF-17 с молекулярной массой $8,7 \cdot 10^4$ и степенью гидролиза 75...85%, (фирма Chang Chun Petrochemical CO., LTD), полиэтиленоксида (ПЭО) с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ (фирма Sigma Aldrich, США) и полиакриламида (ПАА) с молекулярной массой $7 \cdot 10^6$ марки FA 920 (фирма SNF Floeager, Франция).

Интерполимерные комплексы получали путем смешения водных растворов полиакриловой кислоты и неионогенных полимеров с равной концентрацией 0,3 моль/л при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Глубину конверсии реакции комплексообразования регулировали изменением pH среды 0,2 N раствором соляной кислоты

В качестве объектов для модификации были использованы образцы хлопчатобумажных тканей из смеси хлопковых и льняных волокон: парусина (артикул

11291) и парусина (артикул 11234) с огнезащитной пропиткой.

Для анализа процессов комплексообразования применяли методы турбидиметрического титрования, вискозиметрии и дифференциально сканирующей колориметрии (ДСК).

Воспламеняемость ИПК определяли по ГОСТу 12.1.044–89, тканей по ГОСТу Р 50810–95, кислородный индекс тканей по ГОСТу 12.1.044–89.

Интерполимерные комплексы – это особый класс высокомолекулярных соединений, которые образуются путем взаимодействия разнородных химически комплементарных макромолекул [3]. Под комплементарными понимают макромолекулы, функциональные группы которых способны к специфическим взаимодействиям, а их геометрическое строение не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмакромолекулярных связей в расчете на полимерную цепь [4].

Исходя из вышесказанного, прежде всего необходимо было доказать, что полученные при смешении водных растворов полиакриловой кислоты и неионогенных полимеров соединения действительно представляют собой интерполимерные комплексы, а не механическую смесь исходных комплексообразующих компонентов.

Для исследования процессов комплексообразования применяли классический подход, включающий совокупность методов турбидиметрического титрования и вискозиметрии.

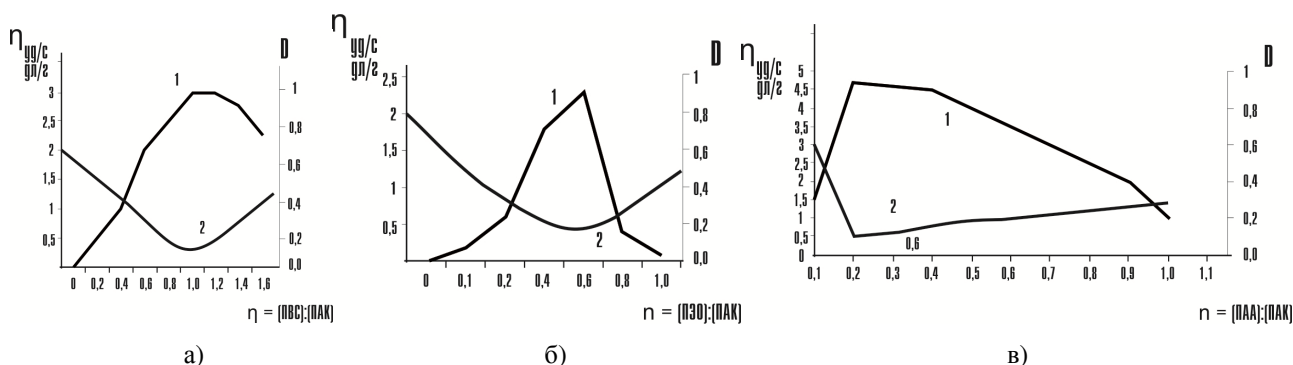


Рис. 1

На кривых турбидиметрического титрования (рис. 1 – кривые турбидиметриче-

ского титрования (1) и вискозиметрии (2) раствора ПАК растворами: ПВС (а),

ПЭО (б) и ПАА (в) при pH 1,5; $T=22\pm 1$ °C), в кислой области (pH=1,5) проведения реакции, имеют место характерные максимумы (рис. 1-а, б, в – кр. 1), положение которых совпадает с минимумами на кривых вискозиметрии (рис. 1-а, б, в – кр. 2). Это, согласно общепринятым закономерностям комплексообразования, свидетельствует о формировании стехиометрического (состава 1:1) поликомплекса ПАК–ПВС и нестехиометрических (составов 1:0,6 и 1:0,2) ПАК–ПЭО и ПАК–ПАА, стабилизированных кооперативной системой водородных связей.

На рис. 2 представлены кривые DSC пленок поликомплексов: а) – ПАК-ПВС, б) – ПАК-ПЭО, в) – ПАК-ПАА.

