

Химические волокна пониженной горючести на основе целлюлозы**Н. И. Коровникова, А. М. Дубына, В. В. Олейник, Я. А. Свищева**

Проведені дослідження дозволили визначити оптимальні способи вогнезахисту, при яких зразки модифікованого комплексита мають знижену горючість. З отриманих п'яти модифікованих зразків волокон найбільшу величину кисневого індексу 29 об. % має зразок з іонами молібдену(VI), оброблений фосфоровою кислотою. Це найбільш вогнезахисний зразок, в його складі є три види антипіренів: азот (амідоксимні групи комплексита, фосфор (обробка фосфорною кислотою) і молібден(VI). Отримані дані інфрачервоних спектрів свідчать про хімічну взаємодію антипіренів з комплекситом.

На морфологію волокон і процес їхньої деструкції впливає введення антипіренів. Скануючі електронні мікрофотографії показують наявність морфологічної зміни поверхні під час модифікації зразків комплексита антипіреном. Введення антипіренів в комплексит впливає на процес термічної деструкції зразків в середовищі повітря і аргону. При цьому введення молібдену(VI) помітно знижує термічну стійкість волокон. Ймовірно, процеси термічної деструкції можуть каталізувати метали як в повітряному середовищі, так і в середовищі аргону. Величини порядку реакції п термічного розкладання при переході від зразка волокна, обробленого тільки кислотами, до зразків комплексита, що містить молібден(VI), знижується до 0,38. При цьому значення енергій активації E , ккал/моль і ентальпії процесу термічної деструкції комплексита ΔH , ккал/моль також зменшуються. Механічні властивості волокон при введенні антипіренів до складу волокна незначно змінюються. Залежно від складу антипіренів розривне навантаження знижується на 6–11 %, подовження зразків - на 6–16 %.

Таким чином, є підстави стверджувати про можливість створення волокнистих матеріалів на основі целюлози з заданими властивостями щодо зниженої горючості.

Ключові слова: вогнезахист целюлозного волокна, антипірени, термодеструкція, скануюча електронна мікроскопія.

1. Введение

Волокна на основе целлюлозы являются важнейшими материалами в текстильной промышленности. Подобно другим видам волокон, целлюлозные волокна легко воспламеняются, имеют высокую скорость горения, их пламя быстро распространяется. При этом выделяются токсичные газы и дым [1]. Ученые всего мира проводят исследования, направленные на снижение горючести натуральных и синтетических волокон, появляются новые виды огнезащитных составов или веществ – антипиренов, методики обработки.

Антипирены, которыми модифицируют целлюлозные волокна, способны подавлять или задерживать воспламенение, появление пламени, задерживают,

или уменьшают скорость их горения [2]. Использование таких текстильных материалов со сниженной горючестью исключает возможность загорания материалов от малокалорийных источников зажигания. Также снижается способность распространения пламени по поверхности, дымообразующая способность и токсичность продуктов разложения [3, 4].

Известно, что наиболее перспективными антипиренами для целлюлозных волокон являются фосфоросодержащие соединения в смеси с азотсодержащими веществами [4], а также введение ионов металлов в структуру матрицы химического волокна [5]. При этом наличие функциональных групп различной природы в целлюлозных волокнах позволяет проводить подобную модификацию. Это обеспечивает эффективное снижение пожарной опасности.

Таким образом, проблема придания огнезащитных свойств целлюлозным волокнам и дальнейшее исследование свойств полученных материалов со сниженной горючестью имеет все большую актуальность.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Обработка антипиренами или замедлителями горения является самым эффективным и распространенным способом получения огнезащищенных волокон и материалов на их основе. При этом количество эффективных замедлителей горения невелико, что обусловлено сложностью процессов, сопровождающих термоокислительное разложение целлюлозы, токсичностью применяемых антипиренов, недостаточной изученностью химического взаимодействия с антипирена с защищаемым волокном. Поэтому дальнейшие исследования и апробация новых веществ для огнезащиты целлюлозных волокон необходимы и актуальны.

В области создания материалов пониженной горючести на основе целлюлозы накоплен большой материал. Однако эффективных антипиренов для получения разнообразных огнезащищенных целлюлозных материалов явно недостаточно, о чем свидетельствует широкий круг исследований в этом направлении [2–4]. Известно [4], что при огнезащите целлюлозных волокон эффективно применяются фосфоросодержащие, азотсодержащие антипирены. Довольно малоизученными являются вопросы снижения горючести целлюлозных волокон за счет модификации их ионами переходных и других видов металлов. При этом образуются комплексы ионов металла с функциональными группами комплексианта [5–7]. Согласно [8], действие таких антипиренов проявляется как в снижении количества горючих соединений, так и в предохранении, например, целлюлозного волокна, обуглившимся слоем от горящего пламени [4], при этом повышается коксообразование полимера.

Для придания огнезащитности целлюлозным волокнам используют различные методы. Так, авторы [2] модификацию хлопковых волокон проводили методом плюсования, включающего обработку образцов волокон водным раствором антипирена Afflamit KWB, с дальнейшей обработкой фосфорной кислотой, промывкой, термообработкой. Авторы определили оптимальные условия обработки антипиреном при сохранении хороших физико-механических свойств, установили химическое взаимодействие антипирена с целлюлозным волокном.

Одним из современных способов снижения горючести целлюлозных волокон является использование новых поверхностных технологий, основанных на наночастицах, золь-гель и послойных осаждениях [8, 9]. Так, авторы [9] для модификации целлюлозных волокон использовали нанесение золь-гель методом гибридного антипирена, содержащего элементы фосфора, кремния и азота. В результате авторы сумели получить отличные огнезащитные свойства целлюлозного волокна, охарактеризовав его структуру, морфологию, термическую стабильность. Именно такой подход и полученные данные расширяют возможности применения кремний-фосфорного геля для огнестойких целлюлозных тканей. Авторы [10] подобным методом получили огнезащищенное целлюлозное волокно с помощью промышленного антипирена пироватекса и метакрилолксиэтилортофосфортетраэтилдиамидата (MPD), исследовав структуру полученных образцов.

Современные методы снижения горючести целлюлозных волокон предполагают также использование целых систем замедлителей горения волокон. Так, авторы [11] с этой целью использовали одновременно две огнезащитные системы – молекулы хитозана, диоксида кремния и полифосфата аммония (APP). Пара хитозан-APP представляет собой систему, подобную вспучивающейся, в которой хитозан может действовать как источник углерода и пенообразователь, тогда как APP производит фосфорную кислоту при высоких температурах, способствуя образованию полуккокса. С другой стороны, пара кремнезем – APP использует совместный эффект фосфорной кислоты, генерируемой APP, которая вызывает карбонизацию полимера, и термоизоляционными свойствами керамика, такого как кремнезем. Две исследуемые системы оказались ответственными за общее повышение огнестойкости. Действительно, оба покрытия смогли подавить явление послесвечения и оставить заметный остаток после испытания на воспламеняемость. В случае хитозана остаток выглядел более когерентным, чем остаток кремнезема. Кроме того, система диоксид кремния/APP показала значительное увеличение времени до воспламенения и сильное снижение общего тепловыделения во время испытаний конусного калориметра. С практической точки зрения подобные методы вызывают экспериментальные трудности проведения, как самого эксперимента, так и исследования структуры полученных волокон и механизма взаимодействия с системой, снижающей горючесть.

Исходные данные о термическом поведении антипиренов очень важно для предварительного выбора систем. В работе [12], исследовано термическое разложение двух симметричных бисфосфорамидатов, тетрафенилэтан-1,2-диилбис (фосфорамидата) 1 и тетрафенилпропан-1,3-диилбис (фосфорамидата) с целью их использования в качестве антипиренов.

В работах [7, 14] установлено снижение горючести модифицированных антипиренами фосфорной кислотой, ионами меди(II) и никеля(II) волокон на основе целлюлозы [14] и полиакрилонитрильного комплексиата НАГ [15, 16] от величины констант устойчивости $IgK_{ст}$. Полученные экспериментальные данные авторов являются интересными. Поэтому, интересно изучить влияние металла, образующего наиболее стойкие комплексы с комплекситом ЦГ [5], например, с ионами молибдена(VI), дополнительно варьируя обработку таких

комплексов фосфоросодержащими антипиренами. Вышерассмотренные исследования имеют практическую значимость. При этом потенциальный успех модификации поверхности волокон на основе целлюлозы зависит от ряда факторов, в том числе от физико-химических свойств волокна, необходимого минимального уровня огнестойкости, концентрации антипирена, требованиями к долговечности. Любая успешная обработка должна иметь минимальное влияние на другие свойства волокна и ткани и, конечно, быть рентабельной и иметь стойкость к стирке [2].

Таким образом, нерешенными проблемами при исследовании и создании материалов с пониженной горючестью являются изучение механизма взаимодействия волокон и антипиренов, поиск факторов, влияющих на способ огнезащиты.

Поэтому есть основания утверждать, что при изучении процессов снижения горючести волокнистых материалов на основе целлюлозы целесообразно рассматривать весь ассортимент факторов, возникающих в системе антипирен – целлюлозное волокно. При этом, необходимо применять различные методы изучения, как исходных волокон, так и модифицированных. Это обуславливает необходимость проведения исследований в этом направлении.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является исследование особенностей снижения горючести и свойств модифицированного волокнистого комплексита.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- установить оптимальные факторы модификации образцов волокна, влияющие на огнезащищенность волокнистого комплексита;
- установить влияние антипирена на морфологию, термодеструкцию образцов модифицированного волокна;
- оценить влияние модификации антипиренами комплексита на механические свойства.

4. Материалы и методы исследования особенностей снижения горючести и свойств модифицированного волокнистого комплексита

4.1. Материалы для исследования модификации антипиренами образцов комплексита

В качестве объектов исследования использованы образцы волокнистого комплексита (комплексита ЦГ). Волокно представляет собой привитой сополимер целлюлозы и полиакрилонитрила (ЦПАН) с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима. Природа реакционных центров, физико-химические свойства – ионообменные, сольватационные, протолитические комплексита ЦГ приведены в [17].

Для исследования снижения горючести комплексита ЦГ и получения огнезащищенных образцов волокон применяли пять различных методов обработки антипиренами. В качестве веществ, снижающих горючесть образцов волокна, применяли 15–30 % водные растворы промышленного антипирена метилфосфонамида и мочевины с последующей фиксацией образцов волокна 0,1 н раствором фосфорной кислоты (образец 1). Следующими методами модификации

образцов волокон были обработка фосфорной кислотой (0,1–0,15 н) (образец 2), фосфоновой кислотой (0,2 н) (образец 3). Четвертый вид модификации волокна заключался в получении комплексов комплексита ЦГ с ионами молибдена Мо (VI) в кислой среде (образец 4). Для этого получены комплексы волокна предельным насыщением ионами молибдена из 0,1 н водных растворов соли молибдена $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ способом, описанным в [5]. Пятый вид модификации образцов волокон с целью исследования получения огнезащиты заключался в обработке антипиреном образцов комплексита ЦГ с ионами молибдена Мо(VI) водным раствором фосфорной кислоты (образец 5).

