

На правах рукописи

Беляева Ольга Александровна

**МОДИФИКАЦИЯ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН
С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ**

Специальность 05.17.06 –

Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Беляева



Саратов 2010

Диссертация выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Панова Лидия Григорьевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
академик РАЕН
Варшавский Валерий Яковлевич

доктор технических наук, профессор
Решетов Вячеслав Александрович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Воронежская государственная
технологическая академия»

Защита состоится «26» марта 2010 года в 13 часов на заседании дис-
сертационного совета Д 212.242.09 в Энгельском технологическом инсти-
туте (филиале) Саратовского государственного технического университета
по адресу: 413100, г.Энгельс, пл. Свободы, 17, ауд.237.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библио-
теке Саратовского государственного технического университета.

Автореферат разослан «18» февраля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ефанова В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Вискозные волокна (ВВ) в настоящее время являются одним из важных видов сырья для бытового и технического текстиля.

Значительная часть выпускаемых ВВ модифицирована и имеет улучшенные или специальные свойства – бактерицидные, огнезащитные, окрашенные в массу и др. Наблюдается рост использования модифицированных волокон для получения углеродных волокон медицинского назначения, наполнения полимеров и изготовления углеродных тканей для радиопоглощения, для изготовления углеродных и графитовых войлоков, электродов - носителей катализаторов, топливных элементов, активированных тканей для молекулярных электрохимических накопителей энергии со значительным объёмом пор размером 20-30 нм, углеродных проводов для электрических нагревателей различных конструкций, специальных уплотнителей.

Во многих из этих отраслей предъявляются требования по огнестойкости изделий. Поэтому снижение воспламеняемости и горючести полимеров, создание пожаробезопасных материалов являются актуальной проблемой, требующей постоянного внимания и неотложного решения, а разработка методов получения огнезащитных текстильных материалов является одним из перспективных направлений исследований.

Целью настоящей работы является обоснование выбора многокомпонентной гибридной системы и разработка параметров модификации вискозных волокон с целью получения огнезащитных вискозных волокон (ОВВ) для текстильной и технической отраслей промышленности или прекурсора для производства углеродных волокон.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выявить оптимальные условия сорбции замедлителей горения (ЗГ) ВВ с позиции влияния на процесс сорбции состава, параметров модифициру-

щей ванны и стадий модификации;

- определить влияния ЗГ на физико-химические и деформационно-прочностные свойства ВВ;
- изучить взаимодействие ЗГ с ВВ;
- оценить влияния ЗГ на процессы термоокислительной деструкции и горения ВВ с учётом процессов формирования структуры и свойств углеродного остатка.

Научная новизна работы:

1. Впервые в качестве огнезамедляющей системы (ОГЗС) для снижения горючести ВВ использована гибридная система, состоящая из замедлителей горения диамидометилфосфоната (Т-2), пирофакса (ПФ) и метазина.

2. Выявлено влияние на процесс сорбции вискозным волокном состава модифицирующей ванны, концентрации замедлителей горения, их соотношения, стадий модификации, что позволило выбрать условия модификации, обеспечивающие получение ОВВ.

3. Установлено влияние исследуемых замедлителей горения на процессы пиролиза и горения модифицированных вискозных волокон. ЗГ инициируют процессы дегидратации и структурирования, о чем свидетельствуют снижение температуры начальной стадии пиролиза на 75-100°C и повышение выхода карбонизованного остатка в 3-10 раз, снижение тепловыделения, скоростей пиролиза и повышение значений КИ с 19 до 32-95%.

4. Доказано наличие химического и физического взаимодействия ОН-групп вискозного волокна с NH₂-группами Т-2, метилольными группами ПФ и метазина.

Практическая значимость работы:

разработаны параметры модификации, обеспечивающие получение как готового, так и свежеформованного ОВВ без значительного изменения эксплуатационных свойств с возможностью использования их для получения текстильных материалов как для бытового и технического секторов, так и

для производства углеродных волокнистых материалов.

Апробация результатов работы. Результаты работы доложены на Международном симпозиуме восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям «Композиты XXI века» (Саратов, 2005), на конференциях «Современные информационные технологии строительной, машиностроительной, химической и энергетической промышленности» (Балаково, 2005), «Математическое моделирование, оптимизация технических, экономических и социальных систем» (Балаково, 2007), «Системы автоматического проектирования и автоматизации производства» (Балаково, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 5 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованной литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы, цели и задачи исследований, научную новизну и практическую значимость работы.