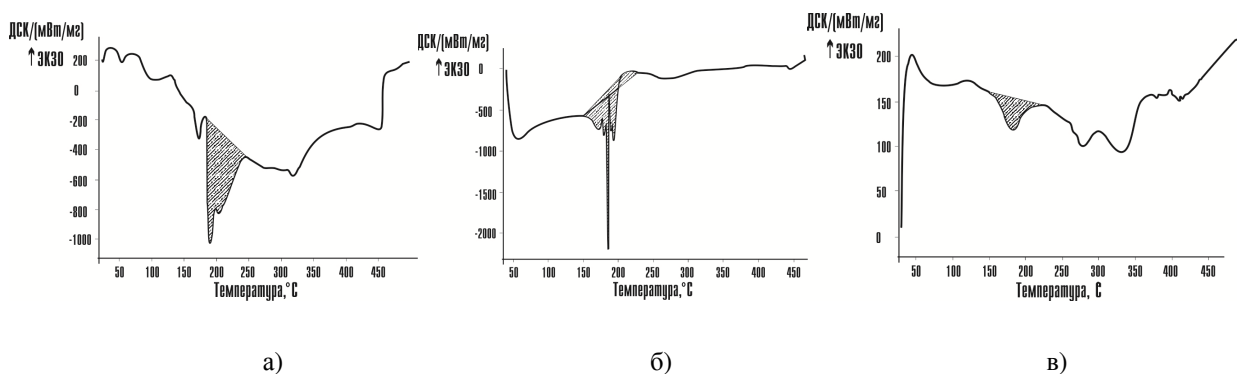


Рис. 2

Исследование термостойкости проводили на модельных пленках. Пленки получали методом полива на полиэтиленовую подложку растворов исходных комплексообразующих полимеров, а также готовых поликомплексов. Сушку осуществляли на воздухе при $T=20\pm 5$ °C.

Анализ огнезащитных свойств поликомплексов осуществляли на образцах текстильных полотен. Интерполимерные комплексы формировали в структуре тканей, помещая их в раствор, содержащий комплексообразующие полимеры с последующим его подкислением до pH критического, необходимого для образования ИПК. Количество поликомплекса в тканях регулировали путем пропускания пропитанных полотен через плюсовочные валы с установленным зазором в 1 мм. Образцы сушили на воздухе при $T=20\pm 5$ °C.

Наличие на всех ДСК-граммах (рис. 2-а...в) эндопиков, характеризующихся высокой энтальпией плавления, также свидетельствует об образовании устойчивых высокомолекулярных соединений, стабилизированных прочной системой водородных связей. Различия в величине энтальпии плавления, которая варьируется в пределах от 30 до 57 кДж/г в ряду поликомплексов ПАК–ПАА→ПАК–ПЭО→ПАК–ПВС, обусловлены прежде всего их химическим составом, а также особенностями строения. В целом, исходя из высокой энтальпии плавления, характерной для всех полученных ИПК, можно сделать предположение об их потенциальной термической стойкости, возможной огнестойкости и термостабильности при горении.

Данные по привесу ИПК в структуре тканей свидетельствуют о том, что, несмотря на высокую плотность парусин, количество полимерного связующего в них достаточно велико, вследствие образования фазы ИПК непосредственно на волокнах ткани еще до агломерации частиц поликомплексов. Так, для парусины артикула 11291 привес ИПК ПАК–ПВС составил 4,6 г/г, ПАК–ПЭО и ПАК–ПАА 1,5 г/г. Для брезента артикула 11234 при пропитке любым поликомплексом привес в среднем составлял 1 г/г. Меньшее количество ИПК в парусине артикула 11234 связано с наличием в структуре этой ткани огнезащитного состава, который затруднял пропитку поликомплексами.

Очевидно, что температура воспламенения интерполимерных комплексов выше, чем у исходных комплексообразующих

щих полимеров (табл. 1). Увеличение температуры воспламенения у ИПК, по сравнению с ПВС, ПЭО и ПАК, вызвано наличием прочной системы водородных связей между неионогенными полимерами, ПАК и водой в составе поликомплексов.

Испытания тканей на воспламеняемость показали, что наибольшей огнестойкостью обладают материалы № 5 и 8 (табл. 2 – определение воспламеняемости тканей по ГОСТу Р 50810–95).

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Полимер	Температура воспламенения, °С
1	ИПК ПАК-ПВС	390
2	ИПК ПАК-ПЭО	370
3	ИПК ПАК-ПАА	393
4	ПАК	340
5	ПВС	205
6	ПЭО	303
7	ПАА	Не воспламеняется

Т а б л и ц а 2

Регистрируемые параметры (испытание вдоль основы)	Материал							
	парусина арт. 11291				парусина арт. 11234 ОП			
	без обработки	ИПК ПАК-ПВС	ИПК ПАК-ПЭО	ИПК ПАК-ПАА	без обработки	ИПК ПАК-ПАА	ИПК ПАК-ПЭО	ИПК ПАК-ПВС
	1	2	3	4	5	6	7	8
Время зажигания с поверхности, с	15	15	-	15	15	15	-	15
Время зажигания с кромки, с	15	15	15	15	15	15	15	15
Время самостоятельного горения, с	143	-	150	-	-	10	83	5
Прогорание до кромки	+	-	+	-	-	-	-	-
Воспламенение хлопчатобумажной ваты	-	-	-	-	-	-	-	-
Длина обугленного участка, мм	*	77	*	73	59	80	135	37
Поверхностная вспышка	-	-	-	-	-	-	-	-