В экспериментах навеска волокон составляла 0,5 г. При этом подбирались экспериментально оптимальные параметры времени обработки и концентраций антипиренов.

4. 2. Методы исследования снижения горючести волокнистого комплексита

Применялись методы кислородного индекса, инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциальный термический анализ, определения разрывной нагрузки и относительного удлинения образцов волокон.

4. 2. 1. Методы исследования огнезащитных свойств волокнистых образцов

О снижении горючести модифицированных различными способами образцов комплексита ЦГ свидетельствует использования метода кислородного индекса (КИ, об. %). Кислородный индекс – минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение материала в условиях специальных испытаний. Сущность метода определения кислородного индекса заключается в нахождении минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого сверху. Исследования проводили способом, описанным в [18].

Система смешивания и регулировки газов перед поступлением в реакционную камеру, позволяющая изменять концентрацию кислорода с шагом не более 0,2 % об. При этом средства измерения и контроля концентрации кислорода в газовой смеси имели погрешность не более 0,5 % об., регулировка концентрации имела погрешность $\pm 0,1$ % об. Кислородный индекс, % об., вычисляли согласно [18].

ИК-спектры полученных модифицированных волокон записывали на спектрофотометре «Specord M-80» (Германия). Для этого образцы волокон тщательно растирали в агатовой ступке и прессовали в виде таблеток с KBr (1:30).

4. 2. 2. Методы исследования морфологии образцов комплексита ЦГ

Морфология образцов волокна была исследована при использовании сканирующего электронного микроскопа с термоэмиссией Hitachi S-3400N.

4. 2. 3. Методы исследования термических свойств образцов волокон

Данные термогравиметрического (ТГ) дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализа модифицированных образцов комплексита ЦГ проводили на дериватографе – синхронном ТГА/ДТА/ДСК анализаторе SDTQ600 (SDT-Simultaneous Differential Technics, США). Образцы массой 5–10 мг помещали в открытую платиновую посуду, нагретую от 50 до 600 °С на воздухе и в среде аргона. Скорость нагрева составляла 6 °С/мин. Были определены температуры начала потери массы (определенная при потере массы 5 %), а также температуры максимальной потери массы. Были зарегистрированы остатки при 400 и 550 °С, что соответственно указывало на максимальный выход полукокса до их окисления и после окисления на воздухе.

Кинетические параметры деструкции исследуемых образцов целлюлозных волокон были рассчитаны из данных кривых дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) и термогравиметрического (ТГ) анализа. Для этого использовали методику, описанную в [19]. Кривую ДТГ разбивали линиями, параллельными оси ординат. Далее для каждого значения температуры определяли уменьшение массы образца волокнистого комплексита ЦГ.

4. 2. 4. Методы исследования механических свойств образцов волокон с пониженной горючестью

Для определения разрывной нагрузки и относительного удлинения образцов волокон комплексита ЦГ использовали специальный прибор, который предназначен для определения прочности при растяжении и удлинения при разрыве волокнистых материалов. Подготовка образцов волокнистых материалов для определения разрывной нагрузки и относительного удлинения проведена согласно методу определения разрывной нагрузки и удлинения, при разрыве в части технических тканей [20]. Скорость движения нижнего зажима была постоянной и соответствовала 10 мм/мин. Экспериментально полученные данные величин разрывной нагрузки и удлинения образцов фиксировались и определялись при помощи компьютера.

Относительная погрешность данных разрывной нагрузки составляла 1–2 %, погрешность показаний удлинения составляла 1 мм.

5. Результаты исследований химических волокон на основе целлюлозы

5. 1. Результаты исследования снижения горючести образцов комплексита ЦГ

О снижении горючести (данные КИ, %) образцов комплексита ЦГ свидетельствуют данные, приведенные в табл. 1.

Необходимо отметить, что приведенные данные являются среднеарифметическими результатами измерения величин КИ минимум трех образцов комплексита ЦГ. Получение образцов комплексита ЦГ со сниженной горючестью выполнено с учетом предварительно изученных оптимально эффективных условий сорбционного взаимодействия волокон с антипиреном. Для этого в статистических условиях исследовали сорбционную емкость образцов комплексита ЦГ по антипирену. Рассчитывали соотношение антипирена, которое

задерживает навеска волокна после одной промывки к концентрации антипирена, которую удерживает навеска волокна после модификации

Таблица 1

Влияние условий обработки антипиренами образцов комплексита ЦГ на снижение горючести

№	Образец волокна	Антипирен	Навеска волокна, г	Время обработки, с	КИ, %	
					До обработки	После обработки
1	Комплексит ЦГ	метилфосфонамид	0,50	120	17,5 [5]	24,7
2	Комплексит ЦГ	фосфорная кислота	0,50	120	17,5 [5]	25,1
3	Комплексит ЦГ	фосфоновая кислота	0,45	120	17,5 [5]	24,9
4*	Комплексит ЦГ	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Mo(VI)	0,50	3600	17,5 [5]	28,7 [5]
5	Комплексит ЦГ-Mo(VI)	фосфорная кислота	0,47	120	26	29,2

Примітка: * Образец 4 получен по методике [5], там же описаны их физико-химические и сорбционные свойства

Для выяснения характера взаимодействия антипирена с образцами комплексита ЦГ были сняты ИК-спектры образцов волокон до и после их обработки антипиреном. Спектр комплексита ЦГ обсуждался в исследовании [17]. В спектрах ЦГ поглощение при $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям NH и OH групп в амидоксимных и гидроксамовых группах комплексита. При $1680\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания C=O, NH₂, C=N связей в монозамещенных аминах. Полосы $900\text{--}890$ и 930 см^{-1} характеризуют валентные колебания связи N-O в гидроксамовых и амидоксимных группах соответственно.