В первой главе представлен обзор способов модифицирования вискозных волокон, даны представления о процессах пиролиза и горения вискозного волокна, механизмах действия ЗГ и способах снижения горючести вискозных волокон. Проведен анализ литературы, отражающий развитие и современное состояние проблемы снижения воспламеняемости и горючести вискозного волокна, поиск высокоэффективных и экологически чистых замедлителей горения. Анализ литературы показал, что наиболее эффективными для снижения горючести ВВ являются фосфор-азотсодержащие соединения.

На основании проведенного анализа подтверждены необходимость и

актуальность разработки способов модификации ОГЗС с целью снижения горючести вискозных волокон.

Во второй главе диссертации описаны объекты исследования, используемые в работе. В качестве объектов исследования применялись вискозное волокно ГОСТ 10546-80; вискозная текстильная нить ГОСТ 8871-84; свежесформованное вискозное волокно с промежуточной стадии технологического процесса, не прошедшее окончательной обработки – резки, нанесения замасливателя с антистатиком и сушки.

В качестве замедлителей горения выбраны: Т-2 – смесь диамидметилфосфоновой кислоты и хлорида аммония общей формулы $\text{CH}_3\text{PON}_4\text{Cl}_2$, ТУ 2433-302-05763458-03; пирофакс (ПФ) – N - метил-3-(диметилфосфинил)пропионамид ТУ 6-14-19-4-19-81. Для фиксации ЗГ в структуре волокна использовались метазин (МТЗ) ГОСТ 9255-76 – смесь метиловых эфиров N-окси-метиловых производных меламина и фосфорная кислота (ФК) ГОСТ 10678-76.

В третьей главе описаны методы исследования: термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, оптическая микроскопия, пиролитическая газовая хроматография, стандартные методы определения показателей горючести и физико-механических свойств материалов.

В четвертой главе определены параметры модификации ВВ замедлителями горения и состав модифицирующих ванн.

Общим подходом к выбору замедлителей горения является наличие в его составе компонентов, способных направлять реакции разложения и горения к выделению негорючих газов или влиять на процессы структурирования полимера, обеспечивающие повышенный выход карбонизованного остатка. Особенно эффективны для этих целей фосфор- и азотсодержащие соединения. В связи с этим использовались огнезамедляющие системы, содержащие смеси индивидуальных ЗГ, что способствует синергетическо-

му эффекту их влияния на процессы пиролиза и горения ВВ. При выборе состава ОГЗС исследованы свойства компонентов: Т-2, ПФ и МТЗ. Приведены механизмы гидролиза компонентов в воде.

Снижение горючести ВВ осуществлялось пропиткой готового и свежесформованного вискозных волокон водным раствором ЗГ.

Процесс модифицирования волокна включал следующие стадии: пропитку волокна при комнатной температуре водными растворами ЗГ при различном соотношении компонентов и модуле ванны, равном 5, с последующей сушкой до постоянной массы; термообработку при температуре 150°C в течение 10 мин – для фиксации ЗГ на волокне; промывку при 40°C для удаления непрореагировавшего препарата; сушку до постоянной массы при комнатной температуре.

При выборе состава ОГЗС и соотношения компонентов в них исследовали кинетику сорбции смеси ЗГ вискозным волокном. Выбор соотношения ЗГ Т-2:ПФ 1:1 обусловлен необходимостью введения в состав волокна достаточного количества ингибиторов горения – фосфора и азота. Компоненты модифицирующей ванны, содержащие фосфор и азот, оказывают влияние на процессы термоокислительной деструкции и горения волокна, так как они разлагаются с эндотермическим эффектом в температурном интервале основной стадии деструкции ВВ (рис. 1, табл.1), метазин обеспечивает сохранность ЗГ на волокне, ПФ играет роль катализатора, ускоряющего взаимодействие реакционноспособных групп ЗГ, волокна и является отвердителем МТЗ.

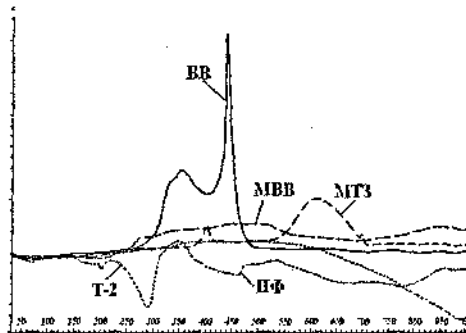


Рис. 1. Кривые ДСК замедлителей горения и вискозных волокон

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) ВВ и ЗГ

Объекты исследования	Стадии тер-моллиза $\frac{T_n - T_k}{T_{max}}, \%$	Потери массы, % при температурах, °С							
		100	200	300	400	500	600	700	800
ВВ	$\frac{281 - 335}{313}$	5,1	6,9	26,7	72,1	94,9	95,1	95,4	95,8
ПФ	$\frac{283 - 389}{330}$	3,4	15,6	25,8	41,2	44,9	55,1	71,3	74,6
Т-2	$\frac{237 - 304}{279}$	2,2	6,6	55,4	80,0	83,7	86,2	86,7	87,6
МТЗ	$\frac{165 - 222}{184,1}$	0	7,2	20,6	53,4	73,7	84,7	99,9	100

