

А. М. КАРАТЕЕВ, Я. А. ТАРАНУХА

## НОВЫЕ БРОМСОДЕРЖАЩИЕ АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Национальный технический университет “ХПИ”, г. Харьков

Рассмотрены перспективы производства огнестойких текстильных материалов с использованием в качестве огнезащитных отделочных препаратов водорастворимых солей – полифосфатов аммония (ПФА), и бромсодержащих полифункциональных антипиренов в качестве закрепителей ПФА на тканевых материалах при их полимеризации с образованием сетчатых полимеров. Методом измерения кислородного индекса проведена оценка огнезащитных показателей, ИК-спектроскопия позволила охарактеризовать термические продукты деструкции.

### Введение

На основе промышленно выпускаемых бромсодержащих аддитивных антипиренов: дибромнеопентилгликоля и 2,4,6-триброманилина фирмой: DSBG (Dead Sea Bromine Group) Israel, получены новые реакционноспособные мономеры, которые в условиях заключительной отделки текстильных материалов (натуральных и смешанных) позволяют придавать текстильным материалам долговременные огне-искро-светозащитные свойства. Заключительная огнезащитная обработка текстильных материалов проводилась по 2-х ванновому способу: ткани обрабатываются пропиткой – водными растворами полифосфатов аммония составов  $Me_x(NH_4)_y \cdot (P_2O_7)_z$ , где Me – из категории:  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , с последующей сушкой и обработкой растворами бис(акрилового эфира)дибромнеопентилгликоля (БАПЭ) либо эндо-оксо-бицикло-[2,2,1]гепт-2-ен,1-метокси,пропокси,5,6-имид,2,4,6-трибромбензола – аддукт Дильса-Альдера (аддукт ДА) в органических растворителях из категории: толуол, диоксан, изопропанол.

Новые антипирены – полифункциональные соединения, которые при термической или каталитически инициированной полимеризации образуют на поверхности и в объеме текстильных материалов сетчатую структуру, но при этом все текстильные материалы сохраняют высокие гигиенические свойства по паро-воздухо-проницаемости тканей, абсолютно интактны к кожным и слизистым покровам, выдерживают многократные стирки и химическую чистку без утраты первоначальных огнезащитных свойств, при этом первоначальная жесткость тканей возрастает на 8–10%.

### Объекты исследований

1. Натуральные ткани на основе целлюлозных волокон: хлопок, лен.

2. Смешанные ткани – хлопок с лавсаном (полиэтилентерефталат).

3. Изучено влияние антипиренов на воспламенение, самовоспламенение, период индукции воспламенения.

4. Изучена устойчивость тканей к прожиганию каплями расплавленного металла с температурой 900–1000°C.

5. Изучено остаточное горение/тление после контакта с пламенем до и после обработки мыльно-содовым раствором.

6. Определена остаточная огнестойкость и механическая прочность ткани после обработки мыльно-содовым раствором (стирка).

7. Охарактеризованы прочностные свойства тканей в условиях длительного ультрафиолетового облучения.

8. Определена скорость распространения пламени по горизонтально и вертикально расположенным образцам

9. Проведены токсикологические исследования свойств тканей на живых организмах (морских свинок).

10. Проведена сравнительная характеристика полученных огнезащитных материалов и аналогов, выпускаемых промышленностью.

### Экспериментальная часть

Полифункциональные мономеры: бис(акриловый эфир)дибромнеопентилгликоля – БАПЭ и эндо-оксо-бицикло-[2,2,1]гепт-2-ен,1-метокси,пропокси,5,6-имид,2,4,6-трибромбензол – аддукт ДА, получены по ранее описанным методикам [1–6].

В табл. 1 приведены данные по оптимальному массовому содержанию ПФА и бромсодержащих антипиренов на текстильных тканях.