В ИК-спектрах образца 1 комплексита ЦГ (табл. 1) после обработки антипиреном и промывки наблюдаются в пики валентных колебаний групп метилфосфонамида: P=O (1250 см^{-1}), P-O-C ($\sim 1320\text{ см}^{-1}$). При этом в ИК спектрах модифицированного комплексита ЦГ проявляется уширение полосы при более низких частотах, что, вероятно, является результатом образованием связанной OH группы, образовавшейся в результате химического взаимодействия метилфосфонамида с волокном. Кроме того, о присутствии фосфора в структуре модифицированного фосфорной кислотой комплексита ЦГ (образец 2) присутствуют полосы в области 1490 см^{-1} .

5. 2. Результаты исследования морфологии образцов волокна

Примеры сканирующих электронных микрофотографий приведены на рис. 1.

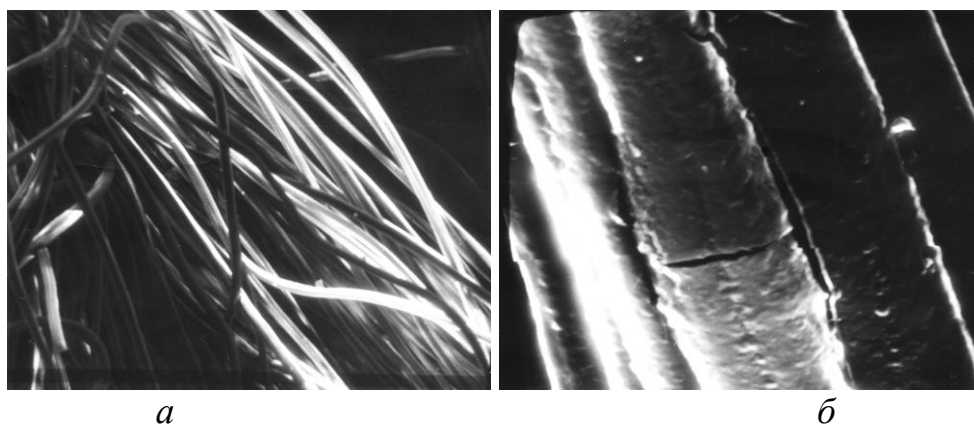


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии волокна комплексиата ЦГ: *a* – без обработки антипиреном (образец 1), *б* – образец комплексиата, обработанный фосфорной кислотой (образец 3). Увеличение $\times 1000$ и $\times 2000$ соответственно

На сканирующей электронной микрофотографии образца волокна ЦГ до модификации антипиреном наблюдается типичная полосатая морфология (рис. 1, *a*). Электронные микрофотографии образца комплексиата ЦГ, обработанного антипиреном фосфорной кислотой, имеют поверхность другого рода.

5. 2. Результаты исследования термических свойств

Изменения характера термической деструкции в средах аргона и воздухе образцов комплексиата ЦГ и комплексиата ЦГ, насыщенного ионами Mo(VI) с дальнейшей модификацией антипиреном фосфорной кислотой, приведены на рис. 2–4.

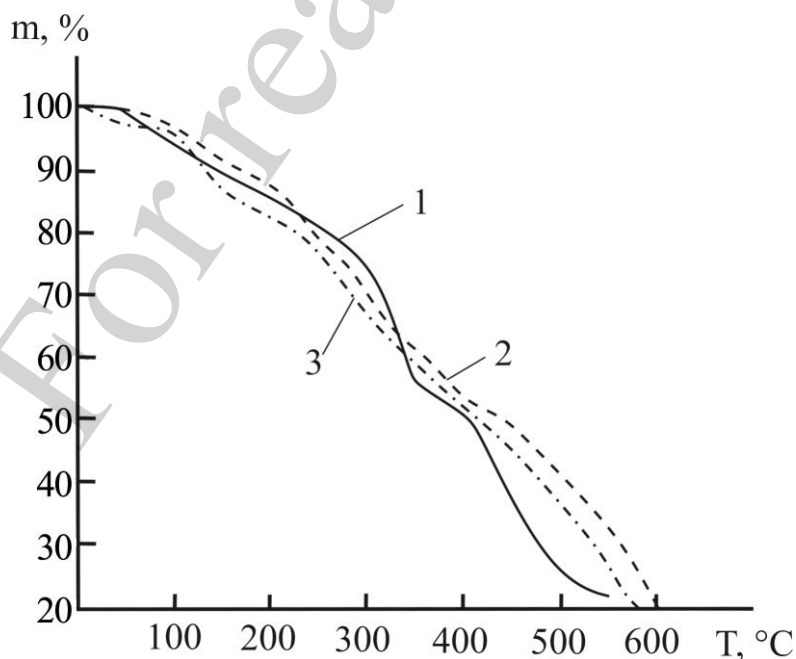


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) в воздушной среде модифицированных образцов комплексиата ЦГ при обработке: 1 – фосфорной кислотой, 2 – ионами Mo(VI) , 3 – комплексиата ЦГ с ионами Mo(VI) в фосфорной кислоте