Для выбора параметров модифицирования исследовалась сорбция ЗГ вискозным волокном из ванн, содержащих от 10 до 40% масс. смеси Т-2 и ПФ в следующих составах: Т-2+ПФ+МТЗ в соотношении 1:1:0,1 и Т-2+ПФ+МТЗ+ФК в соотношении 1:1:0,1:0,01. Отмечено, что сорбция ЗГ особенно интенсивно протекает в течение первых 30-60 с для ванн всех исследуемых концентраций (рис.2).

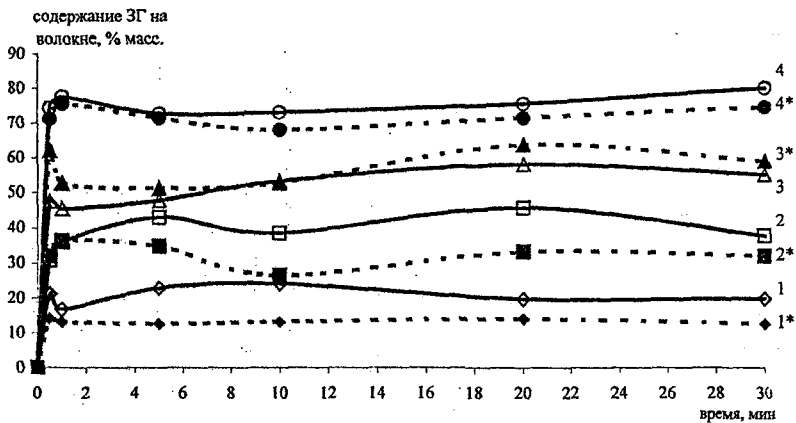


Рис. 2. Зависимость содержания ЗГ на волокне от его концентрации в ванне и времени пропитки для составов Т-2+ПФ+МТЗ и Т-2+ПФ+МТЗ+ФК (*):

1, 1* - 10%; 2, 2* - 20%; 3, 3* - 30%; 4, 4* - 40%

Количество сорбируемого ЗГ возрастает с увеличением концентрации его в ванне и привес ЗГ на волокне составляет до 80%. Достаточное для снижения горючести количество ингибиторов горения достигается при модификации из ванн с 20 и 30% содержанием замедлителей горения.

Максимальное содержание на ВВ ЗГ при модификации составом, содержащим Т-2+ПФ+МТЗ 20 и 30%-ной концентрациями, достигается через 20 минут. Для этого же состава, но содержащего дополнительно ФК, максимальное содержание ЗГ на волокне достигается за существенно меньшее время, для 20%-ной концентрации – за 60 с, а для 30% – за 30 с, что обеспечивает возможность организации непрерывного процесса на производстве.

Модифицирование вискозных волокон осуществлялось из водных ванн, содержащих 20 и 30% масс. смеси ЗГ, состоящей из Т-2, ПФ, МТЗ и ФК с различным соотношением ФК и МТЗ. Количество сорбируемых ВВ ЗГ несколько возрастает с увеличением содержания как метазина, так и фосфорной кислоты (табл.2).

Таблица 2

Зависимость содержания Т-2+ПФ+МТЗ+ФК на волокне от их соотношения и концентрации ЗГ в модифицирующей ванне

Концентрация ЗГ в ванне, %	Соотношение компонентов смеси ЗГ	Содержание ЗГ на волокне, %
20	1:1:0,1:0,01	36,2
	1:1:0,2:0,01	39,2
	1:1:0,2:0,02	44,1
30	1:1:0,1:0,01	52,54
	1:1:0,2:0,01	58,7
	1:1:0,2:0,02	60

Аналогичные исследования проведены при модифицировании свежесформованного волокна (СФВВ), снятого с потока формования после завершения стадии промывки. Определено, что содержание ЗГ в СФВВ на 20-48% больше, чем в готовом ВВ.

При выборе параметров модификации и состава ОГЗС определяли влияние стадий модификации на сорбционную способность ВВ и оценивали эффективность взаимодействия (Ξ_n) ЗГ с волокном, выраженную через отношение количества ЗГ, удержанного после промывки % масс., к количеству ЗГ, удержанному после пропитки % масс.

