

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23479**

(13) **С1**

(46) **2021.08.30**

(51) МПК

D 06M 11/55 (2006.01)

D 06M 13/188 (2006.01)

C 09K 21/14 (2006.01)

(54)

СПОСОБ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИАМИДНЫХ НИТЕЙ И ВОЛОКОН ДЛЯ АДСОРБЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ЗАМЕДЛИТЕЛЯ ГОРЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20200080

(22) 2020.03.11

(71) Заявитель: Государственное учреждение образования "Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь" (ВУ)

(72) Авторы: Рева Ольга Владимировна; Криваль Денис Викторович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное учреждение образования "Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь" (ВУ)

(56) РЕВА О.В. и др. Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь, 2015, № 1, с.68-74.

RU 2418898 С1, 2011.

RU 95114529 А1, 1997.

RU 2614957 С2, 2017.

RU 2435622 С1, 2011.

US 6042639 А, 2000.

(57)

Способ активации поверхности полиамидных нитей и волокон для адсорбции неорганического замедлителя горения, при котором перед огнезащитной обработкой полиамидные нити и волокна погружают в раствор, содержащий CH_3COOH , H_2SO и H_2O при их массовом соотношении 1:1:8, при температуре 20-25 °С на 3-5 мин и затем промывают проточной водой.

Изобретение относится к области огнезащитной отделки полиамидных нитей, волокон и тканей и может найти применение при изготовлении огнестойких материалов для мебели, одежды, ковровых изделий, кордовых нитей, канатов, строповых лент, волокон для технических изделий.

Финишная огнезащитная обработка готовых волокон и материалов из них (текстильных полотен, нитей, плетеных лент и канатов) пропиткой растворами антипиренов с пленкообразующими агентами является наиболее технически простым и экономичным методом. В большинстве случаев требуется термическая фиксация замедлителя горения на поверхности волокна, а применяемые для полиамидных материалов антипирены (азот- и фосфорсодержащие органические производные) при термоллизе выделяют токсичные соединения.

Полиамидные нити и волокна характеризуются высокой химической стойкостью и очень малой шероховатостью поверхности, поэтому применение для поверхностной огнезащитной обработки водных растворов нетоксичных неорганических соединений не

позволяет получать длительный водостойкий огнестойкий эффект. Соответственно, поиск способа модификации поверхности волокон и нитей из полиамида, позволяющий закреплять на них неорганический антипирен с хорошей адгезией к основе, весьма актуален.

Возможным решением проблемы прочного закрепления замедлителей горения может быть создание или активирование на поверхности полимера функциональных групп, способных к ионному обмену с компонентами целевых технологических растворов и хемосорбции модифицирующих частиц [1-4]. Методы предварительной обработки полимерных материалов травильными активирующими растворами, обеспечивающими формирование на их поверхности функциональных групп типа -COOH, -CNH, -CO- и др., достаточно хорошо изучены применительно к процессам химической металлизации ряда полимеров [1-4]. Однако вопрос эффективности этих групп при дальнейшей обработке полимерной подложки композициями антипиренов остается открытым. Кроме того, при поверхностных обработках новых модификаций известных полимеров отработанные методы их активации часто оказываются неэффективными.

Наиболее близкие по технологической схеме методики огнезащитной обработки синтетических волокон, нитей или тканей описаны в патентах и статьях [5-10], однако приведенные технологии являются либо энергоемкими (прививать замедлитель горения необходимо длительное время при высокой температуре), либо отличаются сложной рецептурой с применением органических антипиренов, растворителей и токсичных веществ. В случае неорганических замедлителей горения проведенные обработки либо не позволяют придать обработанным волокнам и текстильным изделиям полноценную водостойкую огнезащиту, либо сопровождаются нанесением закрепляющего полимерного слоя, содержащего галогенпроизводные [8].

Патентуемый способ технически прост, не задействует небезопасных органических ингибиторов горения и растворителей, не нуждается в длительных высокоэнергетических стадиях обработки и обеспечивает полиамидным волокнам и нитям устойчивую огнезащиту. В данном способе реализована химическая активация поверхности полиамидных нитей и волокон, позволяющая закрепить неорганический замедлитель горения на модифицированном полиамидном материале.

Задачей изобретения является химическая активация поверхности полиамидных нитей и волокон, обеспечивающая при последующих пропиточных обработках адсорбцию неорганического антипирена (в виде нестехиометрических аммонийных металлофосфатов) на данной поверхности.

Поставленная задача достигается тем, что перед огнезащитной обработкой полиамидные нити и волокна погружают в раствор, содержащий CH_3COOH , H_2SO_4 и H_2O при их массовом соотношении 1:1:8, при температуре 20-25 °С на 3-5 мин и затем промывают проточной водой.