В табл. 2 приведены технические характеристики тканей, указанных в табл. 6, по пунктам 3–

Таблица 1  
Содержание отделочных препаратов на тканях

№ образца	Тип ткани	ПФА, %	Полимерная сетка на основе БАПЭ, %	Полимерная сетка на основе аддукта ДА, %
1	х/б (плотная)	—	—	—
2		15,0	10,1	—
3		14,9	—	10,0
4	х/б (батист)	—	—	—
5		14,8	10,0	—
6		14,8	—	9,9
7	х/б с лавсаном	—	—	—
8		14,9	9,8	—
9		15,0	—	9,9
10	лён	—	—	—
11		15,3	10,2	—
12		15,3	—	10,1

ПФА, и сетчатыми полимерами БАПЭ или аддуктом ДА исследованы на визуальное изменение внешнего вида после пропитки и мыльно-содовой обработки. Ткань после стирки не получает разводов, остается равномерно окрашенная, сохраняет цвет.

Важной задачей, учитывающей снижение экологической опасности при горении, является уменьшение количества выделяющихся летучих продуктов горения под действием теплового потока либо открытого пламени.

Методом измерения кислородного индекса (КИ), который позволяет оценить количество образующихся горючих продуктов термического разложения и горения, оценивались огнезащитные показатели тканей, обработанных антипиренами. На рис. 1 представлены изменения КИ образцов при постоянной массе полимерной сетки

Таблица 2  
Технические характеристики тканей

№ образца из табл. 1	Воспламенение, °С	Самовоспламенение, °С	Прожигание каплями расплавленного металла с температурой 900–1000°С, с	Остаточное горение/тление после контакта с пламенем до и после обработки мыльно-содовым раствором, с	Механическая прочность ткани: относительная разрывная нагрузка, Н·м/г		Остаточная прочность после УФ облучения, %	
					основа	уток	100 часов	200 часов
1	222±3	312±3	85	26/—	83,3	31,1	18,1	15,4
2	265-270*	415-420*	130	0/0	83,5	33,3	45,5	31,4
3			65	0/0	83,8	35,4	45,9	31,5
4	210±3	253±3	30	19/—	133,6	84,8	9,7	6,1
5	255-260*	345-350*	123	0/0	166,7	91,5	33,3	21,0
6			135	0/0	146,7	104,8	31,5	20,8
7	228±3	320±3	85	23/—	90,5	34,4	21,8	19,2
8	265-269*	395-400*	132	0/0	93	38,5	51,6	39,2
9			66	0/0	93,8	39,1	52,3	38,8
10	250±3	380	101	32/—	128,8	93,4	19,9	17,0
11	295-300*	485-489*	127	0/0	161,1	96,6	46,9	36,2
12			136	0/0	162,7	110,8	47,1	36,7

Примечание: \* — термодеструкция без образования пламени

7 из объектов исследований.

Скорости распространения пламени из пункта 8 объектов исследований представлены в табл. 3.

Кожно-раздражающее действие тканей на организм теплокровных животных (морских свинок) в процессе исследований, а так же при попадании мелко измельченных тканей в желудочно-кишечный тракт (раздражающее действие на слизистую) так же не обнаруживает отрицательного воздействия. Токсикологические свойства текстильных тканей после заключительной отделки по пункту 9 из объектов исследований представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, огнестойкие композиционные текстильные материалы соответствуют санитарно-гигиеническим нормам.

Тканевые материалы, с содержанием 15 мас. %

(10 мас. %) и различной концентрации ПФА.

Из рис. 1 следует, что замедлители горения (ЗГ) повышают огнезащитные свойства тканей. Введение ЗГ приводит к повышению КИ от 15–16,5 до 38–44, в зависимости от состава и плотности тканей, т.о. замедляется процесс горения в конденсированной фазе, которая сопровождается выделением летучих соединений.

Математические расчеты содержания азота, фосфора и брома в пересчете на долевое содержание в ткани приведены в табл. 5.

Исследован процесс карбонизации под действием открытого пламени выбранных ЗГ на тканях (оптимальное содержание: ПФА — 15 мас. %, полимерная антипиренная сетка — 10 мас. %). При действии открытого пламени на исследуемые образцы представлены монограммы образующихся коксовых остатков (КО). Влияние ЗГ