Следует отметить достаточно высокую устойчивость к мокрым обработкам волокон, модифицированных из ванн обеих составов – эффективность взаимодействия с ВВ составляет от 40 до 77% (табл.3). Потери при термообработке можно объяснить удалением летучих продуктов – в основном воды, как сорбированной, так и образующейся при химическом взаимодействии реакционноспособных групп волокна и ЗГ. Причем потери у волокон, модифицированных двумя составами, одинаковы и мало изменяются с увеличением времени пропитки. В общем случае потери при промывке волокна практически одинаковы для обоих составов, что говорит о том, что удаляется одно и то же количество непрореагировавших компонентов ОГЗС.

Таблица 3

Эффективность взаимодействия и изменение содержания ЗГ на волокне по стадиям модификации для ОГЗС различного состава

Концентрация ЗГ в ванне, %	Время модификации, мин	Состав смеси ЗГ					
		Т-2+ПФ+МТЗ			Т-2+ПФ+МТЗ+ФК		
		Ξ_n , %	Потери при термообработке, %	Потери общие, %	Ξ_n , %	Потери при термообработке, %	Потери общие, %
20	0,5	77,4	5,77	6,93	44,4	5,2	17,8
	1	42,3	6,29	20,68	54,7	5,2	16,4
	5	52,3	6,38	20,45	47,5	6,9	18,1
	10	51,0	6,61	18,73	30,6	6,3	19,7
	20	54,6	6,06	20,7	40,0	5,7	19,8
	30	49,1	7,65	19,08	44,0	5,9	17,8
30	0,5	49,3	7,15	22,97	51,6	8,7	30
	1	48,1	7,33	24,59	41,0	7,8	30,9
	5	46,2	7,19	25,66	48,9	8,6	26,1
	10	53,7	7,94	24,52	45,5	8,2	28,6
	20	52,2	7,64	27,69	50,4	7,9	31,6
	30	44,3	13,2	30,63	49,2	6,5	29,9

Увеличение содержания МТЗ и ФК в составе модифицирующей ванны увеличивает содержание ЗГ на волокне и эффективность его взаимодействия как для готовых вискозного волокна (ГВВ), так и для свежесформованного волокна. Одновременное увеличение содержания и МТЗ и ФК в ванне придает большую устойчивость к мокрым обработкам и увеличивает \mathcal{E}_v на 6-16% только в случае модификации ГВВ и СФВВ. Для текстильной нити эти характеристики снижаются вследствие большей степени кристалличности и степени ориентации макромолекул, затрудняющих проникновение достаточно крупных молекул олигомера МТЗ в волокно.

Устойчивость модифицированных волокон к многократным водным обработкам (стиркам) оценивалась по определению содержания ЗГ на волокне после многократных промывок. Содержание ЗГ на волокне при промывках изменяется незначительно (рис.3).

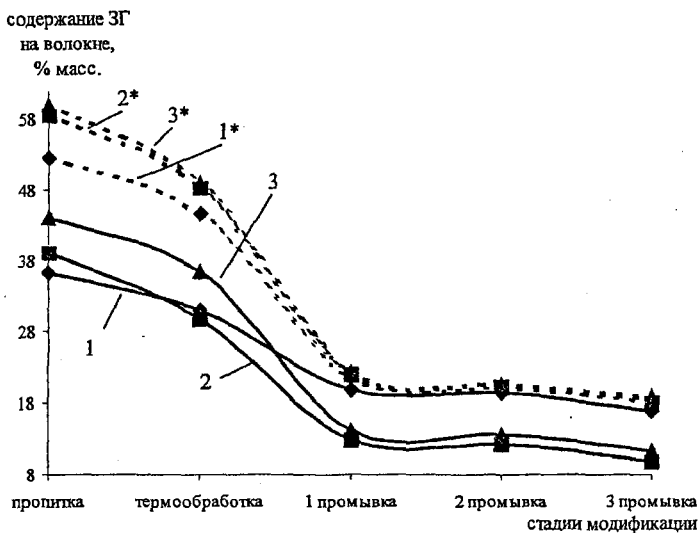


Рис.3. Зависимость содержания ЗГ на ГВВ от стадий модификации для ванн с 20% (1-3) и 30% (1*-3*) концентрациями при соотношении компонентов в составе ОГЭС 1:1:0,1:0,01 - 1,1*; 1:1:0,2:0,01 - 2,2*; 1:1:0,2:0,02 - 3,3*

При модификации из ванн с 20% и 30%-ным содержанием Т-2+ПФ+МТЗ+ФК привес ЗГ на ВВ после окончательной стадии промывки практически одинаков, что говорит об ограниченном содержании реакционноспособных групп ВВ, способных к взаимодействию с ЗГ, а также о нецелесообразности дальнейшего увеличения концентрации ЗГ в ванне.