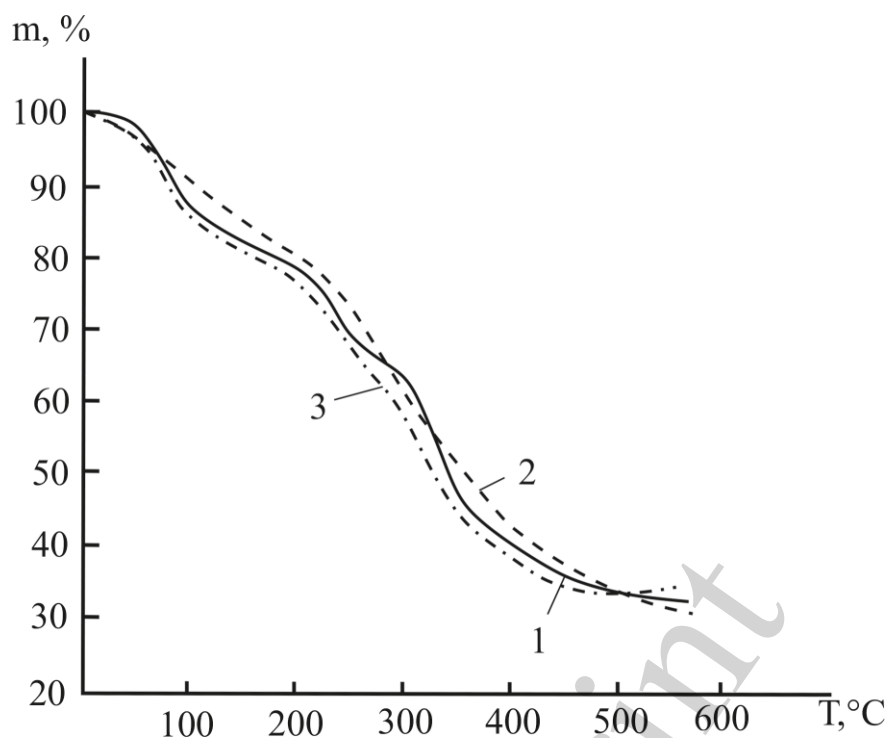


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) в среде аргона модифицированных образцов комплекси ЦГ при обработке: 1 – фосфорной кислотой, 2 – ионами Mo(VI), 3 – комплекси ЦГ с ионами Mo(VI) в фосфорной кислоте

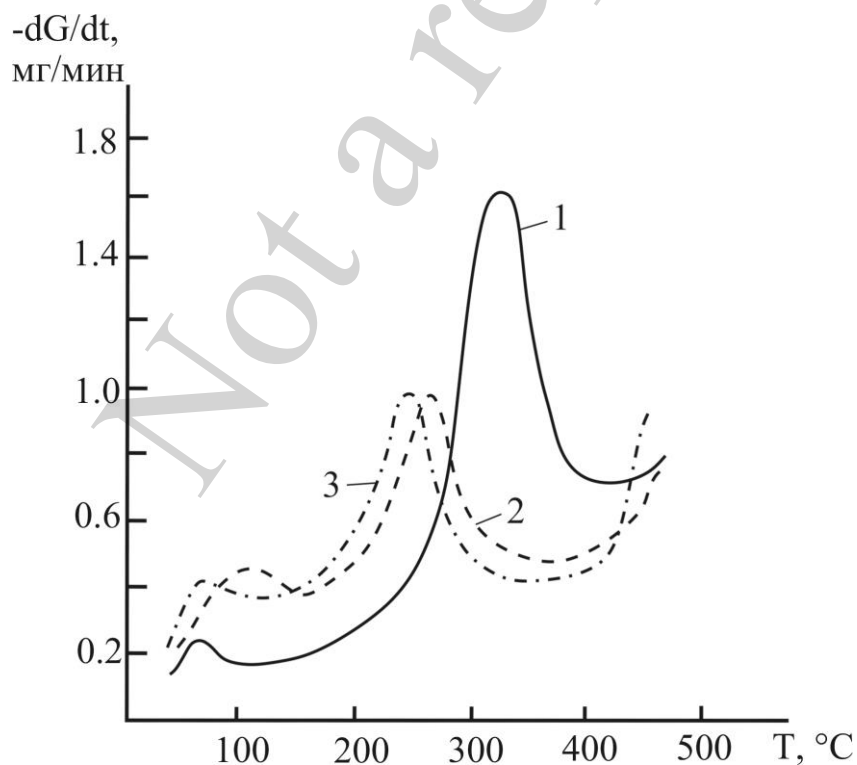


Рис. 4. Кривые дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ) в воздушной среде модифицированных образцов комплекси ЦГ при обработке: 1 – фосфорной кислотой, 2 – ионами Mo (VI), 3 – комплекси ЦГ с ионами Mo(VI) в фосфорной кислоте

