

УДК 677.027.62
МРНТИ 61.39.81, 64.29.23

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАТА НАТРИЯ И ТИОМОЧЕВИНЫ В РАЗРАБОТКЕ ОГНЕСТОЙКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Е. ТАКЕЙ¹, Б.Р. ТАУСАРОВА¹, А.ВИГ²

(¹Алматинский технологический университет, Казахстан, Алматы,
²Будапештский университет технологии и экономики, Венгрия, Будапешт)
E-mail: ergengul@list.ru

Целью исследования является получение целлюлозных материалов с огнезащитными свойствами с применением золь-гель технологии. В статье изложены исследования по применению силиката натрия и тиомочевины для придания огнезащитных свойств целлюлозным текстильным материалам. Исследовано влияния концентрации исходных компонентов, температуры и времени термообработки на огнезащитные свойства обработанных текстильных материалов. Использован метод сканирующей электронной микроскопии для исследования структуры поверхности обработанных волокон и получения доказательства наличия кремнеземного покрытия. Образование оксида кремния, также подтверждается наличием пиков поглощения, характерных для оксида кремния при проведении инфракрасной спектроскопии полученных образцов.

Ключевые слова: целлюлозные текстильные материалы, огнестойкость, золь-гель, силикат натрия, тиомочевина.

ЗОЛЬ ГЕЛЬ ӘДІСІМЕН ОТҚА ТӨЗІМДІ ЦЕЛЛЮЛОЗАЛЫ ТЕКСТИЛЬ МАТЕРИАЛЫН ЖАСАУДА НАТРИЙ СИЛИКАТЫ МЕН ТИОМОЧЕВИНА ҚОЛДАНУ

Е. ТАКЕЙ¹, Б.Р. ТАУСАРОВА¹, А.ВИГ²

(Алматы технологиялық университеті, Қазақстан, Алматы
Будапешт технология және экономика университеті, Венгрия, Будапешт)
E-mail: ergengul@list.ru

Зерттеу жұмысының мақсаты золь-гель әдісін қолдана отырып отқа төзімді қасиеті бар целлюлозалық текстиль материалын жасау. Мақалада целлюлозалы материалдарға отқа төзімділік қасиет беру үшін натрий силикаты мен тиомочевина қолданып жүргізілген жұмыстарының нәтижесі келтірілген. Бастапқы компоненттер концентрациясы және термоөңдеу температурасымен уақытының өңделген текстиль материалының отқа төзімділік қасиетіне әсері зерттелген. Өңделген текстиль материалдарының морфологиялық өзгерістерін сканерлі электронды микроскоп арқылы текстиль материалдардың бетінде түзілген кремний органикалық жабын арқылы білуге болады. Кремний оксидінің түзілгенін инфрақызыл спектроскопия зерттеу нәтижесінен көруге болады.

Негізгі сөздер: целлюлозалы текстильді материалдар, отқа төзімділік, золь-гель, натрий силикаты, тиомочевина.

APPLICATION OF SODIUM SILICATE AND THIOUREA FOR DEVELOP FIRE RESISTANCE CELLULOSE TEXTILE MATERIALS SOL-GEL METHOD

YE. TAKEY¹, B.R. TAUSSAROVA¹, A.VIG²

(¹Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan
²Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary)
E-mail: ergengul@list.ru

The aim of the study is to obtain cellulose materials with flame retardant properties using sol-gel technology. The article contains research on the use of sodium silicate and thiourea to impart flame retardant properties to cellulosic textile materials. The influence of the concentration of the initial components, the temperature and the time of heat treatment on the flame retardant properties, as well as the morphology of the processed textile materials, was studied.

Key words: cellulose textile materials, fire resistance, sol-gel, sodium silicate, thiourea.