На основании оценки эффективности взаимодействия и по результатам сорбции выбраны параметры модификации: концентрация ЗГ в ванне 20-30%, время пропитки 30-60 с, состав ОГЗС Т-2+ПФ+МТЗ+ФК с соотношением компонентов 1:1:0,1:0,01.

Пятая глава посвящена изучению влияния ЗГ на процессы пиролиза и горения огнезащитных волокон и установлению механизма действия замедлителей горения.

Пиролиз целлюлозы сопровождается двумя конкурирующими процессами – дегидратацией и деструкцией. В процессе дегидратации образуются карбонизованный остаток (КО) и вода, а в процессе деполимеризации продуктами распада являются твердый остаток, смолы (жидкие при температуре пиролиза, но отвердевающие при комнатной температуре) и летучие продукты. Основные химические процессы, при которых наблюдается наибольшие потери массы, протекают в температурном интервале до 400°C. Уже при температурах 300-400°C образуются «предструктуры», обуславливающие при повышенных температурах образование углеродного скелета.

При пиролизе ВВ, модифицированного ОГЗС состава Т-2+ПФ+МТЗ+ФК наблюдается иницирующее влияние ЗГ на пиролиз волокна, что доказывается смещением температуры начала деструкции в область меньших значений (табл.4), начинают преобладать процессы дегидратации и структурирования полимера, в этом же интервале температур происходит деструкция ЗГ. Часть этих процессов протекает с поглощением тепла, в результате чего суммарный тепловой эффект уменьшается (рис.4), что при-

водит к уменьшению обратного теплового потока на деструктурирующий полимер, а также позволит снизить температуру термостабилизации и производить перезаправку технологической линии производства углеродных волокон без значительного снижения температуры и с уменьшением количества отходов при перезаправке.

Таблица 4

Влияние замедлителей горения на пиролиз вязкого волокна

Объекты исследования	Содержание ЗГ на волокне, %	Стадии пиролиза		ΔT , °C	Потери массы, % при температурах, °C				КО, % масс. при 850°C
		$\frac{T_n - T_k}{T_{max}}$, °C	$\frac{m_n - m_k}{m_{max}}$, %		100	200	300	400	
Исходное ВВ	-	$\frac{281 - 335}{313}$	$\frac{16,7 - 56,7}{39,1}$	54	5,1	6,9	26,7	72,1	4
после пропитки	52,5	$\frac{188 - 230}{210}$	$\frac{5,3 - 15,3}{10,9}$	42	1,9	7,6	32,0	38,4	30,9
после термообработки	44,7	$\frac{192 - 231}{212}$	$\frac{4,9 - 9,3}{6,2}$	39	1,8	7,8	35,8	43,5	23,6
после промывки	21,9	$\frac{205 - 302}{281}$	$\frac{23,2 - 36}{33,6}$	52	2,5	5,2	38,5	51,9	11,6

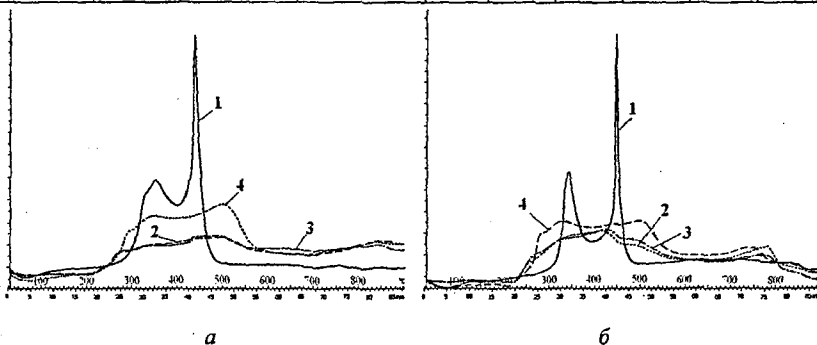


Рис. 4. Кривые ДСК готового (а) и свежеформованного (б) вязких волокон: 1- исходное ВВ, 2-4 – ВВ, модифицированное в ваннах с 30% содержанием ЗГ после стадий: 2- пропитки, 3 – термообработки, 4 – промывки

Деструкция протекает с меньшими скоростями и большим выходом КО (табл.4), в результате образуются структуры повышенной термостой-

кости (рис.5). Причем на процесс пиролиза влияют как ЗГ, вступившие в химическое взаимодействие с волокном и сохранившиеся после промывки в структуре волокна, так и химически несвязанные, удаляемые при промывке волокна. Это подтверждается близкими значениями начальных температур деструкции для различных стадий модификации (табл.4).

