

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHII (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2018 Issue: 11 Volume: 67

Published: 16.11.2018 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



SECTION 25. Technologies of materials for the light and textile industry.

Valentina Iosifovna Besshaposhnikova

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Russian State University named after A.N. Kosygina,
Moscow, Russia
vibesvi@yandex.ru

Natalia Vladimirovna Besshaposhnikova

graduate student,
Russian State University named after A.N. Kosygina,
Moscow, Russia
besnataly@gmail.com

Tatiana Stanislavovna Lebedeva

graduate student,
Russian State University named after A.N. Kosygina,
Moscow, Russia
tatka-1535@yandex.ru

Marina Vladimirovna Zagoruiko

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor.
Saratov State Technical University named Yuri Gagarin,
Saratov, Russia
mar.zagoruiko@yandex.ru

FLAME-RETARDANT MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE FIBERS PROCESSED HF CAPACITIVE PLASMA OF LOW PRESSURE

Abstract: The article presents the results of a flame-retardant modification of polyacrylonitrile fibre, previously treated by HF capacitive plasma of low pressure, and then the phosphate inhibitor combustion farinola-2. Modification of the newly formed, inlaid, fiber can increase the oxygen index to 29,5% vol, which makes it possible to classify these materials in the category of flammable. DTA data allowed to establish the influence farinola-2 on thermal transformations that lead to the strengthening of the processes of cyclization and dehydrogenation, and as a consequence of carbonization, flameproof PAN fibers, thereby reducing its flammability.

Key words: fire protection, modification, HF plasma, properties, structure, PAN-fiber, method of inclusion, tissue.

Language: Russian

Citation: Besshaposhnikova, V. I., Besshaposhnikova, N. V., Lebedeva, T. S., & Zagoruiko, M. V. (2018). Flame-retardant modification of polyacrylonitrile fibers processed HF capacitive plasma of low pressure. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 11 (67), 47-53.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-11-67-9> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.11.67.9>

ОГНЕЗАЩИТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН ОБРАБОТАННЫХ ВЧЕ ПЛАЗМОЙ Пониженного Давления

Аннотация: В работе представлены результаты огнезащитной модификации полиакрилонитрильного волокна, предварительно обработанного ВЧЕ плазмой пониженного давления, а затем фосфорсодержащим замедлителем горения фогинолом-2. Модификация свежесформованного, инклюдированного, волокна позволяет повысить кислородный индекс до 29,5%об, что позволяет отнести эти материалы в категорию трудно воспламеняемых. Данные DTA позволили установить влияние

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

фогинола-2 на термические превращения, приводящие к усилению процессов циклизации и дегидрирования, и как следствие карбонизации огнезащитенного ПАН волокна, что способствует снижению его горючести.

Ключевые слова: огнезащита, модификация, ВЧЕ плазма, свойства, структура, ПАН-волокно, метод инклюдации, ткани.

Введение

Анализ ассортимента обивочных и отделочных текстильных материалов показал, что они вырабатываются преимущественно из натуральных хлопковых или шерстяных, а также синтетических многотоннажных химических - полиэфирных, полиакрилонитрильных, полиамидных, полиэтиленовых и полипропиленовых волокон и их смесей. Синтетические ткани сравнительно дешевые, и широко применяются для отделки стен и в дизайне интерьера, однако относятся к категории легковоспламеняемых и характеризуются высокой скоростью горения и токсичностью продуктов пиролиза. Это ограничивает их применение для отделки помещений общественных зданий, гостиниц и железнодорожных вагонов, салонов самолетов и судов, спецодежды, спортивной атрибутики, театральных декораций и других целей, к которым предъявляются высокие требования по пожарной безопасности.

Наличие в волокнообразующем полимере функциональных групп позволяет проводить модификацию волокон и полотен, обеспечивающую снижение пожарной опасности текстильных материалов. Однако эффективных замедлителей горения для этих целей явно недостаточно, о чем свидетельствует широкий круг исследований в этом направлении [1-9]. Поэтому разработка инновационных способов огнезащиты, исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру и свойства огнезащитенных полимерных текстильных материалов, в том числе содержащих полиакрилонитрильные волокна, является актуальной проблемой.