Далее активированное волокно помещают в композицию неорганического аммонийно-металлофосфатного замедлителя горения общего состава $\text{P}_2\text{O}_5:\text{NH}_3:\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SnO} = 28,4:7,5:0,72:0,15:2,39:3,5$ на 18-20 мин при комнатной температуре, после чего волокно отжимают, сушат 30 мин при 120 °С и фиксируют адсорбированный замедлитель горения при 200 °С в течение 2 мин.

В результате такой обработки полиамидных нитей и волокон достигается устойчивый к водным обработкам огнезащитный эффект. Огнезащищенные образцы полиамидных волокон подвергали стирке согласно требованиям СТБ 11.03.02-2010 [11] и снова высушивали до постоянной массы. Эффективность огнезащитной обработки полиамидных нитей и волокон оценивали определением времени их самостоятельного горения после поджигания в пламени газовой горелки в течение 5-15 с, фиксируя время самостоятельного горения образца, а также наличие или отсутствие горящих капель полимера в соответствии с [11]. Результаты исследования свидетельствуют, что в случае активации поверхности полиамидных нитей и волокон в растворе указанного состава происходит адсорбция фос-

фор- и азотсодержащих неорганических огнезащитных композиций на поверхности полиамидного волокна.

Необходимость соблюдения состава активирующего раствора и условий стадии активации перед огнезащитной обработкой доказывается следующими примерами.

Пример 1. Стандартная технологическая схема.

1. Подготовка. Полиамидное волокно или нити связывают в пучки размером 1×10 см и взвешивают. На каждый опыт необходимо не менее трех образцов.

2. Пропитка антипиреном. Волокно погружают в емкость с композицией неорганического замедлителя горения в виде мелкодисперсной водной суспензии и выдерживают 18-20 мин. Затем пучки волокон механически отжимают (степень отжима около 95 %).

3. Сушка и термофиксация. Сушку проводят в сушильном шкафу с температурой $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ до полного высыхания волокна (~15 мин). Далее пучки волокон (нитей) не допуская охлаждения, сразу перемещают в шкаф для термофиксации, где выдерживаются 2 мин при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем образцы охлаждают в потоке воздуха до комнатной температуры.

4. Стирка. Огнезащищенное волокно подвергают стирке в течение 30 мин при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в растворе моющего средства (концентрация 5 г/л) согласно требованиям СТБ 11.03.02 - 2010 [11]. Затем материал прополаскивают в течение 15 мин сначала в теплой, потом в холодной воде. После этого образцы отжимают и сушат в сушильном шкафу или на воздухе до постоянной массы и взвешивают.

5. Огневые испытания. Проводятся в соответствии с требованиями СТБ 11.03.02 - 2010 [11].

Пример 2. Отличающийся введением стадии активации.

1. Подготовка материала. Осуществляется согласно примеру 1.

2. Активация. Связанные в пучки полиамидные волокна или нити погружают на 5 мин в раствор $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ с массовым соотношением 1:1:8 при температуре $20\text{-}25\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего промывают проточной водой и механически отжимают.

3. Пропитка антипиреном. Согласно примеру 1.

4. Сушка и термофиксация. Согласно примеру 1.

5. Стирка. Согласно примеру 1.

6. Огневые испытания. Согласно примеру 1.

Пример 3. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ с массовым соотношением 1:1:8.

Пример 4. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ с массовым соотношением 1:1:8.

Пример 5. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ с массовым соотношением 1:1:8.

Пример 6. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ с массовым соотношением 1:1:8.

Пример 7. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ с массовым соотношением 1:1:8.

Пример 8. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется 10 %-ный водный раствор Na_2CO_3 .

Пример 9. Отличающийся составом раствора активатора.

ВУ 23479 С1 2021.08.30

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется 30 %-ный водный раствор формалина.

Пример 10. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется 25 %-ный водный раствор аммиака.

Пример 11. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется водный раствор фенола C_6H_5OH с концентрацией 20 г/дм³.

Пример 12. Отличающийся составом раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется водный 10 %-ный раствор КОН.

Результаты гравиметрических исследований показали, что максимальное количество неорганического металлофосфатного антипирена закрепляется на поверхности полиамидных нитей и волокон при использовании раствора активации $CH_3COOH:H_2SO_4:H_2O$ с массовым соотношением 1:1:8, как описано в примере 5. Для этого же образца характерна и наивысшая огнестойкость.

В связи с этим обработка оптимальных условий стадии активации проводилась с раствором $CH_3COOH:H_2SO_4:H_2O$ с массовым соотношением 1:1:8, как описано в дальнейших примерах.