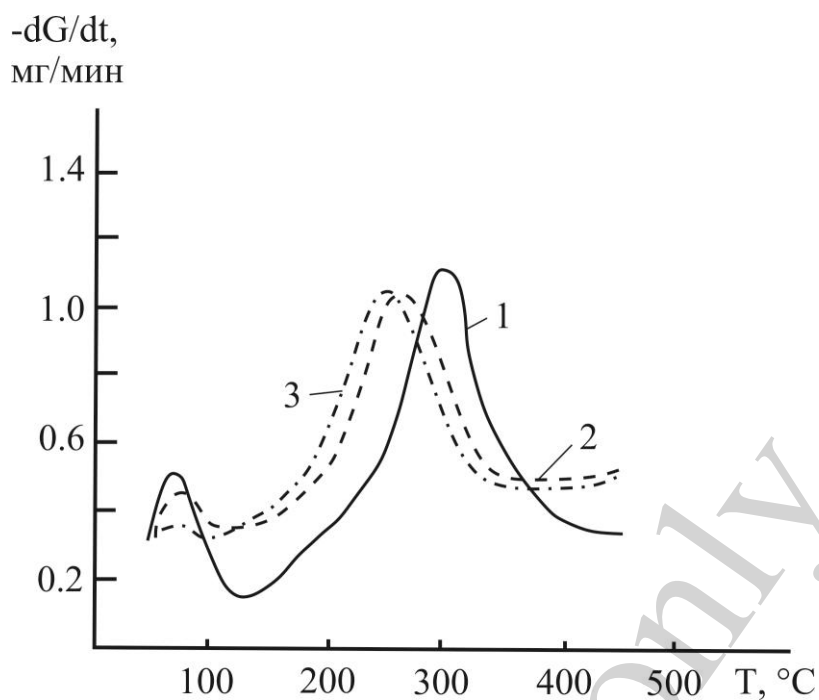


Рис. 5. Кривые дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ) в среде аргона модифицированных образцов комплексита ЦГ при обработке: 1 – фосфорной кислотой, 2 – ионами Mo(VI), 3 – комплексита ЦГ с ионами Mo(VI) в фосфорной кислоте

Приведенные кривые термической деструкции в атмосфере аргона и воздушной среде модифицированных образцов комплексита ЦГ свидетельствуют о различном характере кривых потери массы образцов волокон в различных температурных интервалах.

В табл. 2 приведены кинетические параметры процессов деструкции образцов модифицированного волокна.

Таблица 2

Кинетические параметры процессов деструкции образцов модифицированного волокна ЦГ в средах воздуха и аргона

Образец	Температурный интервал °С	% потеря массы на ДТГ	E , ккал/моль	n	ΔH , ккал/моль
Воздушная среда					
ЦГ+фосфоновая кислота	300–340	14,0	30,5	0,58	20,5
ЦГ+фосфорная кислота	295–305	13,4	28,5	0,52	14,2
ЦГ-Mo(VI)	240–290	14,2	9,7	0,42	12,8
ЦГ-Mo(VI)+фосфорная кислота	225–270	14,0	9,0	0,38	11,8
аргон					
ЦГ+фосфоновая кислота	290–330	20,0	26,2	0,60	18,7
ЦГ+фосфорная кислота	290–320	20,0	24,0	0,50	14,0
ЦГ-Mo(VI)	240–290	16,3	12	0,36	12,4
ЦГ-Mo(VI)+фосфорная кислота	220–265	16,0	8,6	0,36	11,1

Различия в характере деструкции модифицированных образцов комплексита ЦГ на первой ступени реакции термодеструкции подтверждаются рассчитанными значениями n и E (табл. 2), где величина n – порядок гетерогенной реакции, а величина E – энергия активации гетерогенной реакции [19]. Теплоты процессов термической диссоциации модифицированных антипиренами образцов волокна ЦГ рассчитаны по методу, описанному в [19].

5. 3. Результаты исследования механических свойств

Разрывную нагрузку, относительное удлинение образцов модифицированного комплексита ЦГ (табл. 3) оценивали до и после модификации антипиреном по методике, приведенной в работе [20]. Относительная погрешность данных разрывной нагрузки составляла 1–2 %, погрешность показаний удлинения составляла 1 мм.

Таблица 3

Механические свойства модифицированных образцов волокна комплексита ЦГ

Образец волокна	Разрывная нагрузка, сН	Удлинение образца, %
ЦГ	38	19
ЦГ+метилфосфонамид	36	18
ЦГ+фосфоновая кислота	36	18
ЦГ+фосфорная кислота	36	17
ЦГ-Mo(VI)	33	14
ЦГ-Mo(VI)+фосфорная кислота	34	16

При снижении горючести образцов волокон комплексита ЦГ за счет их модификации антипиренами, прочностные свойства образцов незначительно ухудшаются.

6. Обсуждение результатов исследования образцов комплексита ЦГ с пониженной горючестью

Условия обработки антипиренами (табл. 1) образцов комплексита ЦГ влияют на снижение горючести волокон. Поскольку концентрация кислорода в воздухе составляет 21 %, то величина КИ меньше 21 % обозначает, что образец поддерживает горение в атмосфере. Исследования показывают, что величина КИ, в зависимости от способа обработки образцов волокон антипиренами, изменяется от 23,6 до 29 об. % (табл. 1). Если величина КИ составляет более 21 %, то материал обладает самозатухающими свойствами [3]. При этом, наибольшие значения КИ имеет образец 5. Комплексит ЦГ имеет в матрице волокна свободные амидоксимные группы, не участвующие в комплексообразовании с ионом молибдена (VI) и остаточное количество гидроксамовых групп, не вступивших во взаимодействие с ионами молибдена (VI) в кислой среде. Таким образом, составе образца 5 есть три вида антипиренов: азот (амидоксимные группы комплексита ЦГ), фосфор (обработка фосфорной кислотой) и Mo(VI) [5–7]. Сопоставление величин КИ образцов 2 и 5 (табл. 1) и образца 5 с образцом, полученным при обработке фосфоновой кислотой [5], свидетельствует о

несколько большем снижении горючести модифицированного целлюлозного комплексита в случае антипирена фосфорной кислоты.

ИК-спектры образцов свидетельствуют о наличии в структуре комплексита ЦГ, обработанного антипиренами фосфорной, фосфоновой кислотами, полос валентных колебаний, характерных для фосфора. При этом ранее установлено комплексообразование гидроксамовых групп ионов Mo(VI).

Об изменении морфологии образца комплексита ЦГ до и после модификации антипиреном свидетельствует пример сканирующих электронных микрофотографий (рис. 1). Поверхность волокна на рис. 1, а, выглядит гладкой. После огнезащитной пропитки (рис. 1, б) видны гораздо более грубые волокна в виде пучка конечных волокон в образце. Пример образца волокна ЦГ, предварительно пропитанный огнезащитным составом, показывает наличие морфологического изменения поверхности по сравнению с рис. 1, а.