Объекты исследования

Полиакрилонитрильное (ПАН) волокно обладает комплексом ценных свойств: высокой прочностью и эластичностью, упругостью и устойчивостью к истиранию, светостойкостью и малой теплопроводностью. Это придает изделиям из ПАН волокон хорошие теплозащитные свойства, и делает привлекательным их применение в производстве не только текстиля для одежды, но и обивочных, отделочных и других материалов технического назначения. Однако существенным недостатком ПАН волокон, сдерживающим его широкое применение, является горючесть, легкая воспламеняемость (кислородный индекс 18-19%), высокая скорость

распространения пламени, температура воспламенения - 250 °С.

Высокая горючесть волокна обусловлена тем, что уже при низких температурах выделяются легко летучие нитрильные соединения (акрилонитрил, ацетонитрил и др.), которые, взаимодействуя с воздухом, образуют горючую газовую смесь. Поэтому для снижения горючести ПАН волокон необходимо предотвратить деполимеризацию, приводящую к образованию нитрилов, и создать условия для реакции циклизации. Это можно достичь, используя фосфорсодержащие замедлители горения.

Поэтому в работе в качестве замедлителя горения (ЗГ) использовали фогинол 2 – который представляет собой смесь водорастворимых фосфорсодержащих соединений.

Результаты исследования.

Модификацию ПАН волокна осуществляли двумя способами:

1-ый способ – пропитку плюсованием кондиционного (готового) волокна водным раствором фогинола концентрации от 10 до 30%, с добавлением сшивающего агента, осуществляли при температуре 60-80 °С с последующим отжимом, сушкой, нанесением аппретов и замасливателей, окончательной сушкой и термообработкой волокна;

2-ой способ – инклюдации, который отличается от 1-ого способа тем, что модификации подвергали свежесформованное (гель) волокно, с развитой пористой внутренней структурой и хорошей сорбционной способностью. В процессе сушки поры волокна закрываются и прочно удерживают ЗГ в структуре [3].

Кислородный индекс определяли по ГОСТ 12.1.044-89 на приборе Stenton Recfor (Австралия) при давлении кислорода в системе 0,18 МПа и азота 0,19 МПа. Физико-механические свойства по стандартным методикам.

Исследования показали (табл. 1), что с увеличением концентрации фогинола (Фог) с 10% (образцы №2 и 3) до 30% (образцы №4 и 5) в пропиточном растворе, его содержание в структуре волокна возрастает на 45-53%.

Модификация ПАН волокна способом плюсования неэффективна и является поверхностной, о чем свидетельствует низкое значение кислородного индекса, не более 24,5%,

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

после 5 кратной стирки модифицированных образцов №2 и 4. Прочность и удлинение

огнезащищенных волокон снижается лишь на 3-6,5%.

Таблица 1 - Свойства модифицированного ПАН волокна

№ образца	Содержание ЗГ в ПАН волокне, % масс	Способ огне-защиты	P _o , сН/текс	ε _o , %	КИ, % об.	
					До стирки	После стирки
1	0 ПАН	исходное	27,4	35,0	19	19
2	5 Фог.	1-плюсо-ванием	28,0	34,1	24,5	21,5
3	11 Фог.	2-инклю-дацией	27,0	33,3	27,5	27,0
4	8,5 Фог.	1-плюсо-ванием	27,9	32,5	27,5	24,5
5	16 Фог.	2-инклю-дацией	25,8	31,8	29,0	28,0

Примечания: P_o – относительная разрывная нагрузка, ε_o - относительное разрывное удлинение, КИ - кислородный индекс. Коэффициент вариации по прочности <4,8%, удлинению < 6,2%.

Модификация по второму способу инклюдацией, то есть обработкой свежесформованного и отмытого от осадительной ванны волокна (образцы №3 и 5), более эффективна, кислородный индекс образцов возрастает на 8,5-10%об и после многократных стирок остается высоким 27-28% об, что позволяет отнести эти материалы в категорию трудновоспламеняемых.