Введение

В связи с участвовавшими случаями возникновения пожаров в местах с большим скоплением людей, проблема огнезащиты стала очень актуальна [1]. Важно уделять внимание огнезащитным свойствам текстиля, так как текстильные материалы (ТМ) достаточно широко применяются во всех отраслях хозяйства. Однако наряду с многочисленными достоинствами обладают повышенной пожарной опасностью. Текстильные материалы, в основе которых лежат легковоспламеняемые природные или химические полимерные волокна, быстро распространяют пламя по поверхности и являются источниками возгорания. Особенно возрастает риск возгорания с трагическими последствиями в местах массового пребывания людей - гостиницах, больницах, школах, детских учреждениях, железнодорожном транспорте, самолетах, автомобилях и др. [2].

В настоящее время в области текстильных материалов с огнезащитными свойствами достигнуты определенные успехи. В различных странах широко проводятся исследования, направленные на повышение огнезащитных свойств как природных, так и синтетических волокон [3]. Для снижения пожарной опасности текстильных материалов используются антипирены различного состава: неорганические и органические вещества, среди них преобладают галоген- и фосфорсодержащие соединения, полифосфаты аммония, гуанидин, хлорсодержащие соединения [4].

Разработка новых антипиренов различного строения и состава, с повышенной степенью фиксации препаратов с волокном, для обработки широкого ассортимента тканей из натуральных и синтетических волокон, с высокой устойчивостью к стиркам является актуальной задачей на сегодняшний день для решения проблемы расширения производства качественных и сравнительно недорогих огнезащитных текстильных материалов [5]. Качественный прорыв в данной области связан с развитием методов массового синтеза наноматериалов, обладающих необходимыми для практического применения свойствами. Наиболее интересным

и перспективным подходом к созданию функциональных и умных наноматериалов является золь-гель технология. Данная технология базируется на реакциях гидролиза, гомо- и гетерополиядерного комплексообразования, полимеризации и поликонденсации в растворах с формированием системы золя и последующим ее переходом в гель [6].

Золь-гель методом можно придать текстильному материалу различные свойства: гидрофобные, оптические, антимикробные, огнезащитные, антистатические и многие другие [7]. Золь-гель технология является одним из наиболее перспективных методов получения материалов. Этот метод не требует больших затрат и позволяет получать продукты особой чистоты, к тому же по сравнению с другими методами его коммерческое применение представляется наиболее эффективным. Золь-гель технология позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц. Преимуществами золь-гель технологии, как и многих других методов химической модификации или «мягкой химии», являются низкие температуры процессов и гомогенность на молекулярном уровне, поэтому использование этой технологии особенно эффективно для получения текстильных материалов с заданными свойствами. Золь-гель технология бурно развивается и внедряется в производство получения огнестойких покрытий, волокон и других неорганических материалов [8-10].

Целью настоящего исследования является получение текстильных материалов с огнезащитными свойствами с применением золь-гель технологии.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования в работе явились: хлопчатобумажная ткань артикула 1030 и химические вещества, способные снизить горючесть текстиля и дымообразования токсичных продуктов горения.

Образцы хлопчатобумажной ткани полотняного переплетения обрабатывают водным раствором силиката натрия, катализатор гидролиза 70%-ный CH_3COOH , пропитка при 25-

30⁰С в течении 1 минуты, далее отжим на двухвальной плюсовке со степенью 90%. Затем ткань подвергали сушке при температуре 75⁰С в течении 8-10 минут. Далее обработанная ткань подвергалась термообработке при 110, 130, 150⁰С в течении 1 минуты, на второй стадии пропитывают водным раствором антипирена, после отжим 90%, высушивание при 75⁰С в течении 3 мин в термошкафу, с последующей промывкой в дистиллированной воде и высушиванием при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Испытания огнезащитной эффективности разработанных составов проводились в соот-

ветствии с ГОСТ Р 50810-95, который устанавливает метод определения способности текстильных материалов (тканей, нетканых полотен) сопротивляться воспламенению, устойчивому горению, а также оценки их огнезащитности (рис.1). Стандарт применяется для всех горючих декоративных текстильных материалов, поставляемых потребителю. Также образцы подвергались испытанию на разрывную нагрузку и на воздухопроницаемость текстильных материалов (табл.1), проверке на элементный состав и изучению микроструктуры поверхности образцов (рис.3).