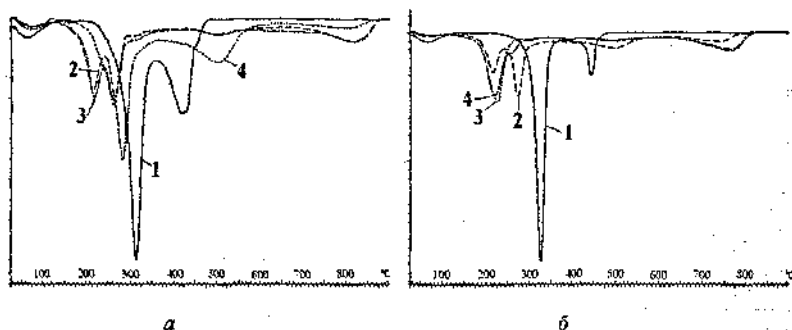


Рис. 5. Скорость потери массы готового (а) и свежеформованного (б) вискозных волокон: 1- исходное ВВ, 2-4 – ВВ, модифицированное в ваннах с 30% содержанием ЗГ после стадий: 2- пропитки, 3 – термообработки, 4 – промывки

Введение ЗГ в ВВ приводит к увеличению КО на 15-20% масс., причем массовая доля кокса возрастает пропорционально увеличению содержания ЗГ на волокне. А при температуре 850°C, близкой к температуре процесса карбонизации в производстве углеродных волокон, выход углеродных структур увеличивается в 7-8 раз для волокон, прошедших стадию модификации, что приведет к увеличению выхода углеродных волокон. И очень важно для производства углеродных волокон, что кокс немодифицированных ВВ рыхлый и рассыпающийся, а модифицированных – более прочный и жесткий. В процессе пиролиза и горения модифицированных ВВ сохраняется волокнистая структура кокса.

Влияние ЗГ проявляется и при горении модифицированных волокон, что подтверждается возрастанием КИ по сравнению с исходным ВВ (табл.5).

Таблица 5

Влияние состава модифицирующих ванн
на показатель воспламеняемости КИ

Соотноше- ние ЗГ в составе ОГЭС	Концен- трация ЗГ в ванне, %	Стадии модификации					
		пропитка		термообработка		промывка	
		содержа- ние ЗГ на волокне, % масс.	КИ, %	содержа- ние ЗГ на волокне, % масс.	КИ, %	содержа- ние ЗГ на волокне, % масс.	КИ, %
исход. ВВ	-	-	19				
1:1:0,1:0,01	20	28,8	70	24,1	70	8,9	25
	30	48,8	80	44,3	80	15,6	29
1:1:0,2:0,01	20	33,8	70	29,5	60	11,7	32
	30	52,6	95	47,9	70	19,7	32
1:1:0,2:0,02	20	34,3	70	29,2	45	13,9	28
	30	49,4	80	44,4	80	24,1	32

В шестой главе изучено взаимодействие замедлителей горения с вискозным волокном.

Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие ЗГ с вискозным волокном. Химическое взаимодействие компонентов ОГЭС с реакционноспособными ОН-группами ВВ протекает по той же схеме, что и взаимодействие индивидуальных ЗГ. В спектрах модифицированных волокон наблюдаются полосы, соответствующие группам P=O ($\sim 1260\text{см}^{-1}$), N-H ($\sim 1630\text{см}^{-1}$) группы NH_2 , NH_4^+ ($\sim 1420\text{см}^{-1}$), $-\text{C}=\text{N}-$ ($\sim 1650\text{см}^{-1}$), P-CH₃ (~ 1280 и 960см^{-1}), имеющиеся в спектрах самих ЗГ (рис.6).