Эффективность второго способа обусловлена тем, что фогинол сорбируется всем пористым объемом волокна и после сушки надежно в нем фиксируется.

Известно [10], что обработка материалов ВЧЕ плазмой способствует образованию полярных групп и изменению морфологической структуры волокна. При этом температура обработки не превышает 70°C, это значительно ниже температуры плавления и разложения большинства волокнообразующих полимеров, что позволяет проводить модификацию без изменения их первоначальных свойств.

Кроме того, плазменная обработка не ухудшает свойства, а напротив, улучшает смачиваемость волокон водными растворами и способность к сорбции и диффузии молекул химических веществ в объем волокна. Поэтому представляло интерес применение данной технологии в огнезащитной модификации текстильных материалов.

Обработку образцов ВЧЕ плазмой пониженного давления проводили при изменении времени воздействия плазмы от 60 до 600 сек, давление в разрядной камере P=21,5 Па, расход газа G= 0,04 г/с, напряжение W_p=1,5 кВт. Режим плазменной обработки регулировали изменением силы тока лампы анода I_a =0,5А и напряжения W_a=4,5кВ.

Модификацию образцов ПАН волокна осуществляли следующим образом: сначала обрабатывали ВЧЕ плазмой воздуха или азота ПАН волокно, которое затем модифицировали подготовленным раствором содержащим от 10 до 30% раствор фогинола и 1% фосфорной кислоты при температуре – 95±2°C, в течение 120 сек. Для закрепления замедлителя горения на волокне образцы погружали на 100 сек в ванну с 10% раствором сшивающего агента квекадур DM 70. Затем образцы высушивали и подвергали термообработке при температуре 150±5°C в течение 100±5 сек.

Исследование структуры волокна обработанного плазмой осуществляли с помощью оптической микроскопии. По данным оптической микроскопии (рис. 1) после обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления поверхность волокон приобретает пористость (рис. 1 б).

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

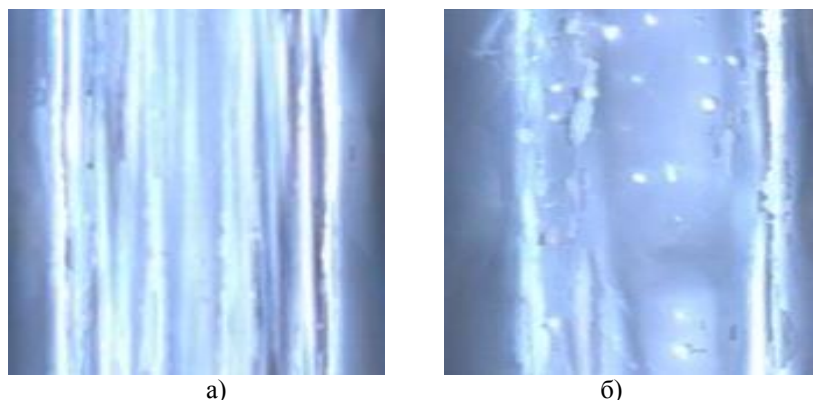


Рисунок 1 – Данные оптической микроскопии ПАН_к волокна: а) - до и б) - после воздействия ВЧЕ плазмой в течение 120 сек (увеличение 2128).

Такая поверхность должно обеспечить повышение сорбционной способности волокна и диффузию замедлителя горения в его объем, а, следовательно, увеличение привеса фогинола в структуре волокна и снижение его горючести.

Исследования показали, что сорбционная способность ПАН кондиционного (ПАН_к) волокна, обработанного ВЧЕ плазмой пониженного давления, возрастает. Привес

фогинола увеличивается в 2 раза при модификации 10%-ным раствором и в 3,5-4 раза при обработке 30% раствором замедлителя горения (ЗГ) (рис. 2), по сравнению модификацией ПАН_к волокна замедлителем горения без предварительной обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления.

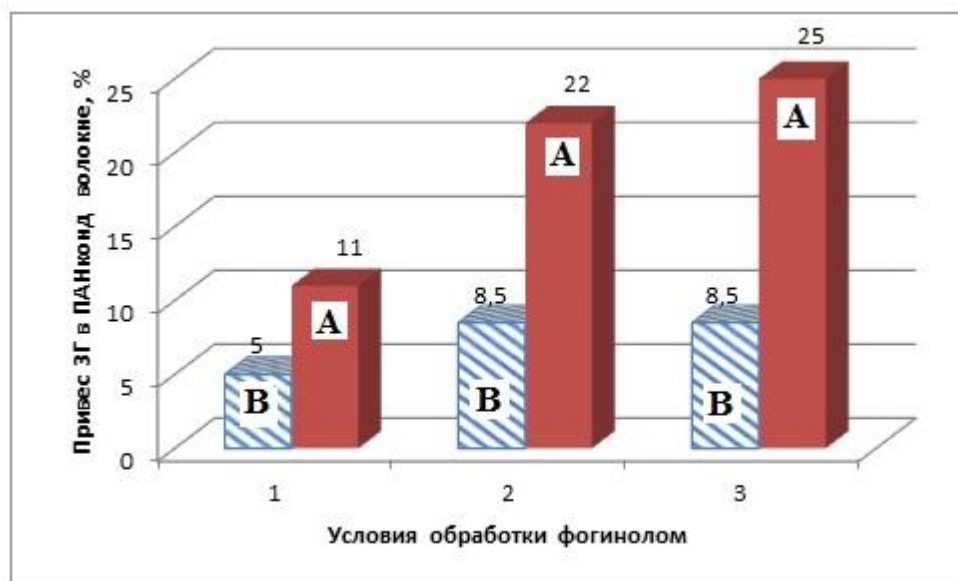


Рисунок 2 – Привес ЗГ фогинола в ПАН_к волокне: B - без обработки ВЧЕ плазмой; A - предварительно обработанные ВЧЕ плазмой в течение 120 сек, и фогинолом при условиях: 1 – 10% раствор Фог., ВЧЕ плазма азота; 2 – 30% раствор Фог., ВЧЕ плазма азота; 3 – 30% раствор Фог., ВЧЕ плазма воздуха.

Отмечено, что после многократной стирки привес замедлителя горения в структуре огнезащищенного ПАН_к волокна снизился, но по-прежнему в 1,3-2,2 раза превышает привес ЗГ в волокне модифицированном без обработки ВЧЕ плазмой. Показатель воспламеняемости, кислородный индекс (КИ) огнезащищенных ПАН_к волокон, предварительно обработанных ВЧЕ

плазмой пониженного давления, возрастает и после многократной стирки остается высоким 27-29,5 %об (рис. 3), не зависимо от природы плазмообразующего газа.

Плазмообразующий газ азот или воздух не оказывает существенного влияния на привес фогинола в структуре ПАН волокна.

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

Представляет интерес исследование влияния ВЧЕ плазмы пониженного давления на процесс огнезащиты ПАН-гель (ПАН_r) волокна.

Учитывая, что ПАН-гель волокно – это мокрое свежеформованное волокно с разветвленной структурой открытых пор, а при

обработке ВЧЕ плазмой пониженного давления волокно высыхает, и все поры закрываются, то сначала проводили обработку ПАН-гель волокна растворами замедлителя горения, и подвергали обработке ВЧЕ плазмой до полного высыхания.