На процесс термической деструкции модифицированных образцов комплексита ЦГ влияет среда. На рис. 2–5 приведены данные термических исследований образцов модифицированного комплексита ЦГ в воздушной среде (рис. 2, 4) и в среде аргона (рис. 3, 5).

Из рис. 2 следует, что во всех случаях (кривые 1–3) скорость потери массы образцами 1–3 изменяется в зависимости от введенного антипирена. Кривые термодеструкции для образцов, содержащих молибден(VI) отличаются от кривой 1. В образце, модифицированном и молибденом(VI) и фосфоновой кислотой (кривая 3), скорость потери массы в температурном интервале 100–340 °С явно больше. Одной из причин такого характера термодеструкции образцов волокон комплексита ЦГ может быть взаимодействие молибдена (VI) с продуктами распада волокна.

Термодеструкция образцов волокна в среде аргона имеет аналогичный характер (рис. 3). При этом разложение всех образцов начинается при более низких температурах. Кривая 3 (рис. 3) в интервале температур 100–500 °С лежит ниже кривых 1 и 2. То есть потери массы образцов модифицированных волокон ионами молибдена(VI) происходят при более низких температурах, по сравнению с кривой 1. Таким образом, введение антипирена в комплексит ЦГ влияет на процесс деструкции образцов. При этом введение молибдена заметно снижает термическую устойчивость волокон. Вероятно, процессы термической деструкции могут катализировать металлы, как в воздушной среде, так и в среде аргона.

Для всех примеров образцов волокон температуры, отвечающие началу процессов разложения, соответствуют точкам перегибу прямых, построенных на определенных участках термогравиметрических кривых ТГ. При этом у образцов 2 и 3 они находятся при более низких температурах по сравнению с образцом 1, табл. 2, (рис. 4, 5). Кривые ДТГ деструкции образцов волокон в двух средах имеют отличия. Вероятно, в области температур более 350 °С–главную роль играют окислительные процессы в присутствии кислорода. Процессы термодеструкции связаны также с процессами разложения матрицы волокна и функциональных групп, введенных в макромолекулу комплексита ЦГ. Объяснение полученных зависимостей представляет определенные трудности и требует дополнительных исследований.

Кинетические параметры деструкции исследуемых образцов целлюлозных волокон были рассчитаны по методу [19], из данных кривых дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) и термогравиметрического (ТГ) анализа. В табл. 2 приведены значения энергии активации, порядка реакции, предэкспоненты в уравнении Аррениуса, исходя из параметров только дифференциально-термогравиметрической кривой.

Результаты данных (табл. 2), свидетельствуют о снижении величины порядка реакции n термического разложения при переходе от образца волокна ЦГ, обработанного только кислотами, к образцам комплексита ЦГ, содержащим молибден(VI).

При этом значения энергий активации E , ккал/моль и энтальпия процесса ΔH , ккал/моль также уменьшаются. Особенно низкие значения указанных величин получены для образца комплексита ЦГ, имеющего наибольшие значения КИ (табл. 2), содержащего в составе и фосфор и молибден(VI).

Результаты влияния огнезащитной обработки комплексита ЦГ на механические свойства позволили установить, что в зависимости от состава антипиренов разрывная нагрузка снижается на 6–11 %, удлинение образцов – на 6–16 %. Подобные данные получены в работе в [2].

Вероятно, что при взаимодействии комплексита ЦГ с антипиренами при формировании комплексов в фазе волокна происходит образование межцепных мостиков, в результате чего полимерная матрица становится более жесткой. Это связано с усадкой образцов волокон комплексита ЦГ, уплотнением их структуры в процессе модификации (рис. 1, а). При этом уменьшается термостойкость модифицированных волокон, возможно, вследствие инициации ионов металла процесса деструкции матрицы и функциональных групп комплексита ЦГ.

Таким образом, введение в комплексит ЦГ ионов молибдена(VI), а также последующая обработка образцов антипиреном снижают термическую устойчивость объектов, но полученные значения КИ увеличиваются (табл. 1). Полученные результаты расширяют базу данных о создании огнезащищенных материалов на основе целлюлозы. А применение антипиренов иной природы и более разнообразных методов исследования полученных модифицированных объектов позволили бы расширить и углубить интерпретацию полученных результатов.

7. Выводы

1. Разработаны способы огнезащиты, при которых образцы модифицированного комплексита ЦГ имеют пониженную горючесть. Наиболее огнезащищенным с величиной кислородного индекса 29 об. % является образец модифицированного комплексита ЦГ с ионами молибдена(VI), обработанный фосфорной кислотой. В составе его есть три вида антипиренов: азот (амидоксимные группы комплексита ЦГ), фосфор (обработка фосфорной кислотой) и молибденом(VI). Полученные данные ИК-спектров свидетельствуют о химическом взаимодействии антипиренов с комплекситом ЦГ.

2. Введение антипирена в комплексит ЦГ влияет на морфологию модифицированного волокна и процесс термической деструкции образцов. Сканирую-

шие электронные микрофотографии показывают наличие морфологического изменения поверхности при модификации образцов комплексита ЦГ антипиреном. Введение антипиренов в комплексит ЦГ влияет на процесс термической деструкции образцов в среде воздуха и аргона. При этом введение молибдена(VI) заметно снижает термическую устойчивость волокон. Вероятно, процессы термической деструкции могут катализировать металлы как в воздушной среде, так и в среде аргона. Установлено снижение величины порядка реакции n термического разложения при переходе от образца волокна ЦГ, обработанного только кислотами, к образцам комплексита ЦГ, содержащим молибден(VI) до 0,38. При этом значения энергий активации E , ккал/моль и энтальпия процесса ΔH , ккал/моль также уменьшаются.