Скорость распространения пламени

№ образца	Горизонтально расположенный образец	Вертикально расположенный образец		
		Длительность остаточного горения	Прогорание до краев	Поверхностное воспламенение
1	4,0 мм/с	25 мм/с		
2	Не горит, только образуется область действия пламени	Отсутствует	Не горит	Отсутствует
3				
4	6,8 мм/с	43 мм/с		
5	Не горит, только образуется область действия пламени	Отсутствует	Не горит	Отсутствует
6				
7	4,34 мм/с	22 мм/с		
8	Не горит, только образуется область действия пламени	Отсутствует	Не горит	Отсутствует
9				
10	3,12 мм/с	21 мм/с		
11	Не горит, только образуется область действия пламени	Отсутствует	Не горит	Отсутствует
12				

Таблица 4

Токсикологические исследования свойств тканей № 2 и № 3 (табл. 1) на живых организмах (морские свинки)

Кожно-раздражающее действие, баллы								
Антипирен	Наличие или отсутствие воспалительной реакции**							Фактический показатель индекса раздражающего действия
	сутки							
	0	1	2	3	4	5	6	
ПФА-БАПЕ	0	0	0	0	0	0	0	0
ПФА-аддукт ДА	0	0	0	0	0	0	0	0
Раздражающее действие на слизистую, баллы								
	15 мин	3 ч	6 ч	24 ч				
ПФА-БАПЕ	0	0	0	0				
ПФА-аддукт ДА	0	0	0	0				
Сенсибилизирующее действие, баллы								
	24 ч			72 ч				
ПФА-БАПЕ	0			0			0	
ПФА-аддукт ДА	0			0			0	

Примечание: \*\* – “1–5” баллов – наличие воспалительной реакции по степени выраженности; “0” баллов – отсутствие эритемы, отеков

Таблица 5

Содержание антипиренов-синергистов в образцах

Наименование ЗГ, введенного в состав ткани	Содержание фосфора, %	Содержание азота, %	Содержание брома, %
ПФА-БАПЕ	1,2	2,3	5,16
ПФА-аддукт ДА	1,1	2,1	5,04

на выход КО при действии открытого пламени (газовая горелка) представлен на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что количество нелетучих веществ в пропитанных материалах по сравнению с исходным материалом повышает КО в 7 раз.

Исследован процесс карбонизации выбранных ЗГ на тканях при температуре 350–450°C (закрытый нагрев) путем анализа величины образующегося в процессе термолитиза коксового остатка. Влияние ЗГ на выход КО при различных температурах представлен на рис. 3.

Содержание фосфора и азота при термолитизе показало, что сохранение фосфора в КО при 350±5°C, 400±5°C, 450±5°C свидетельствует об образовании на поверхности материала полифосфоновых кислот, формирующих защитный слой, снижающий доступ кислорода к внутренним слоям, образование полифосфоновых кислот при термолитизе образцов ткани подтверждено данными ИК-спектроскопии.

На рис. 4 представлены данные спектроскопии образца № 3 из табл. 1.

Расшифровка данных ИК-спектроскопии [7] представлена в табл. 6.

Как видно из табл. 6, с увеличением температуры наблюдается уменьшение полосы поглощения 1300–1280 см<sup>-1</sup>, полностью исчезают полосы – 3300 см<sup>-1</sup>, 1860–1800 см<sup>-1</sup> и в то же время появляется усиление полосы поглощения – 3500 см<sup>-1</sup> и образуются новые полосы – 2960 см<sup>-1</sup>, 2870 см<sup>-1</sup>. Эти данные свидетельству-

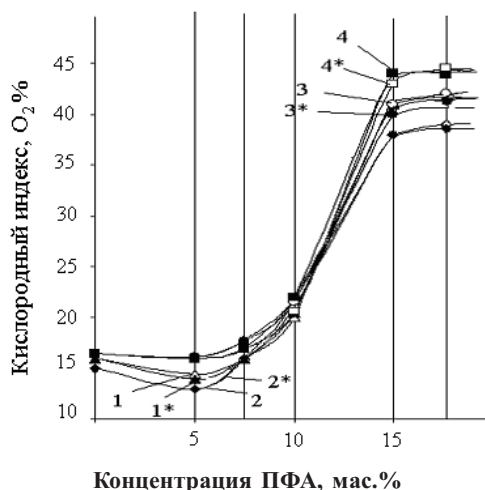


Рис. 1. Кислородный индекс. Полимерная сетка БАПЭ: кривая 1 – х/б (плотная); кривая 2 – х/б (батист); кривая 3 – х/б с лавсаном; кривая 4 – лён. Полимерная сетка аддукт ДА: кривая 1\* – х/б (плотная); кривая 2\* – х/б (батист); кривая 3\* – х/б с лавсаном; кривая 4\* – лён



Рис. 2. КО под действием открытого пламени и от состава образцов: 1,4,7,10 – исходные материалы; 2,5,8,11 – обработка БАПЭ; 3,6,9,12 – обработка аддуктов ДА

ют о разложении аммонийных групп и образовании фосфонокислых группировок, вступающих в реакцию поликонденсации.