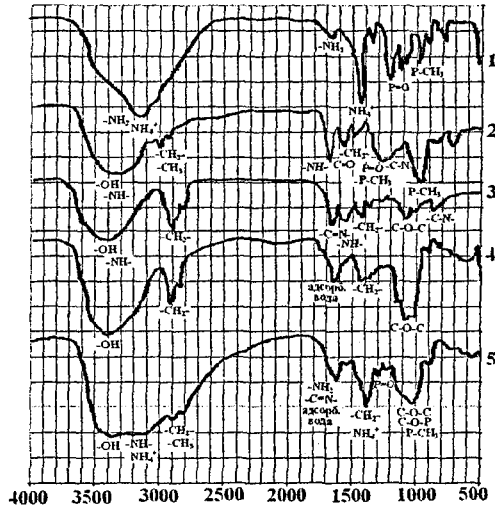


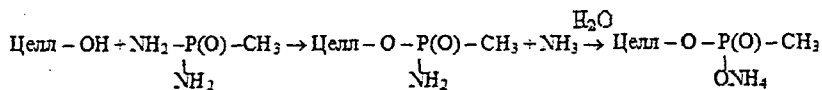
Рис. 6 – ИК-спектры ЗГ и модифицированного ВВ:
1 – ЗГ Т-2; 2 – ПФ; 3 – МТЗ; 4 – ВВ; 5 - МВВ

Уширение полосы валентных колебаний 3411 см^{-1} указывает на проявление колебаний $-\text{NH}-$ и NH_4^+ групп (диапазон частот валентных колебаний N-H $3400-3150 \text{ см}^{-1}$), а уменьшение интенсивности пика доказывает наличие химическое взаимодействие между OH -группами ВВ и метилольными группами ПФ и МТЗ. Уменьшение интенсивности пика колебаний групп C-O-C (1158 см^{-1}) и смещение максимума в область меньших волновых чисел свидетельствует о преимущественном протекании химических реакций с образованием связей P-O-C (колебания группы 1050 см^{-1}) с реакционноспособными группами Т-2 и фосфиновой кислоты, образующейся при гидролизе ПФ, а также о наличии деформационных колебаний P-CH_3 ($\sim 960 \text{ см}^{-1}$). Так как в Т-2 содержится NH_4Cl , то в спектрах МВВ на присутствие NH_4^+ (деформационные колебания 1420 см^{-1}) указывают также возрастание интенсивности пика и смещение в область с меньшими частотами полосы деформационных колебаний $-\text{CH}_2-$ ($\sim 1430 \text{ см}^{-1}$).

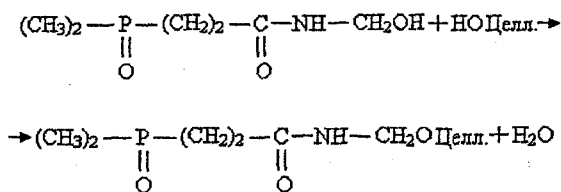
Доказано, что механизмы взаимодействия готового и свежесформованного ВВ с ЗГ аналогичны.

Взаимодействие Т-2 и ПФ с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы происходит по следующим схемам:

1) для Т-2:

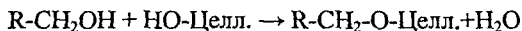


2) для ПФ



Реакционноспособными у МТЗ являются метилольные группы, спо-

способные участвовать в реакции гомополиконденсации и взаимодействовать с гидроксильными группами волокна по схеме:



В седьмой главе исследовано влияние замедлителей горения на физико-механические, физико-химические и гигиенические свойства волокон. В связи с тем, что модификация изменяет молекулярную структуру волокон, изучали влияние ЗГ на физико-механические свойства ВВ. Модифицированные волокна сохраняют прочностные свойства и способность к деформации на уровне исходного ВВ (табл.6).

Таблица 6

Изменение физико-механических свойств вискозных волокон при их модификации

Состав ОГЭС	Концентрация ЗГ в ванне, % масс.	Пропитка			Термообработка			Промывка		
		Т, текс	Р, сН/текс	ε, %	Т, текс	Р, сН/текс	ε, %	Т, текс	Р, сН/текс	ε, %
Исход.ВВ	-	16,5	14,9	19,9	-	-	-	-	-	-
Т-2 + ПФ + МТЗ 1:1:0,1	20	22,3	14,4	19,7	20,1	15,1	16,0	17,6	15,6	14,8
	30	23,7	13,1	18,2	22,0	14,1	12,9	18,2	15,2	15,7
Т-2+ПФ+ МТЗ+ФК 1:1:0,1:0,01	20	22,2	14,7	17,1	19,8	15,2	17,0	17,6	14,1	17,3
	30	24,9	13,0	16,7	22,7	13,6	15,6	17,5	17,1	14,0

Примечание: Р – относительная разрывная нагрузка, ε – относительное удлинение при разрыве.

Термообработка не изменяет прочностных свойств волокон, но уменьшается способность к деформированию, что дополнительно свидетельствует о химическом взаимодействии ЗГ с волокном и о образовании вследствие отверждения МТЗ в структуре волокна нерастворимой трехмерной сетки. После стадии промывки свойства модифицированных волокон близки к свойствам исходного волокна.