Пример 13. Отличающийся температурой раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $CH_3COOH:H_2SO_4:H_2O$ с массовым соотношением 1:1:8 при температуре 35 °С.

Пример 14. Отличающийся температурой раствора активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $CH_3COOH:H_2SO_4:H_2O$ с массовым соотношением 1:1:8 при температуре 50 °С.

Пример 15. Отличающийся временем обработки в растворе активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется раствор $CH_3COOH:H_2SO_4:H_2O$ с массовым соотношением 1:1:8 при температуре 20-25 °С в течение 2 мин.

Пример 16. Отличающийся временем обработки в растворе активатора.

Порядок обработки осуществляется согласно примеру 2. Для активации волокна используется кислотный раствор $CH_3COOH:H_2SO_4:H_2O$ с массовым соотношением 1:1:8 при температуре 20-25 °С в течение 8 мин.

Результаты гравиметрических и огневых испытаний обработанных различными способами полиамидных волокон приведены в таблице.

Количество закрепленного на полиамидном волокне металлофосфатного огнезащитного состава и результаты огневых испытаний

| Пример № | Количество антипирена, сохранившееся после стирки волокна Δm , % | Время самостоятельного горения образца, с | Образование капель, с | Соответствие требованиям ГОСТ |
|------------------------|--|---|-----------------------|-------------------------------|
| Необработанный образец | - | 14 (полное сгорание) | + | - |
| 1 | 2,46 | 12,5 | + | - |
| 2 | 4,93 | 11 | + | - |
| 3 | 6,47 | 11 | + | - |
| 4 | 4,65 | 10 | + | - |
| 5 | 33,97 | 2 | - | + |
| 6 | 15,83 | 6 | - | - |

Продолжение таблицы

| Пример № | Количество антипирена, сохранившееся после стирки волокна Дш, % | Время самостоятельного горения образца, с | Образование капель, с | Соответствие требованиям ГОСТ |
|----------|---|---|-----------------------|-------------------------------|
| 7 | 14,62 | 7 | - | - |
| 8 | 9,91 | 9 | + | - |
| 9 | 1,17 | 13 | + | - |
| 10 | 1,36 | 12,5 | + | - |
| 11 | 1,75 | 12 | + | - |
| 12 | 0,45 | 14 | + | - |
| 13 | 1,57 | 12 | + | - |
| 14 | 0,84 | 14 | + | - |
| 15 | 28,14 | 4 | - | + |
| 16 | 2,53 | 12 | + | - |

Сопоставление результатов огневых испытаний полиамидных нитей и волокон, активированных различными способами перед нанесением неорганического антипирена, позволяет утверждать, что только использование раствора активации оптимального состава и соблюдение временных и температурных интервалов стадии активации приводит к успешному приданию водостойких огнезащитных свойств полиамидному материалу, что доказано многократными экспериментами.

Установлено, что наилучшие результирующие показатели, которые позволяют классифицировать обработанные полиамидные нити и волокна как "трудновоспламеняемые", обеспечиваются в случае активации полиамидных нитей и волокон в растворе, содержащем $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ при их массовом соотношении 1:1:8 при температуре 20-25 °C в течение 3-5 мин, как это описано в примерах 5 и 15.

Источники информации:

1. Ed. by G.O., Mallory, J.B. Hajdu. Electroless Plating: Fundamentals & Applications. American Electroplaters and Surface Finishers Society. Orlando F 1, 1990, p 273.
2. Vorobyova T.N. Surface pretreatment of glass fiber-reinforced liquid crystalline polymer composites by excimer laser for adhesive bonding . J. Adhes. and Sci. Technol, 1997, v. 11, No. 2, p. 167-182.
3. Химия привитых поверхностных соединений / Под. ред. Г.В. Лисичкина. Москва: Физматлит, 2003, с 589.
4. Алесковский В.Б. Химико-информационный синтез. С.Петербург: Изд. С.Петербургского ун-та, 1998, с 71.
5. RU 2 418898 C1, 2011.
6. RU 95114529, 1997.
7. RU 2614957 C2, 2017.
8. RU 2226577, 2004.
9. Морыганов А.П., Коломейцева Э.А., Кокшаров С.А. Ресурсосберегающие технологии полифункциональной отделки технического текстиля. Нефть. Газ. Промышленность, 2004, № 2 (7), с. 40-45.
10. Кречет, О. К. Полипропиленовые ковровые покрытия пониженной пожарной опасности. Безопасность жизнедеятельности, 2004, № 11, с. 35-38.
11. СТБ 11.03.02-2010. Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний.