

УДК 677.494.675

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИВЯЗКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ К ПОЛИАМИДНЫМ ВОЛОКНАМ

Рева О.В., к.х.н., доцент, Криваль Д.В.

Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

e-mail: den.kryval@mail.ru

Проведено исследование зависимости прочности привязки неорганических нетоксичных огнезащитных композиций к поверхности полиамидных волокон от условий ступенчатой пропиточной обработки. Разработан способ химической привязки неорганического модификатора к полиамиду, составы растворов травления, обеспечивающие закрепление максимального количества антипирена на полиамидном волокне.

The investigation of the dependence of the strength of binding of inorganic non-toxic flame retardant compositions to the surface of polyamide fibres on the conditions of step impregnation processing. A method of chemical binding of inorganic modifier to the polyamide, the composition of the etching solutions, providing the fixation of the maximum amount of flame retardant on polyamide fiber.

(Поступила в редакцию 26 января 2015 г.)

Введение. Изделия из полиамидов очень широко применяются в текстильной промышленности (чулочно-носочные, трикотажные, ковровые изделия, искусственный мех); в машиностроении, строительной и автомобильной индустрии как конструкционные материалы [1–3]. Полиамиды обладают высокой устойчивостью к изгибу, прочностью на разрыв, эластичностью и устойчивостью к многократным деформациям, они механически прочные, упругие, пластичные, химически стойкие [1–3]. Самое ценное свойство полиамидных материалов это устойчивость к истиранию, по показателям которой они превосходят хлопковые волокна в 10 раз, шерстяные в 20 раз, вискозные в 50 раз. Однако серьезным недостатком их является высокая горючесть с образованием большого количества токсичных соединений.

Придание огнестойкости полиамидным материалам может быть осуществлено несколькими способами [4–9]: 1) добавлением в расплав полиамида синергических смесей антипиренов чаще всего на основе дорогих и экологически небезопасных оксида сурьмы и бромсодержащих органических соединений (гексабромциклододекан, декабромдифенил-оксид), которые могут быть внесены в расплав полимера; 2) пропитка или спрейная обработка волокна или ткани водными растворами с пленкообразующими агентами. Однако в первом случае существенно снижаются физико-механические свойства получаемых волокон, так как физико-механические свойства полиамидов чрезвычайно чувствительны к внесению посторонних примесей и далеко не всегда удается создать достаточно прочный и пластичный микрокомпозиционный материал, несмотря на обилие накопленных данных и новейшие теории синтеза полимерных композиционных материалов с заданными свойствами [10–12]. Во втором случае вследствие гладкой инертной поверхности волокон либо не удается закрепить на ней достаточное количество антипирена, либо сделать огнезащитный эффект устойчивым к стирке. В связи с этим вопрос о возможности химической прививки к полиамидным материалам добавок, обеспечивающих огнезащитное действие, сохраняющееся даже после водных обработок материалов, до настоящего времени остается открытым.

Одним из возможных путей достижения водостойкости огнезащитной обработки может быть создание на поверхности полимера активных функциональных групп или привитых интермедиативных слоев по методу химической микросборки [13, 14], обеспечивающих химическое взаимодействие полимер – ингибитор горения. Однако

технология обработки каждого из типов полимера и вида его поверхности требует индивидуальной проработки. Ранее нами [15, 16] доказано, что в случае использования для создания на поверхности лавсановых волокон адгезионных подслоев из кислых коллоидных растворов хлорида олова и щелочных – кремнезема, происходит хемопривязка фосфор и азотсодержащих огнезащитных композиций к поверхности полиэфирного волокна. Наиболее равномерно и прочно неорганические модифицирующие реагенты привязываются к полимерной матрице в случае комбинирования поликремневых и гидроксохлоридных адгезионных нанослоев; причем в этом случае частицы гидроксохлоридного активатора формируют не островковые, а однородные монопленки. Предварительно установлено [16], что наилучшую равномерность и прочность привязки к полимерной матрице функционального неорганического слоя обеспечивают равномерно сорбирующие на ее поверхности частицы оксо- и гидроксохлоридов олова с размерами 3–20 нм, формирующиеся в водно-спиртовых растворах SnCl_2 в присутствии аминсоединений.

