

ПРИДАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ АНТИПИРЕНАМИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хайдаров И.Н.

Алфраганус университет.

Музаффарова Д.Ш.

Тошкент давлат педагогика университети.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.15253417>

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. Процесс горения целлюлозных материалов носит ярко выраженный гетерогенный характер и определяется двумя основными периодами: сгоранием газов, образующихся при термическом разложении материала (фаза пламенного горения), и сгоранием образовавшегося угля (фаза тления). Основной стадией процесса, определяющей горючесть целлюлозного материала, является стадия термоокислительного разложения. Текстильные материалы, в основе которых лежат природные или химические органические полимерные волокна, легковоспламеняемы, быстро распространяют пламя и реально могут быть и являться источниками возгорания.

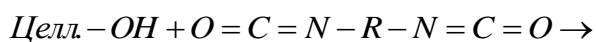
Для замедления горения текстильных материалов на основе природных и синтетических волокон применяются огнезащитные составы, представляющие собой различные комбинации элементсодержащие и другие неорганические соединения.

Применяются составы, образующие на поверхности текстильного материала нерастворимые соединения, обеспечивающие устойчивость огнезащитного эффекта к многократным стиркам. К наиболее применяемым в данном случае соединениям относятся фосфор-, галоген-, азот- и борсодержащие соединения, которые взаимодействуют с макромолекулой целлюлозы с образованием прочной химической связи [1-3].

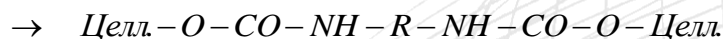
В литературе описан ряд методов осуществления привитой сополимеризации виниловых полимеров к целлюлозе в присутствии окислительно-восстановительной системы. Среди них наибольшее распространение получили методы предварительной обработки целлюлозы солями четырехвалентного церия и двухвалентного железа.

При относительно одинаковых условиях реакции цериевые катализаторы дают значительно большее количество привитого сополимера, чем метод с применением ионов двухвалентного железа. Однако, в обоих случаях не исключена возможность образования значительного количества гомополимера, удаление которого из поверхностного волокнистого материала представляет значительные трудности ввиду большого расхода растворителей, хотя эти недостатки считаются вполне устраненными [4,5].

В целях создания технологически приемлемого метода синтеза привитых сополимеров целлюлозы без образования гомополимера мы разработали метод предварительного получения азотсодержащего производного целлюлозы, специфика электронного строения которого обуславливает возможность донорно-акцепторного взаимодействия его с рядом соединений акцепторной природы, например, перекисью водорода [6]. При этом азотсодержащие производные целлюлозы играют одновременно роль подложки и восстановителя. С этой целью хлопчатобумажную ткань обрабатывали 1,25-10%-ным раствором смеси 2,4 и 2,5-толуиленизоцианата соотношением 65:35 в толуоле в течение 10-20, 120 минут. Схему реакции можно представить таким образом:



→



Перед такой обработкой хлопчатобумажная суровая бязь обрабатывалась мыльно-содовым раствором в дистиллированной воде при кипячении в течение одного часа, затем бязь промывалась трехкратно дистиллированной водой и высушивалась воздушно - сухим способом [3,4].

Из обработанного таким образом материала готовились две партии образцов (размером 5x30 см) определенной массы.

Первая партия (10 образцов) выдерживалась в толуоле в течение двух часов, а вторые 10 образцов оставались без обработки.

Затем две партии образцов параллельно обрабатывали в растворе смеси 2,4 и 2,5-толуоленизоцианатов различной концентрации (1,3; 2,6; 5; 10%) при модуле обработки 1:20 в течение 10-20, 120 минут.

После обработки в оставшихся растворах определялось изоциановое число.

Параллельно определялось изоциановое число в контрольных растворах этих же концентраций (табл. 1).

Таблица 1

**Изменение изоцианового числа в зависимости концентрации толуолنديизоцианата и
способа обработки целлюлозы**

Концен- трация раствора, %	Изоциано-вое число раствора	Образцы, выдержанные в толуоле		Образцы без выдержки в толуоле	
		Изоциановое число раствора, после обработки	Привес целлюлозы в %	Изоциановое число, после обработки раствора	Привес целлюлозы в %
1,3	29,7	6,25	1,5	6,14	1,1
2,6	68,4	10,80	3,3	15,6	1,8
5,0	71,7	15,7	6,5	17,7	2,3
10	74,0	17,0	7,4	19,8	3,3

Как видно по данным табл.1, с повышением концентрации растворов 2,4-2,5-толуолنديизоцианата в толуоле от 1,3-10% в контрольных растворах наблюдается увеличение изоцианового числа в 2,5 раза. В то время, как в растворах после обработки хлопчатобумажного материала оно значительно снижается в сравнении с контрольными растворами. Это указывает, что определенная часть 2,4 и 2,5-толуолنديизоцианата связывается с целлюлозой.

В случае образцов, не обработанных в толуоле, изоциановое число также увеличивается с повышением концентрации, однако его значение несколько меньше, чем в случае образцов, предварительно обработанных толуолом. При обработке такого азотсодержащего производного целлюлозы 10-15%-ным водным раствором мономера, содержащего 0,05% пероксида водорода, при модуле ванны 1:50 и температуре 323-333 К в течение 3 ч. образуется привитой сополимер целлюлозы с виниловыми полимерами.

Так, при взаимодействии с акриловой кислотой образцов хлопчатобумажной ткани, предварительно аминированных диизоцианатами, получается привитой сополимер с 10-16%-ным содержанием полиакриловой кислоты. Для устранения возможности образования гомополимера – полиакриловой кислоты образцы тщательно промывали дистиллированной водой при 30⁰С в течение 30-60 минут. Выход сополимера и статическую обменную емкость привитой целлюлозы с полиакриловой кислотой иллюстрируют следующие данные (табл. 2).

Таблица 2

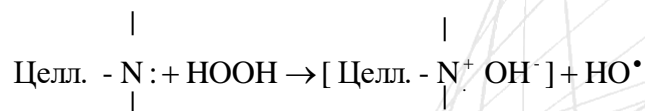
**Физико-химические свойства модифицированных целлюлозосодержащих
материалов**

Масса ткани до реакции, г	Масса ткани после реакции, г	Прививка, %	Статическая обменная емкость, мг-экв/г
------------------------------	---------------------------------	-------------	--

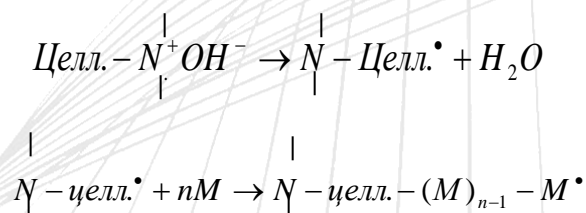
1,0721	1,2460	14,0	0,053
1,0980	1,2780	14,8	0,045
1,0870	1,2910	16,0	0,053
0,4281	0,4685	10,0	0,051

Для доказательства прививки полиакриловой кислоты к целлюлозе определяли статическую обменную емкость образцов, для чего их обрабатывали необходимым количеством 0,1н раствора едкого натра и по истечении 30 мин. остаток едкого натра оттитровывали 0,1н раствором соляной кислоты.

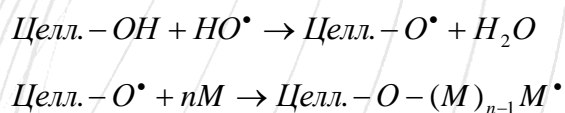
Экспериментальные значения статической обменной емкости, находящиеся в пределах 0,045-0,053 мг-экв/г, по сравнению с контрольным опытом непривитой целлюлозы свидетельствуют об образовании привитого сополимера целлюлозы с полиакриловой кислотой. Схему донорно-акцепторного взаимодействия азотсодержащей целлюлозы с виниловыми мономерами в присутствии пероксида водорода можно представить в виде:



Целлюлозный ион-радикал распадается с получением молекулы воды и возникновением целлюлозно-аминного радикала, который может служить инициирующим началом реакции привитой сополимеризации:



Наряду с указанным выше, инициирующим началом служит продукт атаки гидроксильных радикалов и целлюлозы:



Обрыв цепи может происходить как по схеме рекомбинации растущих радикалов и диспропорционирования, так и при осуществлении реакции передачи цепи на мономер, в результате чего образуется незначительное количество гомополимера.

Для доказательства содержания азотного атома уретановой группы в азотсодержащей хлопчатобумажной ткани и привитого сополимера акриловой кислоты снимали ИК-спектры поглощения в области $400-1800\text{ см}^{-1}$ (образцы готовили в виде таблеток с KBr). В ИК-спектрах азотсодержащего производного хлопчатобумажной ткани наблюдаются характеристические полосы поглощения в области 2280 см^{-1} , обусловлены изоциановыми группами, интенсивность увеличивается с повышением концентрации толуоленизоцианата. В ИК-спектрах сополимера присутствует полоса поглощения в области 1180 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям C-O группы, полоса при 1655 см^{-1} характеризующая N-H связь, при 1750 см^{-1} , относящаяся к карбонильной группе C=O.

Таким образом, предварительно обработанный толуиленизоцианатом целлюлозный волокнистый материал, играющий роль матрицы и восстановителя, в сочетании с пероксидом водорода образует донорно-акцепторную иницирующую систему, обуславливающую привитую сополимеризацию акриловой кислоты к целлюлозе, о чём свидетельствуют показатели обменной ёмкости и данные ИК-спектров поглощения образцов.

REFERENCES

1. Перепёякин К.Е. Горючесть текстиля как одна из его важнейших характеристик // Лег. Пром. Бизнес-Директор. -М., 2001, №8, с. 36-37.
2. Константинова Н.И., Молчадский О.И., Баратов А.Н. Роль конденсированной фазы в огнезащите текстильных материалов // Пожарная безопасность. –Ташкент, 2003, №3, с. 109-115.
3. Балакин, В. М., and Е. Ю. Полищук. "Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов (литературный обзор)." *Пожаровзрывобезопасность* 17.2 (2008): 43-51.
4. Спиридонова, Вероника Гербертовна, et al. "Применение разработанных экспресс-методик оценки огнезащитных свойств текстильных материалов." *Современные проблемы гражданской защиты* 1 (34) (2020): 77-83.
5. Хайдаров, Ислон Норбаевич, and Ровшан Исраилович Исмаилов. "Изучение огнестойкости целлюлозных материалов, физически модифицированных антипиреновыми суспензиями." *Universum: технические науки* 6-3 (75) (2020): 67-70.

6. Хайдаров, И. Н., Исмаилов, Р. И., Ёкубова, Н. Ф., & Исмаилова, Р. М. (2020). АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ ПРИДАНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ. In *Наука и инновации-современные концепции* (pp. 92-99).