Таблица 1 - Результаты испытания эффективности огнестойкости и физико-механических показателей

№	Концентрация веществ, г/л			Длина обугленного участка, мм			Разрывная нагрузка, Н			Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² ×сек		
	Na ₂ SiO ₃	CS (NH ₂) ₂	антипирен	Температура термообработки, °С								
				110°	130°	150°	110°	130°	150°	110°	130°	150°
1	Исходный образец			220	220	220	202	202	202	170	170	170
2	100	60	200	123	138	137	195	199	190	168	165	164
3	100	60	300	114	110	113	201	196	188	167	168	166
4	100	60	400	115	131	104	199	200	191	168	166	167

Результаты исследования огнезащитной эффективности с применением предлагаемых композиций показали, что с повышением концентрации составов длина обугленного участка уменьшается. Исследования показали, что при

повышении антипирена и при средней температуре термообработки 130⁰С степень закрепления композиции с волокном увеличится и показывает наилучшие результаты.

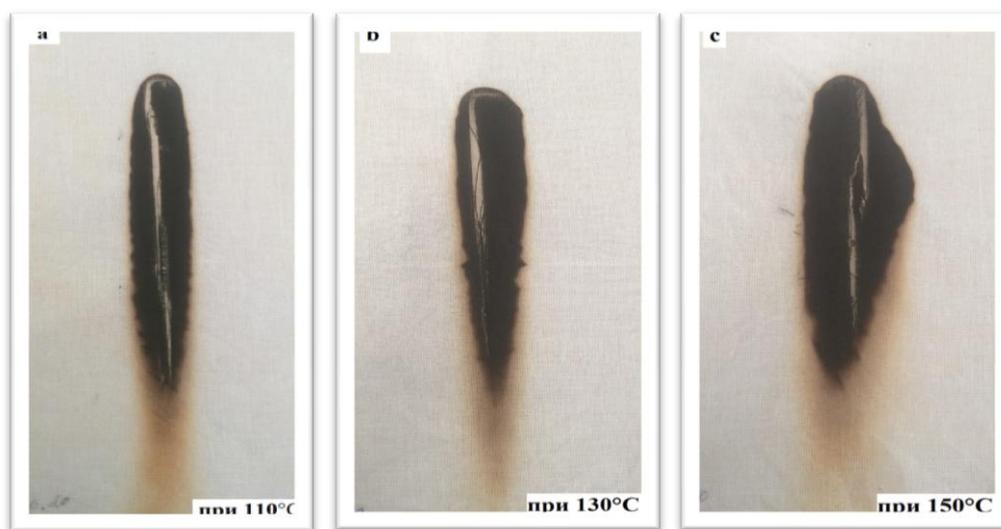


Рисунок 1 - Снимки хлопчатобумажной ткани, обработанной огнезащитной композицией при 110⁰С (а), при 130⁰С (б), при 150⁰С (в) после испытания на эффективность огнестойкости

Необработанная хлопчатобумажная ткань при испытании на воспламеняемость при времени зажигания 15 с полностью сгорает за 60 секунд. У образцов, обработанных огнезащитным составом, при времени зажигания 15 с время тления практически сводится к нулю. С повышением концентрации антипирена в составе длина обугленного участка уменьшилась от 220 до 104 мм (рис.2а).

При растяжении материала до разрыва определяют характеристики прочности и деформации материала. Предлагаемый огнезащитный состав незначительно влияет на показатели прочности обработанных текстильных материалов (рис. 2б). Внешний вид ткани меняется незначительно.

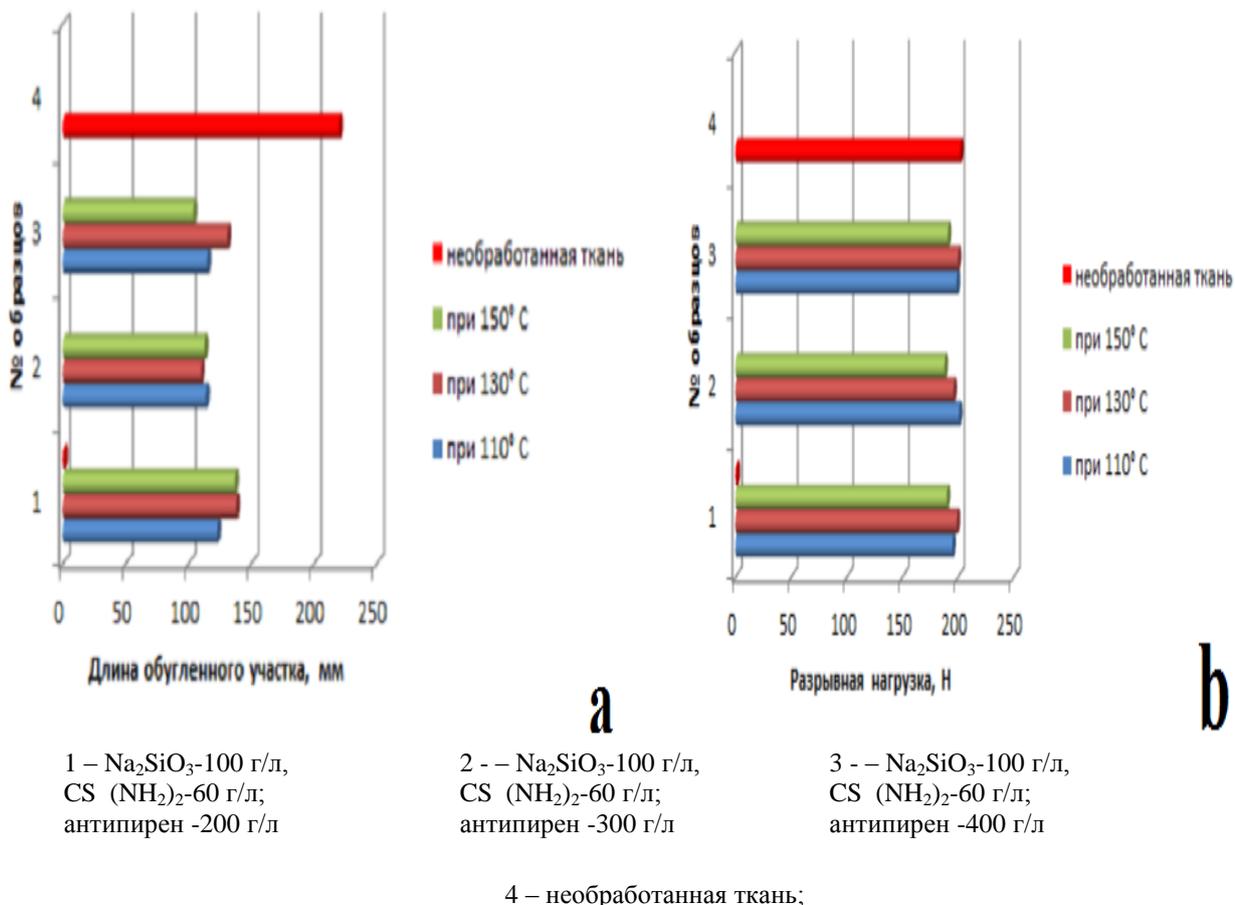


Рисунок 2 - Зависимость длины обугленного участка(а) и разрывной нагрузки (б) от концентрации веществ в огнезащитном составе

Для исследования морфологии поверхности и элементного микроанализа волокон использовали автоэмиссионный сканирующий растровый электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6490LA (Япония) с регтгеноспектральным микроанализатором JED-2300 AnalysisStation.