3. Огнезащитная обработка комплексита ЦГ влияет на механические свойства волокон. В зависимости от состава антипиренов разрывная нагрузка снижается на 6–11 %, удлинение образцов – на 6–16 %. Это связано с усадкой образцов волокон комплексита ЦГ, уплотнением их структуры в процессе модификации.

Литература

1. Salmeia, K., Gaan, S., Malucelli, G. (2016). Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus Chemistry. *Polymers*, 8 (9), 319. doi: <https://doi.org/10.3390/polym8090319>
2. Бешапошникова, В. И., Микрюкова, О. И., Загоруйко, М. В., Штейнле, В. А. (2018). Исследование влияния огнезащитной модификации на структуру и свойства смесовых тканей. *Материалы и технологии*, 1 (1), 37–42. doi: <http://doi.org/10.24411/2617-1503-2018-11007>
3. Сырбу, С. А., Бурмистров, В. А., Самойлов, Д. Б., Салихова, А. Х. (2011). Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов. *Технологии техносферной безопасности*, 5 (39), 1–7.
4. Хайдаров, И. Н., Исмаилов, Р. И. (2020). Изучение огнестойкости целлюлозных материалов, физически модифицированных антипиреновыми суспензиями. *Universum: Технические науки*, 6 (75).
5. Коровникова, Н. И., Олейник, В. В. (2015). Пути придания огнезащитности волокнам на основе целлюлозы. *Проблемы пожарной безопасности*, 37, 116–119. URL: https://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol37/Ppb_2015_37_22.pdf
6. Коровникова, Н. И., Олейник, В. В. (2016). Снижение пожарной опасности волокон на основе целлюлозы и полиакрилонитрила. *Проблемы пожарной безопасности*, 40, 108–111. URL: <https://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol40/korovnikova.pdf>
7. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.-M., Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to

nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 (3), 100–125. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>

8. Horrocks, A., Eivazi, S., Ayesh, M., Kandola, B. (2018). Environmentally Sustainable Flame Retardant Surface Treatments for Textiles: The Potential of a Novel Atmospheric Plasma/UV Laser Technology. *Fibers*, 6 (2), 31. doi: <https://doi.org/10.3390/fib6020031>

9. Liu, Y., Pan, Y.-T., Wang, X., Acuña, P., Zhu, P., Wagenknecht, U. et al. (2016). Effect of phosphorus-containing inorganic–organic hybrid coating on the flammability of cotton fabrics: Synthesis, characterization and flammability. *Chemical Engineering Journal*, 294, 167–175. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.080>

10. Abou-Okeil, A., El-Sawy, S. M., Abdel-Mohdy, F. A. (2013). Flame retardant cotton fabrics treated with organophosphorus polymer. *Carbohydrate Polymers*, 92 (2), 2293–2298. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.008>

11. Carosio, F., Alongi, J., Malucelli, G. (2012). Layer by Layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester–cotton blends. *Carbohydrate Polymers*, 88 (4), 1460–1469. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.049>

12. Castrejón-Flores, J. L., Reyna-Luna, J., Flores-Martinez, Y. M., García-Ventura, M. I., Zamudio-Medina, A., Franco-Pérez, M. (2020). Characterizing the thermal degradation mechanism of two bisphosphoramidates by TGA, DSC, mass spectrometry and first-principle theoretical protocols. *Journal of Molecular Structure*, 1221, 128781. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128781>

13. Zhao, P., Li, X., Zhang, M., Liu, S., Liang, W., Liu, Y. (2014). Highly flame-retarding cotton fabrics with a novel phosphorus/nitrogen intumescent flame retardant. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31 (9), 1592–1597. doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0095-2>

14. Коровникова, Н. І., Олійник, В. В. (2014). Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози. *Проблеми пожежної безпеки*, 35, 122–126. URL: https://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/korovnikova_olejnik.pdf

15. Korovnikova, N., Dubyna, O. (2017). Research into complexing properties of polyacrylonitrile complexite in the mixtures of water–dioxane. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6 (89)), 63–69. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.110135>

16. Korovnikova, N., Dubyna, O., Oliinik, V. (2019). Features of complex formation of a fibrous complexite with nickel ions in water–dioxane mixtures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (98)), 15–22. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.162359>

17. Miroshnik, L. V., Korovnikova, N. I., Shabadash, Y. V. (2006). Stability of copper(II) complexes with cellulose complexite in water-dioxane mixtures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 51 (4), 649–655. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036023606040255>
18. Silva-Santos, M. C., Oliveira, M. S., Giacomini, A. M., Laktim, M. C., Baruque-Ramos, J. (2017). Flammability on textile of business uniforms: use of natural fibers. *Procedia Engineering*, 200, 148–154. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.022>
19. Piloyan, G. O., Bortnikov, N. S., Boeva, N. M. (2013). The Determination of Surface Thermodynamic Properties of Nanoparticles by Thermal Analysis. *Journal of Modern Physics*, 04 (07), 16–21. doi: <https://doi.org/10.4236/jmp.2013.47a2003>
20. Meraldi, J., Aubry, J., Cizek, V., Ribiere, J., Schneider, A. (2000). Pat. No. US-0544249. Cellulose fibers with improved elongation at break, and methods for producing same. URL: <https://scienceon.kisti.re.kr/srch/selectPORSrchPatent.do?cn=USP2001076261689&dbt=USPA>

For reading only