Установлено влияние ЗГ на гигиенические свойства ВВ. Положительно, что снижается способность к набуханию у волокон, что объясняется химическим взаимодействием ЗГ с волокном (табл.7). Несколько увеличивается сорбционная способность ВВ, особенно у волокон, прошедших

стадию термообработки, из-за снижения содержания влаги в самом волокне, что подтверждается данными термогравиметрии.

Таблица 7

Гигиенические свойства модифицированных ВВ

Состав ОГЗС		Концентрация ЗГ в ванне, %	Сорбция водяных паров из воздуха, %			Набухание в воде, % (масс.)		
			пропитка	термообр.	промывка	пропитка	термообр.	промывка
ВВ	Исходное	-	9,6-10			77-132		
	T-2+ПФ+МТЗ 1:1:0,1	20%	9,6	18,7	15,5	68,7	76,1	94,6
	T-2+ПФ+МТЗ+ФК 1:1:0,1:0,01		11,1	20,9	15,3	66,2	107	100
	T-2+ПФ+МТЗ 1:1:0,1	30%	13,2	16,2	11,7	66,7	85	100
	T-2+ПФ+МТЗ+ФК 1:1:0,1:0,01		8,8	10,8	14,5	68,8	73,7	88,5

Основные выводы

Разработана технология модификации готовых и свежесформованных ВВ, обеспечивающая создание огнезащищенных волокон текстильного и технического назначения с КИ до 95% об. после пропитки и до 32% после мокрых обработок.

Определены параметры модификации: модуль ванны 5, температура 20°С, продолжительность пропитки 30 с, содержание ЗГ в модифицирующей ванне – 30% масс., обеспечивающие максимальное содержание ингибиторов горения на ВВ.

Выбраны состав и соотношение компонентов модифицирующей ванны: смесь Т-2, ПФ, МТЗ и ФК в соотношении 1:1:0,2:0,01.

Определено влияние ЗГ на процессы пиролиза и горения модифицированных ВВ. При этом доказано, что ЗГ инициируют процессы дегидратации и структурирования волокна, что подтверждается снижением температуры начала окисления и скорости деструкции, уменьшением величины экзотермических пиков, повышением выхода КО и КИ. Доказана эффек-

тивность использования модифицированного ВВ в производстве УВ. При этом увеличится выход УВ, сократятся потери при перезаправке, снизятся энергозатраты за счет снижения температуры первой стадии процесса – термостабилизации.

Установлено наличие химического взаимодействия между ОН-группами волокна и реакционноспособными группами ЗГ.

Доказано сохранение деформационно-прочностных и гигиенических свойств модифицированных ВВ.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

В изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

1. Беляева О.А. Влияние состава огнезамедлительных систем на свойства вискозных волокон / О.А. Беляева, Е.В.Бычкова, Л.Г. Панова // Хим. волокна.-2008.- №6.-С.19-21.

В других изданиях

2. Беляева О.А. Выбор параметров модификации вискозных волокон при применении гибридных модифицирующих систем / О.А. Беляева, Е.В.Бычкова, И.Н.Синицына, Л.Г. Панова // Композиты XXI века: доклады международного симпозиума по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям. –Энгельс, 2005.-С.83-87.

3. Беляева О.А. Влияние замедлителей горения на свойства вискозных волокон / О.А. Беляева, И.Н.Синицына, Л.Г. Панова // Современные информационные технологии строительной, машиностроительной, химической и энергетической промышленности: межвузовский сборник научных трудов.-Саратов, 2006.- С.203-206.

4. Беляева О.А. Эффективность взаимодействия замедлителей горения с вискозными и полиакрилонитрильными волокнами / О.А. Беляева, Н.А. Щербина, Л.Г. Панова // Математическое моделирование, оптимизация технических, экономических и социальных систем: межвузовский сборник научных трудов. - Саратов: СГТУ, 2007.- С.375-377.

8

5. Беляева О.А. Перспективность модификации ПАН и вискозного волокна многокомпонентными гибридными системами / О.А. Беляева, Н.А. Щербина, Л.Г. Панова // Системы автоматического проектирования и автоматизации производства: сборник научных трудов. Балаково, 2009.- С.118-122.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность к.т.н., доценту кафедры «Химическая технология» Энгельсского технологического института СГТУ Бычковой Елене Владимировне за участие в исследованиях и помощь в работе над диссертацией.

Подписано в печать 05.02.10

Формат 60×84 1/16

Бум.офсет.

Усл.печ.л. 1,0

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 26

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в Издательстве СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77