Результаты по электронно-микроскопическим снимкам (рис.3) и по проведенному

энергодисперсному микроанализу подтверждают образование тонкой полимерной пленки на поверхности волокна, также чистая хлопковая ткань содержит С - 69.95% О – 30.05%. После модификации на поверхности обработанной ткани образуются частицы: Si- 6.82%, Р – 2.18%, S-2.03%, которые распределены достаточно неравномерно.

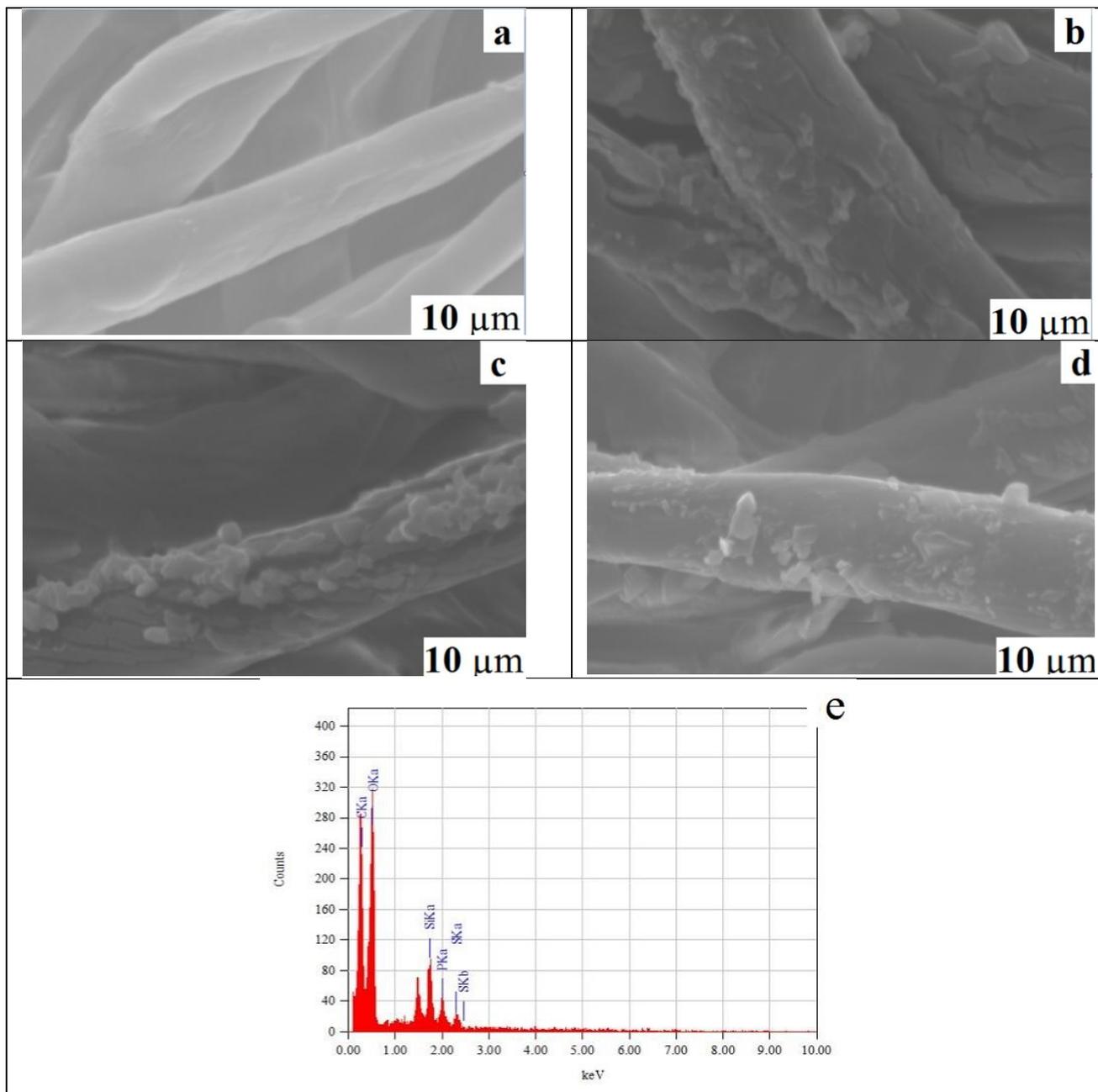


Рисунок 3 - Электронно-микроскопические снимки хлопчатобумажной ткани (а) образцов, обработанных огнезащитной композицией при 110⁰С (b), при 130⁰С (c), при 150⁰С (d) и энергодисперсионный микроанализ(е)