П р и м е ч а н и е. * – прогорание образца до кромки

Если в образце № 5 (парусина, артикул 11234 ОП) появляется кратковременный интервал самостоятельного горения (5 секунд), которое затем прекращается, то ткань под номером 8 (парусина артикула 11234 ОП, дополнительно обработанная комплексом ПАК–ПВС)) вовсе не поддерживает горения и имеет малую длину обугленного участка по длине основы. Это связано не только с изначальным наличием у нее производственной огнезащитной пропитки, но и с модифицирующим действием ИПК, при обработке которым длина обугленного участка уменьшается с 59 до 37 мм.

Образцы парусины артикула 11291 без огнезащитной пропитки также показали высокие результаты устойчивости к горе-

нию после модификации. Исключение составлял образец № 3 (парусина артикула 11291, обработанная ИПК ПАК-ПЭО), который прогорал до кромки. Низкая устойчивость к горению у этого образца, по-видимому, связана с плохим импрегнированием ткани комплексом ПАК-ПЭО.

Неоднозначные результаты показывают, что, по-видимому, эффективность ИПК в качестве антипиренов во многом зависит от их химического состава и структуры. Так, высоковязкие нестехиометрические поликомплексы ПАК–ПЭО и ПАК–ПАА, несмотря на большую гидрофильность, по сравнению с комплексом ПАК–ПВС, хуже проникают в ткани, вследствие чего их привес меньше, и имеет место увеличение длины обугленного

участка с 59 до 135 мм, а у образца № 3 происходит прогорание до кромки.

В целом, согласно ГОСТу Р 50810–95, ткани № 1,3 относятся к легковоспламеняемым, а ткани № 2, 4, 5, 6, 7 и 8 – к трудно воспламеняемым материалам. Полученные характеристики сохраняются после многократных стирок, что свидетельствует о прочном закреплении поликомплексов на волокнах тканей.

Для дополнительного подтверждения свойств ИПК как антипиренов в работе определяли кислородный индекс исходных и модифицированных образцов парусин.

Согласно проведенным исследованиям исходные парусины артикула 11291 и 11234 ОП относятся к классу легкогорючих материалов (кислородный индекс 19,9 и 23,7% соответственно). Ткань артикула 11234 ОП, модифицированная ИПК ПАК–ПАА, попала в категорию трудногорючих материалов с кислородным индексом 31,7%. Наличие двух огнезащитных модификаторов, промышленного и поликомплексного, у парусины артикула 11234 ОП приводит к синергизму их действия и получению материала с высокой пожаробезопасностью (КИ от 27 до 32%).

ВЫВОДЫ

1. В работе проведены систематические исследования условий получения интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты и неионогенных полимеров для применения в качестве модифицирующих добавок текстильных полотен с целью понижения их пожароопасности.

2. Доказано, что при обработке ткани артикула 11291 поликомплексами ПАК–ПВС и ПАК–ПАА самостоятельное горение образцов отсутствует. У парусины артикула 11234 с огнезащитной пропиткой длина обугленного участка сокращается с

59 до 37 мм. Все ткани, обработанные поликомплексами ПАК–ПВС и ПАК–ПАА, относятся к трудно воспламеняемым материалам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халтуринский Н.А., Берлин А.А. Современные представления о горении полимеров и механизм действия ингибиторов // Тез. докл. IV Междунар. конф.: Полимерные материалы пониженной горючести. – Волгоград, 2000. С.123...142.

2. Пapisов И.М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов // Высокомолекулярные соединения. – 1997. Т.39. №3. С.562...574.

3. Nurkeeva Z.S., Mun G. A., Khutoryanskiy V.V. // Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials // Polym. Sci. -Ser. B. – Vol.43. №.5-6, 2001. P.146...155.

4. Lau C., Mi Y. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) // Polymer. – №.43, 2002. P.823...829.

REFERENCES

1. Halturański N.A., Berlin A.A. Sovremennye predstavleniya o gorenii polimerov i mehanizm dejstviya ingibitorov // Tez. dokl. IV Mezhdunar. konf.: Polimernye materialy ponizhennoj goryuchesti. – Volgograd, 2000. S.123...142.

2. Papisov I.M. Matrichnaya polimerizaciya i drugie matrichnye i psevdomatrichnye processy kak put' polucheniya kompozicionnyh materialov // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 1997. T.39. №3. S.562...574.

3. Nurkeeva Z.S., Mun G. A., Khutoryanskiy V.V. // Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials // Polym. Sci. -Ser. B. – Vol.43. №.5-6, 2001. P.146...155.

4. Lau C., Mi Y. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) // Polymer. – №.43, 2002. P.823...829.

Рекомендована кафедрой технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Поступила 20.05.15.