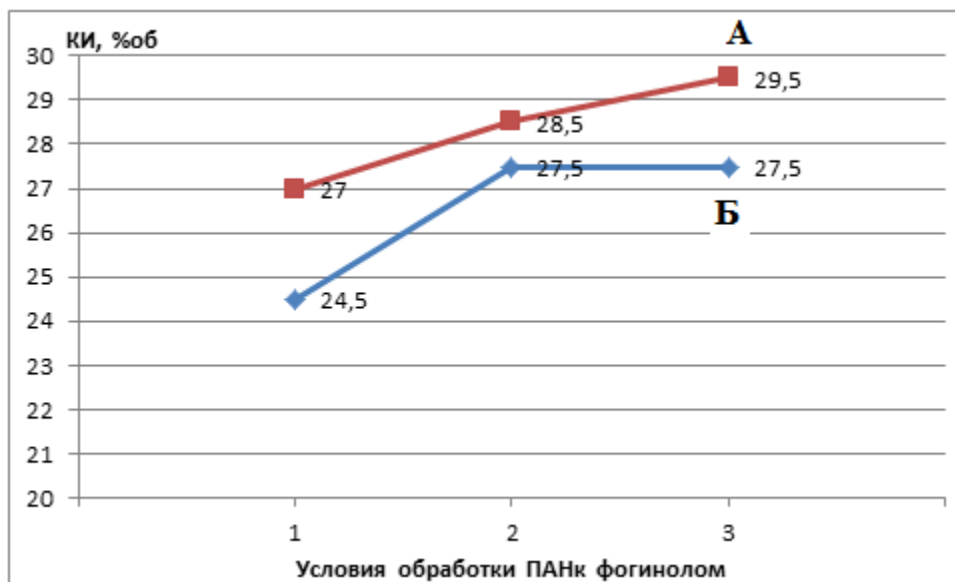


Рисунок 3 – Зависимость кислородного индекса от условий модификации фогинолом ПАНк волокна: Б - без обработки ВЧЕ плазмой; А - обработанного ВЧЕ плазмой в течение 120 сек и модифицированного при условиях: 1 – 10% раствор фогинола, ВЧЕ плазма азота; 2 – 30% раствор фогинола, ВЧЕ плазма азота; 3 – 30% раствор фогинола, ВЧЕ плазма воздуха.

Результаты исследования показали, что при модификации гель волокна привес фогинола возрастает на 4-7%, по сравнению с модификацией кондиционного волокна в тех же условиях модификации. При этом кислородный индекс возрастает на 1-1,5%об и после пятикратной стирки составляет 28-31%об.

Исследование влияния огнезащитной модификации на процесс пиролиза ПАН волокна осуществляли на приборе «Дериватограф Q-1500 D». Образцы массой 0,2 г и 0,01 г нагревали в среде воздуха до 1000°C с постоянной скоростью нагрева 10°C / мин. Ошибка измерений не более 0,1 %.

Как известно [1-5], для снижения горючести полиакрилонитрильных волокнистых материалов необходимо усилить процессы циклизации и дегидрирования и снизить выход горючих летучих продуктов, особенно HCN. Для этого необходимо изменить ход процессов деструкции при температуре до 250 °С. Этого можно достичь за счет снижения температуры начала реакции

циклизации, и уменьшения интенсивности экзотермического пика в этой области термолита.

По данным ДТА температура начала разложения ПАН волокна модифицированного фогинолом незначительно возрастает (на 8 °С) (табл. 2).

Образование карбонизованного остатка увеличивается на 10-20%. Образовавшийся кокс более термостоек, так как потери массы при температурах выше 500 °С у модифицированных волокон меньше.

Снижается скорость реакции разложения, и фактические потери массы меньше расчетных (табл. 2).

Выявленные особенности процесса пиролиза обусловлены взаимодействием замедлителей горения с волокнообразующим полимером, и его влиянием на термические превращения, приводящие к циклизации, структурированию и карбонизации огнезащитного ПАН волокна.

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

Таблица 2 - Влияние условий модификации на поведение огнезащищенного ПАН-волокна при пиролизе (данные DTG, TG)

№ п/п	Состав образца, % масс	Температура деструкции, °С, $\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$	$\frac{\Delta m, \%}{V_{cp}}$, мг/мин	Потери массы, % масс., при температуре, °С							
				200	300	400	500	600	700	800	900
1	ПАН волокно исходное	$\frac{210-265}{240}$	$\frac{18}{3,6}$	2	21	29	38	60	80	94,5	98
2	Фогинол исходный	$\frac{240-360}{320}$	$\frac{60}{5,0}$	3	21	64	84	92	96	100	100
3	ПАН _к , 11Фог	$\frac{218-270}{250}$	$\frac{9}{1,7}$	$\frac{6}{2,26}$	$\frac{19}{21}$	$\frac{29}{38,1}$	$\frac{35}{50}$	$\frac{46}{68,3}$	$\frac{61}{84,2}$	$\frac{81}{95,9}$	$\frac{96}{98,5}$
4	ПАН _г , 16 Фог	$\frac{218-268}{250}$	$\frac{15}{3}$	$\frac{4,5}{2,3}$	$\frac{20}{21}$	$\frac{27}{40,9}$	$\frac{34}{53,7}$	$\frac{46}{70,9}$	$\frac{61}{85,4}$	$\frac{81}{96,4}$	$\frac{95}{98,7}$