Установлено, что на поверхности обработанных тканей образуется полимерный слой в виде оксидокремниевой матрицы. По результатам исследования выявлено, что в волокнах обработанной ткани присутствуют следующие вещества: во всех образцах были обнаружены углерод, кислород, входящие в химический состав целлюлозного волокна, элемент Si присутствует в большом количестве, это объясняется тем, что в качестве основного компонента был использован силикат натрия, также

виден элемент S, что доказывает присутствие тиомочевины.

Исходя из анализа полученных результатов, предполагаемый механизм взаимодействия силиката натрия с целлюлозным волокном в присутствии антиперена и тиомочевины протекает ступенчато: сначала в процессе полимеризации происходит образование жидкофазного золя (коллоидное состояние), который химически связывается с активными центрами волокна и обеспечивает высокую степень огнестойкости целлюлозных текстильных материалов.

Выводы

Разработан состав на основе силиката натрия, антипирена и тиомочевины для придания целлюлозным материалам огнезащитных свойств. Определены оптимальные условия обработки тканей, исследовано влияние концентрации рабочего раствора, температуры пропитки и термофиксации на огнезащитные свойства ткани. Показано, что у целлюлозных материалов, обработанных полимерными композициями, улучшаются огнезащитные свойства.

Методом электронно-сканирующей микроскопии установлено, что обработка тканей с разработанными композициями приводит к изменению морфологии поверхности волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Абдрахманова Г.С. Снижение горючести текстильных материалов: достижения и перспективы // Химический журнал Казахстана. - 2015. - №1 (49). - С. 287-303.
2. Visakh, P. M. Arao Yoshihiko. FlameRetardants // Polymer Blends, Composites and Nanocomposites. -2015. - V.9 - P.247.
3. Giuseppe Rosace, Claudio Colleoni, Emanuela Guido, Giulio Malucelli. Phosphorus-Silica Sol-Gel Hybrid Coatings for Flame Retardant Cotton Fabrics// Textile. – 2017. - 60(1). - P. 29-35.
4. Khalifah A. Salmeia,. Gaan S., MalucelliG. Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus // Polymers. -2016. -V. 8. - P.319.
5. Malucelli G.,Carosio F., Alongi J., Fina A., Frache A., Camino G. Materials engineering for surface-confined flame retardancy // Materials Science and Engineering R. - 2014. - P. 1–20.
6. Alongi J., Ciobanu M., MalucelliG. Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol–gel processes. Carbohydrate Polymers 85 (2011). - P. 599–608.
7. Lucie Costes, FouadLaoutid, Sylvain Brohez, Philippe Dubois. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection // Materials Science and Engineering R. - 2017. - V.117. - P. 1-25
8. Ralf S. Kappes, Tobias Urbainczyk, Ulrike Artz, TorstenTextor, Jochen S. Gutmann. Flame retardants based on amino silanes and phenylphosphonic acid. // Polymer Degradation and Stability. - 2016. - V. 129. - P.168-179.
9. Такей Е., Таусарова Б.Р. Золь-гель технология получения текстильных материалов с огнезащитными свойствами // Тез.докл. XI всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» 30 октября-4 ноября 2017, Иваново, С.180.
10. Такей Е., Таусарова Б.Р. Разработка целлюлозных материалов с огнезащитными свойствами с применением золь-гель технологии // Тез.докл. «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности»: сборник материалов Всероссийской научной студенческой конференции. Часть 2. М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2017. - С.63-66.