Целью данной работы было изучение возможности химической прививки к поверхности полиамидного волокна нетоксичного неорганического антипирена путем формирования на поверхности полимера промежуточных адгезионных слоев растворов олова (II) для последующего придания волокну устойчивого к водным обработкам огнезащитного эффекта.

Методика эксперимента. Для синтеза интермедиативных слоев, химически привязывающих неорганические антипирены к полиамидному волокну, использовались органополи олова (II) в этаноле с составами, указанными в таблице 1.

Таблица 1 – Состав изученных коллоидных растворов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моль/л

№ п/п	Концентрация $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моль/л	Добавка, мл/л
1.	0,12	-
2.	0,12	Диметилэтанолламин 2 мл/л
3.	0,12	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 мл/л
4.	0,12	Этилендиамин (ЭДА) 2 мл/л
5.	0,12	Триэтанолламин 2 мл/л
6.	0,12	Диметиламин 2 мл/л

Растворы готовились при температуре 20–25 °С с внесением добавок только после полного растворения соли олова в этаноле. Хранение изучаемых растворов производилось в темном шкафу, так как видимый и, в особенности, УФ свет активируют процесс окисления соединений Sn (II) до Sn (IV), которые уже не могут выполнять функций интермедиаторов на поверхности диэлектриков, а также способствуют укрупнению и коагуляции коллоидных частиц выпадением осадков. Добавки аминсоединений использовались с целью стабилизации сольватной оболочки коллоидных частиц и, соответственно, увеличения диапазона стабильной работы активирующего раствора. Для обработки полиамидных волокон использовались органополи олова (II) со сроком хранения 26 суток, т.к. по результатам предыдущих исследований [15, 16] оптимальными активирующими способностями по отношению к полимерным поверхностям обладают органополи Sn (II) со сроком хранения 15–60 суток.

Для придания поверхности полиамидных волокон гидрофильности и способности адсорбировать на своей поверхности неорганические ионы были использованы растворы травления полимера, приведенные в таблице 2.

Постадийная обработка полиамидного волокна проводилась следующим образом. Изначально из чистого волокна вязались пучки (образцы) размером 5-8 см в длину. Для проведения опыта изготавливалось минимум четыре образца на каждый из растворов травления и растворов олова. Затем полученные образцы взвешивались на аналитических весах ВРЛ-200 с погрешностью $\pm 0,05$ мг.

После этого проводилась многостадийная огнезащитная обработка. Первоначально

волокно протравливалось в одном из растворов травления в течение 2 минут, затем промывалось в холодной проточной воде. Далее полиамидное волокно сенсibilizировалось в одном из растворов SnCl₂, приготовленных согласно таблице 2, при температуре 25 °С в течение 20 минут. Сенсibilizированные образцы волокна погружались в ванночку с суспензией антипирена и выдерживались в течение 20 мин при комнатной температуре. В качестве огнезащитной композиции использовали 10 % раствор антипирена CuAH-10 %, представляющего собой водную суспензию из плохо растворимых аммонийных металлофосфатов двухвалентных металлов. Для обработки образцов волокна использовалось примерно 500 мл суспензии антипирена. После обработки избыток антипирена удалялся механическим отжимом.

Таблица 2 – Состав изученных растворов травления полиамидных волокон

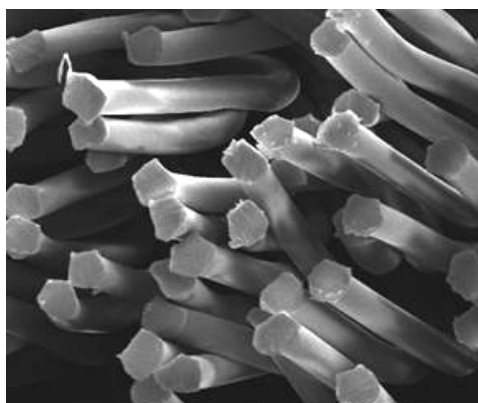
№ п-ра	HCl	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH	Формалин 30 %	Фенол	H ₃ PO ₄	NH ₃ 25 %
1.	10 %						
2.		10 %					
3.			10 %				
4.						10 %	
5.				10 %			
6.					20 г/л		
7.							+KOH 2 г/л

Термофиксация образцов проводилась в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 20 мин до полного высыхания волокна. Затем образцы волокна доставались из шкафа, где они сушились, и сразу же, выкладывались на фильтрованную бумагу для дальнейшей термостабилизации. По истечении времени образцы взвешивались на аналитических весах ВРЛ-200 и вычислялся привес антипирена на волокне по формуле:

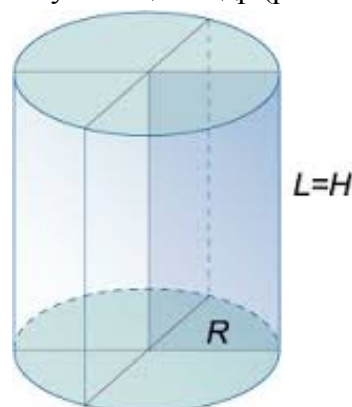
$$\Delta m = \frac{m_{i\text{обр.}} - m_0}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где Δm – привес антипирена в %, $m_{i\text{обр.}}$ – масса образца после обработки антипиреном, m_0 – изначальная масса образца.

Для получения привеса антипирена (мг) на 1 мм² волокна, изначально рассчитывалась площадь поверхности, которую имеет 1 мг полиамидных волокон. Полиамидные нити по форме представляют собой длинный узкий цилиндр (рис/ 1).



а)



б)

Рисунок 1 – Микрофотография полиамидных волокон (а) и модель для расчета площади поверхности (б)

Для расчета привеса антипирена (мг) на 1 мм² волокна, изначально рассчитывалась площадь S_1 занимаемая 1 мг полиамида по соотношению:

$$S_1 = \frac{S_{\text{акт.пов.}}}{m_{\text{ср.}}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{акт.пов.}}$ – активная площадь поверхности цилиндра, $m_{\text{ср.}} = 668,8$ мг – средняя масса испытуемого цилиндра (образца).

Площадь поверхности цилиндра определялась по формуле:

$$S_{\text{акт.пов.}} = S_{\text{осн.}} + S_{\text{бок.}} = 2\pi R^2 + 2\pi RL, \quad (3)$$

где $S_{\text{акт.пов.}}$ – активная площадь поверхности цилиндра, $S_{\text{осн.}}$ – площадь основания цилиндра, $S_{\text{бок.}}$ – боковая площадь цилиндра, $R = 0,11$ мм – радиус цилиндра, $L = 19\,220$ мм – длина цилиндра.

Т. к. $R^2 \ll L$, то вкладом площадей оснований цилиндра можно пренебречь, тогда площадь поверхности цилиндра, на которую наносится антипирен можно определить по формуле:

$$S_{\text{акт.пов.}} = 2\pi RL = 2\pi \cdot 0,11 \cdot 19220 \approx 13277,18 \text{ мм}^2. \quad (4)$$

Следовательно, 1 мг полиамидного волокна, исходя из формулы (1), занимает $S_1 = 19,853 \text{ мм}^2$ активной площади поверхности цилиндра. Аналогичный расчет проводился для всех образцов.

Для того чтобы определить прочность закрепления замедлителя горения на образцах волокна, т. е. привес антипирена, образцы подвергались стирке. Стирка обработанного волокна и определение уровня огнезащиты осуществлялась по СТБ 11.03.02-2011 «Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний» [17]. В соответствии с требованиями СТБ 11.03.02-2011 время самостоятельного горения не должно превышать 5 секунд, не должно образовываться горящих капель.