Примечание: в числителе фактические потери массы, в знаменателе расчетные, полученные на основе аддитивности свойств ПАН волокна и ЗГ.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена высокая эффективность огнезащитной модификации полиакрило-нитрильного волокна способом инклюдации. Кислородный индекс после многократных стирок остается высоким и составляет 27-28%об, что позволяет отнести эти материалы в категорию трудновоспламеняемых.

Прочность и удлинение огнезащищенного ПАН волокна снижается лишь на 3-6,5%, по сравнению с немодифицированным волокном.

Разработан способ огнезащиты фагинолом ПАН волокна предварительно обработанного ВЧЕ плазмой пониженного давления, который позволяет повысить устойчивость текстильных материалов к воспламенению, кислородный индекс возрастает до 29,5%об.

Установлено влияние замедлителя горения фогинола-2 на термические превращения, приводящие к усилению процессов циклизации и дегидрирования, и как следствие карбонизации огнезащищенных ПАН волокна, что способствует снижению его горючести.

References:

- Samoxvalov, E. (2011). Voprosy ognezashhity tekstil'nykh materialov. F+S: *texnologii bezopasnosti i protivopozharnojya zashhity*, № 5(53), 80-84.
- Kop'ev, M. A. (2005). Ognezashhitnye tekstil'nye materialy. Chast` I. Snizhenie požaroopasnosti tekstil'nykh materialov. *Tekstil'naya promyshlennost'*, № 1-2, 20-26.
- Besshaposhnikova, V. I. (2013). Ognezashhitnaya modifikaciya poliakrilonitriľnykh voloknistyx materialov. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* - Tom 56, Vyp.1, 95-99.
- Zubkova, N. S., Butylkina, N. G., & Gal'brajx L. S. (1999). Principy vybora zamedlitateľ gorenija dlya snizhenija požarnoj opasnosti geterocepnykh voloknoobrazuyushhikh polimerov. *Khimicheskie volokna*, № 4, 17-21.
- Besshaposhnikova, V. I. (2006). *Razvitie nauchnykh osnov i razrabotka metodov pridaniya ognezashhitnykh svojstv materialam i izdeliyam legkoj promyshlennosti*: Dis. ... dok. texn. nauk: 05.19.01. - Moscow, pp.1-342.
- Kazakov, M. E., & Azarova, M. T. (2004). Pat. 2258104 RF, MPK7 D 01 F 6/18. Sposob polucheniya ognestojkogo poliakrilonitriľnogo volokna dlya izgotovleniya tekstil'nykh materialov / zayavitel' i patentoobladatel' OOO «NPCz» Uvikom». – № 2004100854/04;

Impact Factor:	ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHHI (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

- zayavl. 15.01.2004; opubl. 10.08.2005, Byul. № 22, p. 4.
- Chen, S., Zheng, Q.-K., Ye, G.-D., & Zheng, G.-K. (2006). Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoxy-cyclotriphosphazene. *Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102*, 698-702.
 - Kim, U.-J., Eom, S. H., & Wada, M. (2010). Thermal Decomposition of Native Cellulose: Influence on Crystallite Size. *Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, Issue 5*, 778–781.
 - Perepelkin, K. E. (2005). Principy i metody modifitsirovaniya volokon i voloknistykh materialov. *Khim. Volokna, №2*, 37-51.
 - Xammatova, V. V. (1999). *Osobennosti potoka plazmy vysokochastotnogo emkostnogo razryada nizkogo davleniya pri vzaimodejstvii s tekstil'nymi materialami*. dis. ... k.t.n. 01.02.05. Kazan`, pp. 1- 316.