**Сравнительная характеристика полученных огнезащитных материалов и аналогов, выпускаемых промышленностью**

Для сравнительной характеристики полученных огнезащитных тканей были взяты рекламные данные, представленные ООО “Апотекс”, г. Иваново, Россия, которое специализируется на выпуске антипиренов. “Тезагран-ХЛ” применяется для огнезащитной отделки х/б тканей, его недостаток: неустойчив к мокрым обработкам. В табл. 7 представлены важнейшие показатели огнезащитности для различных тканей, обработанных водорастворимым антипиреном “Тезагран-ХЛ”.

Предложенные нами полифункциональные бромсодержащие антипирены не подвергаются вымыванию даже в условиях многократной (15

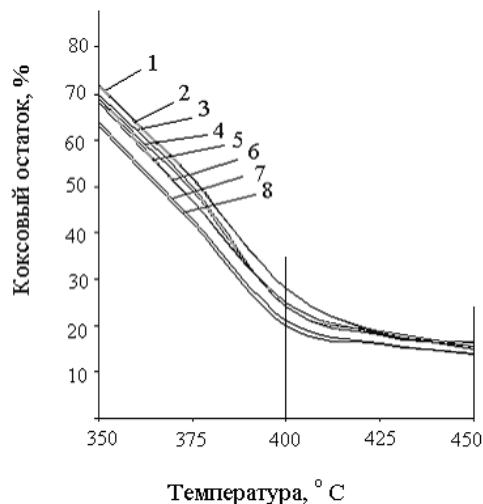


Рис. 3. Зависимость КО от температуры (время выдержки 30 мин) и состава образцов (из табл. 1): кривая 1 – образец 11; кривая 2 – образец 12; кривая 3 – образец 2; кривая 4 – образец 3; кривая 5 – образец 8; кривая 6 – образец 9; кривая 7 – образец 5; кривая 8 – образец 6

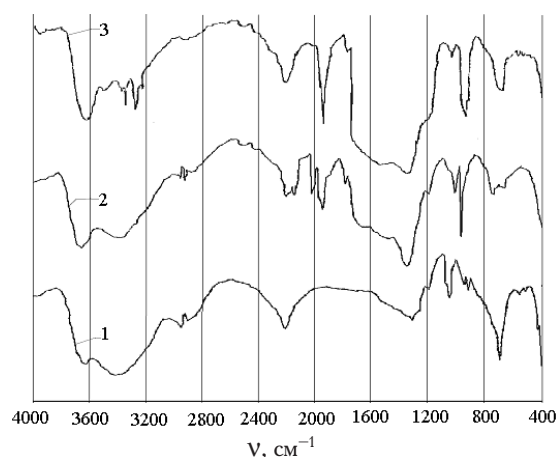


Рис. 4. ИК-спектроскопия КО: 1 – КО при 450±5°C; 2 – КО при 400±5°C; 3 – КО при 350±5°C

циклов) стирки, т.к. представляют структуру сетчатых полимеров на текстильной подложке и при этом удерживают синергисты – ПФА. Эффективность огнезащитных тканей, полученных в ходе работы, представлена в табл. 8.

Как видно из табл. 7 и табл. 8, показатели огнезащитности серийно выпускаемых и полученных в процессе исследований материалов намного превышают нормативные значения.

**Выводы**

Полученные в ходе работы огнезащитные тканевые материалы полностью удовлетворяют противопожарным и санитарно-гигиеническим нормам, к тому же, они обладают рядом визуальных преимуществ по сравнению с зарубежными материалами:

1. Использование натуральных волокон, способных “дышать”, т.е. они являются паро-воздухо-

Интенсивность полос поглощения КО при различной температуре пиролиза

Группа	Связь	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>
$\text{-NH}_2, \text{>NH}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$	N-H	3500,3300
$\text{-C}\equiv\text{CH}$	C-H	3090-3075
$\text{-CH}_3$	C-H	2960, 2870
$\text{-C}\equiv\text{N}$	C?N	2260-2100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{-C-O-C-} \end{array}$	ангидриды кислот	1860-1800
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{-C-NH-} \quad \text{-C-N=C<} \end{array}$	C=O	1680-1630
$\text{>P=O}$	P=O	1300-1280
$\text{-P(=O)(H)-O-CH}_3$	P-O-C	1030
$\text{>CBr}$	C-Br	600-500

Таблица 7

Эффективность огнезащитной отделки тканей различного волокнистого состава с использованием антипиренов "Тезагран-ХЛ"

Текстильный материал	Высота обугленного участка, мм	Устойчивость к прожиганию, с	Кислородный индекс, %
Х/б, саржа, 270 г/м <sup>2</sup>	25	60	39
Х/б, авизент, 400 г/м <sup>2</sup>	32	75	41
Полульняная, 450 г/м <sup>2</sup>	17	124	44
Норматив	Не более 150 мм	Не менее 40-50 с	Не менее 28 с

проницаемыми.

2. Пропитка не меняет фактуру ткани — ткань поддается драпировке, сохраняя физико-механические свойства.

3. Ткань, обработанная ЗГ, не имеет разводов и пятен.

4. После химчистки и многократных стирок тканевые материалы сохраняют огнезащитные свойства.

Независимая государственная экспертиза. «Головне управління МНС України в Харківській області», Исследовательско-испытательная лаборатория г. Харьков подтвердила полное соответствие с перечнем требований характеристик текстильных материалов и определила их как "трудновоспламеняемый" и "огнезащитный".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарануха Я.А., Каратеев А.М. Придание огнезащитных свойств тканям на основе натуральных и синтетических волокон // Интегровані технології та енергозбереження. Цьоквартальний науково-практичний журнал. — 2006. — № 4. — С.37-41.

Таблица 8

Характеристика эффективности огнезащитной отделки тканей различного состава

Текстильный материал	Высота обугленного участка, мм	Устойчивость к прожиганию, с	Кислородный индекс, %	
БАПЕ	х/б 270 г/м <sup>2</sup>	25	77	44
	х/б (батист) 120 г/м <sup>2</sup>	21	73	38
	х/б с лавсаном 270 г/м <sup>2</sup>	25	84	40
	лен	20	95	43
Аддукт ДА	х/б 270 г/м <sup>2</sup>	25	78	41
	х/б (батист) 120 г/м <sup>2</sup>	21	73	38
	х/б с лавсаном 270 г/м <sup>2</sup>	25	84	40
	лен	20	95	44
Норматив	Не более 150 мм	Не менее 40-50 с	Не менее 28 с	

2. Каратеев А.М., Тарануха Я.А. Кинетика полимеризации новых полифункциональных бромсодержащих мономеров и олигомеров на основе фурфурилглицидилового эфира // Вісник Національний технічний університет „ХПІ”. — 2007. — № 27. — С.150-157.

3. New network Polymers based on furfurylglycidyl ether / Arnold Karateev, Andrew Koryagin, Denis Litvinov, Ludmila Sumtsova, Yana Taranukha // Chemistry and Chemical Technology. — 2008. — Vol.2. — № 1. — P.19-26.

4. Каратеев А.М., Тарануха Я.А. Бромсодержащий полифункциональный антипирен на базе возобновляемого природного сырья // Энергосбережение, энергетика, энергоаудит. — 2008. — № 6 (52). — С.19-25.

5. Пат. № 36211 Украина. Спосіб вогнезахисен-

ної обробки целюлозовмісних матеріалів” / А.М. Каратеев, Я.А. Тарануха. — Оубл. 10.10.2008. Бюл. № 19, заявка № U200810767 от 29.08.2008.

6. *Karateev A.M., Taranukha Ya.A.* New fireproof

compositions for textile materials // „Sita Journal”, Israel 2008. (to be press).

7. *Таратутина Л.И.* Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.

Поступила в редакцию 29.10.2008