Экспериментальные результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований изучено влияние состава раствора предварительного травления волокна и состава активирующего раствора SnCl_2 на количество огнезащитной композиции, закрепляющееся на поверхности полиамидной матрицы до и после гидролизной обработки (стирки). По внешнему виду многоступенчато обработанных образцов полиамидных волокон антипиреном CuAH-10 было установлено, что, несмотря на достаточно грубую дисперсность суспензии, антипирен распределяется по поверхности образцов полиамидного волокна достаточно равномерно. Однако количество огнезащитной композиции, сорбирующейся на единице площади поверхности полиамида, существенно зависит от состава активирующего раствора олова и состава раствора травления.

В случае отсутствия промежуточной активации полимера количество антипирена, сорбирующегося на поверхности полиамидных волокон составляет $2,842\text{--}7,638 \cdot 10^{-3}$ мг/мм². Максимальное количество сорбции огнезащитной композиции удалось достичь при использовании растворов травления № 1 (HCl 10 %) – $7,638 \cdot 10^{-3}$ и № 2 (H₂SO₄ 10 %) – $4,807 \cdot 10^{-3}$ мг/мм², Табл. 3.

Таблица 3 – Данные по привесу огнезащитного состава CuAH-10 % на полиамидном волокне без промежуточной активации раствором SnCl₂

Раствор травления	№ 1 HCl 10 %	№ 2 H ₂ SO ₄ 10 %	№ 3 CH ₃ COOH 10 %	№ 4 Формалин 30 % 10 %	№ 5 Фенол 20 г/л	№ 6 H ₃ PO ₄ 10 %	№ 7 NH ₃ 25 % +KOH
Привес антипирена, мг/мм ² ·10 ⁻³	7,638	4,807	2,745	4,208	3,364	2,883	1,274

Однако после проведения гидролизной обработки оказалось, что прочное сцепление

огнезащитной композиции с поверхностью полимера отсутствует, и практически весь антипирен вымывается при стирке. Следовательно, только травления полимера, т. е. создания на его поверхности раскрытых функциональных групп, недостаточно для хемосорбции компонентов замедлителя горения. Либо концентрация этих групп слишком мала, либо, как это часто наблюдается в процессах химической микросборки, эти группы должны быть усилены многозарядными ионами и комплексами, способными к образованию мостиковых связей.

При введении в технологию огнезащитной обработки стадии промежуточной активации протравленного полимера в органосолях двухвалентного олова во всех случаях наблюдалось не только увеличение количества адсорбированного антипирена на поверхности волокна, но и принципиальный качественный переход: после стирки волокна на его поверхности сохраняется от 2 до 38 % огнезащитной композиции. Так, в случае использования для активации полиамидной поверхности раствора олова № 1 (без добавок) наибольшее количество антипирена на единице площади поверхности наблюдается при использовании растворов травления № 2 (H_2SO_4 10 %) – $8,427 \cdot 10^{-3}$ мг/мм² и № 1 (HCl 10 %) – $8,353 \cdot 10^{-3}$ мг/мм². В этих же случаях на прошедшем стирку волокне сохраняется до 15 % огнезащитной композиции, таблица 4. В случае использования для активации полиамидной поверхности раствора олова № 4 (с добавкой этилендиамина) наибольшее количество антипирена на единице площади поверхности характерно при травлении волокна в растворах № 2 и № 3, однако после гидролизной обработки наивысший процент сохранения огнезащитной композиции на полиамиде обеспечивает раствор травления № 1, таблица 4.

Таблица 4 – Данные по привесу огнезащитного состава CuAH-10 на полиамидном волокне с промежуточной активацией в этанольных растворах SnCl_2 № 1 и № 4

Раствор травления	Среднее значение привеса антипирена на 1 мм ² волокна, мг/мм ² ·10 ⁻³		Среднее значение (после стирки) привеса антипирена на 1 мм ² волокна, мг/мм ² ·10 ⁻³		Кол-во АН (в %) от изначального	
	SnCl_2 № 1	SnCl_2 № 4	SnCl_2 № 1	SnCl_2 № 4	SnCl_2 № 1	SnCl_2 № 4
№ 1 HCl 10%	8,353	3,963	1,346	1,405	15,93	33,97
№ 2 H_2SO_4 10 %	8,427	6,674	0,126	0,751	14,625	11,43
№ 3 CH_3COOH 10 %	5,882	6,656	0,277	1,449	4,93	19,91
№ 4 Формалин 3 %	5,349	4,744	0,165	0,601	2,46	13,45
№ 5 Фенол 20 г/л	4,754	5,442	0,002	0,445	1,80	8,95
№ 6 H_3PO_4 10 %	4,022	3,53	0,248	0,2	6,47	4,65
№ 7 NH_3 25 % + KOH	3,98	3,002	0	0,11	0	4,10

В случае использования для активации протравленного полиамидного волокна коллоидного этанольного раствора олова № 2 (с добавкой диметилэтанолamina) наибольшее количество прикрепленного антипирена на единице площади поверхности наблюдалось при травлении полимера раствором № 2 (H_2SO_4 10 %) – $7,383 \cdot 10^{-3}$ мг/мм² и № 4 (формалин 30 %) – $6,494 \cdot 10^{-3}$ мг/мм². В этих же случаях на прошедшем стирку волокне сохраняется до 15 % огнезащитной композиции. При сопоставлении большого количества экспериментальных данных становится ясно, что для всех изученных коллоидных растворов SnCl_2 различия в количестве закрепленной на полиамиде огнезащитной композиции характерны только при разных условиях травления.

Таким образом, несмотря на то, что обработка коллоидными растворами SnCl_2

является принципиально необходимой стадией для закрепления неорганической огнезащитной композиции на поверхности полиамидного волокна, природа стабилизирующей добавки и состав раствора SnCl_2 при соблюдении оптимального диапазона размеров и концентрации коллоидных частиц в его объеме не оказывают заметного влияния на количество закрепленного антипирена. Гораздо большее влияние на это количество оказывают условия травления: наиболее перспективными растворами травления, при которых максимальное количество антипирена CuAH-10\% закрепляется на поверхности полиамидного волокна, являются растворы травления № 1 (HCl 10\%), № 2 ($\text{H}_2\text{SO}_4 10\%$) и № 3 ($\text{CH}_3\text{COOH 10\%}$). Причем почти во всех случаях при использовании раствора травления № 2 ($\text{H}_2\text{SO}_4 10\%$) на поверхности полиамида после гидролизной обработки остается максимальное количество антипирена. Именно эти образцы при проведении огневых испытаний демонстрируют наивысшую огнестойкость: после отнятия пламени горелки почти сразу же самозатухают без растекания горящих капель.

Из полученных данных следует вывод, что для химического закрепления аммонийных металлофосфатов на поверхности полиамида через мостиковые связи типа $-\text{C}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{Met}$ первичным необходимым условием является такая подготовка поверхности, при которой происходит не только ее гидрофилизация и микрошерохование, но и раскрытие функциональных групп определенного состава, предположительно $-\text{CO}-\text{O}-$ и $-\text{C}-\text{NH}-$, с которыми вступают в химическое взаимодействие комплексные соединения Sn(II) , а затем металлофосфаты.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что для водостойкой огнезащитной отделки полиамидных волокон неорганическими антипиренами принципиально необходимой стадией является промежуточное нанесение на протравленный полиамид адгезионного подслоя из органозолей SnCl_2 ; однако образование достаточного количества химических связей полимер-адгезив-антипирен, обеспечивающее устойчивость огнезащитной обработки к стирке, происходит только в случае определенных условий травления. Максимальное количество закрепившегося после стирки на полиамиде антипирена CuAH-10\% характерно для образцов, обработанных раствором травления № 1 HCl 10\% ; в несколько меньшей степени – растворами № 2 $\text{H}_2\text{SO}_4 10\%$, и № 3 $\text{CH}_3\text{COOH 10\%}$. Для волокон, прошедших такую обработку наблюдается и высокая огнестойкость. Хуже всего по закреплению антипирена на поверхности образцов показал себя раствор травления № 7 $\text{NH}_3 25\%$ и KOH .

Таким образом, первым обязательным условием успешности огнезащитной обработки является создание на поверхности полиамида при травлении значительного количества функциональных групп строго определенного состава, с которыми в дальнейшем происходит химическое взаимодействие всех прочих реагентов. Полученные данные открывают перспективное направление исследований применительно к нанесению неорганических функциональных слоев (в том числе огнезащитных композиций), устойчивых к внешним воздействиям, на гладкие инертные полимерные материалы различной химической природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Все о полиамидах // Рекламный портал [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://poliamid.ru/> – Дата доступа: 16.12.2014.
2. Основные свойства полиамида и применение в различных областях // Промышленные материалы [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://promresursy.com/materialy/polimery/poliamid/svoystva.html> – Дата доступа: 16.12.2014
3. Полиамиды (ПА) // Отраслевой портал об упаковке [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://ref.unipack.ru/37> – Дата доступа: 16.12.2014
4. Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов – М.: Химия. – 1980. – 250 с.

5. Разработка устойчивой к стиркам огнезащитной отделки волокна и ткани на основе оксадиазольного полимера / В.В. Богданова, З.В. Шукело, Л.В. Радкевич, А.Ф. Никитюк // Тезисы докл. IV Межд. научно-практ. конф. «Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация». – Мн.: МЧС РБ, 2007. – С. 153-155.
6. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов / Г.Е. Кричевский. – М.: Химия, 2001. – Т. 2. – 540 с.
7. Малотоксичные борсодержащие добавки для покрытий пониженной горючести / Р.Г. Белоусова, Е.М. Шварц, И.Е. Зорина и др. // Журн. прикл. химии. Т. 83, Вып. 2. 2010. С. 329-333.
8. Богданова, В.В., Кобец, О.И. Исследования огнезащитной эффективности составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в зависимости от условий получения / В.В. Богданова, О.И. Кобец. // Вестник БГУ, Серия 2. № 1. – 2009. – С. 34-39.
9. Исследование влияния лазерного излучения на структуру и свойства полиэфирных волоконистых материалов / В.И. Белошапошникова, Т.В. Куликова, С.Е. Тескер и др. // Изв. Вуз. Технология текстильной промышленности. – 2005, – № 3. – С. 21-24.
10. Принципы создания композиционных материалов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян и др. – М.: Химия, 1990. – 923 с.
11. Песецкий, С.С., Юрковски Б., Давыдов А.А. Полиамидные нанокompозиты пониженной горючести / С.С. Песецкий, Б. Юрковски, А.А. Давыдов // Труды конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Мн.: Беларус. навука. – 2011. – С.184-193.
12. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков и др. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
13. Лисичкина, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.
14. Алесковский, В.Б., Химико-информационный синтез / В.Б. Алесковский – С.Петербург: Изд. С.Петербургского ун-та. 1998. – 71 с.
15. Химическая прививка неорганических функциональных слоев к полимерам / О.В. Рева, В.В. Богданова, З.В. Шукело и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2011, – Т. 16. – № 3. – С. 90-94.
16. Придание огнестойкости полиэфирным волокнам методом химической микросборки / О.В. Рева, В.В. Богданова, З.В. Шукело, Л.В. Радкевич // Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции «Поликомтриб-2011», 27-20 июня, г. Гомель; ИММС НАНРБ. – 2011. – С. 188-189.
17. Рева СТБ 11.03.02-2011 Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний.