

## ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИДОВ ГРУПП IA И IIA В ПОДАВЛЕНИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ

С. М. Мосташари, Й. К. Ниа, Х. Ф. Моафи

Университет Гилана, Рашт, Иран, smmostashari@yahoo.com

Изучено влияние гидроксидов групп IA и IIA на воспламеняемость хлопчатобумажной ткани. Показано, что оптимальное содержание гидроксидов щелочных металлов, необходимое для предотвращения воспламенения ткани, уменьшается с увеличением их молекулярной массы, в то время как для гидроксидов щелочно-земельных металлов наблюдается обратная тенденция. На основе данных термического анализа и с должным учетом существующих теорий подавления воспламенения предложено объяснение полученных результатов.

Ключевые слова: гидроксиды групп IA и IIA, подавление воспламенения, термический анализ.

### ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения стандартов пожарной безопасности легко воспламеняемые материалы (пластмасса, дерево, бумага, ткань и др.) модифицируются введением в их состав или нанесением на их поверхность специальных веществ, способных замедлять или полностью подавлять их воспламенение под действием открытого пламени [1, 2]. Такие вещества воздействуют на различные стадии процесса горения, такие как нагрев, разложение, воспламенение или распространение пламени. Статистические данные [2] подтверждают, что использование данных веществ при производстве электроники, мебели, конструкционных материалов и тканей позволяет избежать многочисленных жертв при пожарах. Для оптимизации типа и содержания таких добавок для данного горючего материала необходимы систематические исследования физико-химических факторов, определяющих их эффективность в подавлении воспламенения.

Целью данной работы является изучение влияния некоторых гидроксидов групп IA и IIA на подавление воспламенения хлопчатобумажной ткани и выяснение факторов, определяющих их относительную эффективность.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Все образцы для исследования были приготовлены из чистой необработанной хлопчатобумажной ткани (плотность  $180 \text{ г/м}^2$ ), предварительно постиранной и высушенной. Образцы были вырезаны вдоль направления утка в виде полосок длиной 22 и шириной 8 см, промыты горячей дистиллированной водой, просушены в горизонтальном состоянии в термощкафу в течение 30 мин при температуре  $T = 110^\circ\text{C}$ , охлаждены в эксикаторе и взвешены на аналитических весах.

Полоски каждой партии, состоящей из пяти образцов, погружали в раствор гидроксидов, отжимали между валами, просушивали при  $T = 110^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, охлаждали в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах. При необходимости процедура нанесения гидроксидов повторялась несколько раз (таблица).

Для исходной ткани и образцов с оптимальным содержанием гидроксидов, необходимым для подавления воспламенения, был проведен термический анализ на воздухе с использованием прибора TGA V5.1A DUPONT 2000 при скорости нагрева  $10^\circ\text{C/мин}$  начиная от комнатной температуры до  $600^\circ\text{C}$ .

Для оценки воспламеняемости образцов использовалась методика «вертикального теста» DOC FF 3-71, описанная в деталях в [3–5]. Для полностью сгоревших образцов скорость горения оценивалась путем деления их длины [см] на время горения [с].

S. M. Mostashari, Y. K. Nia, H. F. Moafi.  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Gilan University, P. O. Box 1914, Rasht, Iran.

Таблица  
Влияние природы и содержания нанесенного гидроксида на воспламеняемость хлопчатобумажной ткани

№ п/п*	Молярность пропиточного раствора	Массовое содержание добавки, %	Время горения, с	Состояние ткани**	Длина обугленной части, см	Скорость горения, см/с
1	Необработанная ткань	—	31	+	—	0.70
2	0.075 М LiOH	1.60	19	+	—	1.15
3	0.080 М LiOH	2.38	—	—	0.30	—
4	0.075 М NaOH	1.10	24	+	—	0.91
5	0.085 М NaOH	1.30	—	—	0.20	—
6	0.020 М KOH	0.40	27.2	+	—	0.80
7	0.025 М KOH	0.80	—	—	0.30	—
8	0.650 М Mg(OH) <sub>2</sub>	5.81	29.6	+	—	0.74
9	0.70 М Mg(OH) <sub>2</sub>	6.78	—	—	0.20	—
10	3.80 М Ca(OH) <sub>2</sub>	29.06	25	+	—	0.88
11	3.85 М Ca(OH) <sub>2</sub>	29.84	—	—	—	—
12	4 М Sr(OH) <sub>2</sub>	32.94	10.80	+	—	2.03
13	4.5 М Sr(OH) <sub>2</sub>	36.25	10.00	±	17.5	1.75
14	5 М Sr(OH) <sub>2</sub>	37.80	—	—	—	—

Примечание.\* Среднее из 5 тестов для каждой серии. \*\* «+» — полностью сгоревшая ткань, «-» — не воспламеняется, «±» — частично сгоревшая.

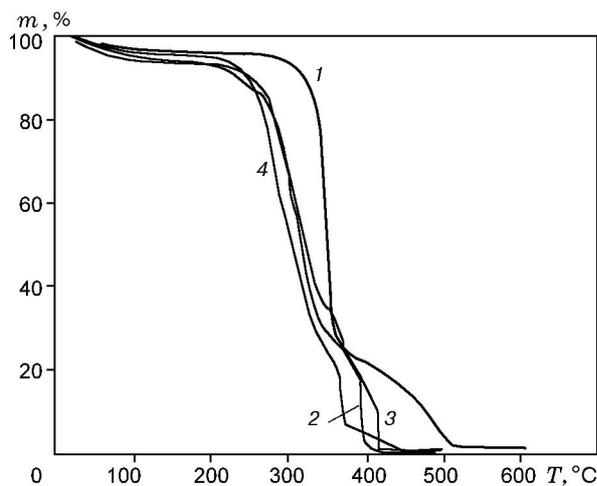


Рис. 1. Кривые ТГА для исходной (1) хлопчатобумажной ткани и обработанной гидроксидами группы IA (2–4) при оптимальном содержании добавок, необходимом для обеспечения устойчивости к воспламенению:

1 — необработанная ткань, 2 — обработанная LiOH, 3 — обработанная NaOH, 4 — обработанная KOH

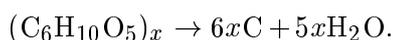
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты, приведенные в таблице, показывают, что недостаточное количество гидроксидов снижает время сгорания образцов и, следовательно, увеличивает скорость горения, что согласуется с общей тенденцией, отмеченной в работе [6]. Это объясняется каталитическим действием таких добавок, способствующих окислению остаточного углерода. Действительно, данные термического анализа (кривые ТГА, рис. 1) показывают, что образцы с добавками гидроксидов группы IA полностью сгорают при  $T \leq 440^\circ\text{C}$ , в то время как полное сгорание необработанного образца требует более высоких температур. Следовательно, при умеренных температурах нанесенные гидроксиды действительно катализируют окисление углеродистых остатков, вероятно, за счет активации молекулярного кислорода. По всей видимости, данные результаты коррелируют с положительным влиянием щелочных катионов на окисление сажи в дизельных фильтрах [7]. Таким образом, подавление

воспламенения ткани при нанесении достаточного количества таких гидроксидов (см. таблицу) может быть объяснено не подавлением окисления целлюлозы, а отводом тепла от поверхности ткани со скоростью, сопоставимой со скоростью его подвода от внешнего пламени [8, 9]. Среди факторов, влияющих на такой теплоотвод, необходимо в первую очередь рассмотреть процессы поглощения тепла, связанные с диссоциацией гидроксидов.

Гидроксид лития является кристаллическим веществом, которое плавится при  $T = 445$  °С. После плавления при  $T > 780$  °С он начинает испаряться, частично теряя воду с образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  [10]. Так, при  $T = 820 \div 870$  °С до 90 % молекул в газовой фазе состоят из димеров  $(\text{LiOH})_2$ . Под действием пламени с высоким содержанием воды такая диссоциация гидроксида с образованием оксида лития невозможна, следовательно, в случае обработанной гидроксидом лития ткани этот процесс явно не будет происходить. Кроме того, температура испарения гидроксида лития выше температуры воспламенения ткани (350 °С) [11]. Гидроксиды натрия и калия более стабильны и не разлагаются/испаряются в области температур воспламенения [10]. Таким образом, в случае обработки ткани гидроксидом лития поглощение тепла при нагреве ткани пламенем может быть связано с эндотермическими процессами плавления и испарения, в то время как эти процессы намного слабее выражены для  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ . Поскольку для гидроксида лития эффективность в подавлении воспламенения ткани наименьшая среди изученных гидроксидов группы IA, рассмотренный фактор явно не является определяющим.

С другой стороны, в соответствии с химической теорией подавления воспламенения материалов, предложенной в [12], при термическом воздействии на полимеры действие некоторых замедлителей горения и/или тления объясняется прототированием образования твердого углеродного остатка — кокса, а не горючих газообразных продуктов пиролиза. В идеальном случае весь углерод, присутствующий в целлюлозе, может быть сохранен в твердой фазе кокса, получаемого в процессе термического разложения путем дегидратации, а добавки-пламегасители могут катализировать этот процесс:



Как следует из рис. 1, для необработанной целлюлозы пиролиз в основном протекает в области температур  $300 \div 370$  °С, где наблюдается значительное и быстрое изменение массы. В диапазоне  $T = 370 \div 500$  °С изменение массы, очевидно, связано с окислением углеродного остатка. Для ткани, обработанной гидроксидами группы IA, потеря массы происходит при более низких температурах ( $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ ) и потери растут в направлении от Li к K. По всей видимости, эта тенденция определяется основностью щелочного катиона, увеличивающейся с атомной массой. Действительно, катализ дегидратации углеводов неорганическими основаниями — хорошо известное явление. Количество воды, удаленной из образцов в интервале температур до 350 °С, коррелирует со способностью нанесенных гидроксидов подавлять воспламенение. Таким образом, для данных гидроксидов их эффект может быть связан с катализом реакции дегидратации целлюлозы, приводящей к поглощению тепла, образованию паров воды, разбавляющих горючие газы, а также к образованию достаточно плотного кокса, менее склонного к воспламенению. Необходимо отметить, что полная дегидратация целлюлозы на воздухе может привести к потере около 60 % от массы исходной навески при  $T = 350$  °С [13], в то время как для обработанных образцов потеря массы при  $T < 350$  °С превышает это значение. Поскольку все образцы с нанесенными гидроксидами выдерживались на воздухе перед термическим анализом, часть потери массы может быть связана с удалением адсорбированной воды и, вероятно,  $\text{CO}_2$ , захваченных нанесенными гидроксидами. Выделение дополнительного количества этих газов также может способствовать снижению температуры пламени и его разбавлению, обеспечивая, таким образом, подавление воспламенения.

Для нанесенных гидроксидов щелочно-земельных металлов тенденция в подавлении воспламенения не коррелирует с их основностью, также возрастающей с молекулярной массой. Как следует из сопоставления рис. 1 и 2, эти основания существенно менее эффективны в катализе дегидратации целлюлозы в сравнении с гидроксидами группы IA. Таким образом, их эффективность в подавлении воспламенения ткани определяется, по всей видимости, другими факторами, в первую очередь относительной легкостью разложения данных гидрок-

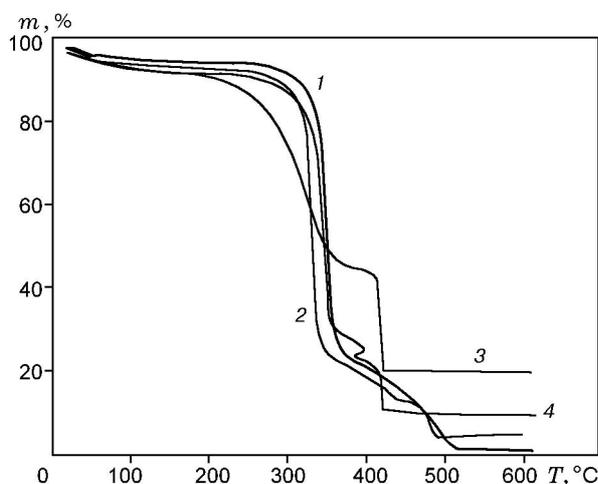
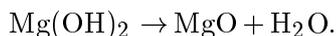


Рис. 2. Кривые ТГА для исходной (1) и обработанной гидроксидами группы ПА (2–4) хлопчатобумажной ткани при оптимальном содержании добавок, необходимом для обеспечения устойчивости к воспламенению:

1 — необработанная ткань, 2 — обработанная  $Mg(OH)_2$ , 3 — обработанная  $Ca(OH)_2$ , 4 — обработанная  $Sr(OH)_2$

сидов. Так, гидроксид магния разлагается при  $T = 330 \div 350 \text{ }^\circ\text{C}$  [14] на оксид магния и пары воды с поглощением 200 кДж/моль:



Эта эндотермическая реакция охлаждает субстрат, нагреваемый пламенем. Более того, выделяемая вода может действовать как инертный газ, который охлаждает, модифицирует и разбавляет горючие летучие газы, генерируемые при сжигании [8]. Температура разложения  $Ca(OH)_2$  ( $\approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) выше, чем у гидроксида магния, еще более высокая температура разложения у безводного гидроксида стронция ( $\approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$  [15]). Таким образом, по всей видимости, для данных оснований их эффективность в подавлении воспламенения ткани определяется их эндотермической диссоциацией, приводящей к выделению воды и образованию пылеобразных оксидов. Последние соединения также могут участвовать в подавлении воспламенения [8, 9].

В заключение следует отметить, что вследствие разрушения тканей под воздействием щелочей, а также их раздражающего воздействия на кожу исследованные гидроксиды, конечно, не могут быть применены для обработки одежды. Тем не менее, использование хлопка как типичной полимерной углевод-

ной основы позволило провести быструю оценку способности таких добавок к подавлению воспламенения. Полученные результаты могут представлять интерес для применения таких добавок в изоляторах, полимерах и пластмассах промышленного назначения для обеспечения необходимой пожаробезопасности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидроксиды группы IA не разлагаются с образованием оксидов в зоне сгорания хлопчатобумажной ткани. Их эффективность в подавлении воспламенения может быть объяснена основным катализом дегидратации целлюлозы, что приводит к выделению воды и обугливаю ткани, предотвращающих воспламенение.

Эффективность гидроксидов группы ПА изменяется в ряду  $Mg(OH)_2 > Ca(OH)_2 > Sr(OH)_2$  в зависимости от стабильности этих гидроксидов относительно их распада на оксиды и воду. Таким образом, действие этих гидроксидов на подавление воспламенения ткани определяется их способностью генерировать пары воды при диссоциации, а также влиянием образующихся пылеобразных оксидов.

Авторы признательны Университету Гилана за финансовую поддержку этого исследовательского проекта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Alaei M., Arias P., Sjodin A., Bergman A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release // *Environ. Intern.* 2003. V. 29. P. 83–89.
2. An Introduction to Brominated Flame Retardants // *Bromine Sci. Environ. Forum.* 2000. P. 3. // [Www.ebfrip.org/download/weeeqa.pdf](http://www.ebfrip.org/download/weeeqa.pdf).
3. U. S. Department of Commerce Standard for Flammability of Children's Sleepware (DOC.FF 3-71) // *Federal Register.* 1971. V. 36, N 146, July 19.
4. Мосташари С. М., Заньянчи М. А., Багхи О. Особенности горения хлопчатобумажной ткани, пропитанной гидроксикарбонатом цинка в качестве замедлителя пламени // *Физика горения и взрыва.* 2005. Т. 41, № 4. С. 73–77.
5. Farhan F. M., Mostashari S. M., Moghadam G. G. Effect of deposited magnesium hydroxide or magnesium carbonate on the flame-retardancy imparted to cotton fabric // *Intern. J. Chem.* 1991. V. 2, N 4. P. 163–166.

6. **Reeves W. A., Hammons M. A.** Horizontal burning rates of fabrics with low add-ons of fire retardant // *Text. Res. J.* 1980. V. 50. P. 245–249.
7. **Jelles S. J., van Setten B. A. A. L., Makkee M., Moulijn J. A.** Molten salts as promising catalysts for oxidation of diesel soot: importance of experimental conditions in testing procedures // *Appl. Catal. B.* 1999. V. 21. P. 35–49.
8. **Jolles Z. E., Jolles G. I.** Some notes on flame-retardant mechanism in polymers // *Plastics and Polymers.* 1972. V. 40. P. 319.
9. **Mostashari S. M.** The production of flame-retarded acetate rayon: M. Phil. Thesis. Univ. of Leeds, 1978. P. 11–12.
10. **De A. K.** A Textbook of Inorganic Chemistry. New Delhi: Wiley Eastern Ltd, 1983. P. 212, 221, 230, 252, 258, 264.
11. **Price D., Horrocks A. R., Tunc M.** Textile flammability // *Chem. in Britain.* 1987. V. 23. P. 235–240.
12. **Little R. W.** Flame proofing textile fabrics // American Chemical Society Monograph Series. New York: Reinhold Publ. Corporation, 1947. N 104.
13. **Zhu P., Sui S., Wang B., et al.** A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY—GC—MS // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2004. V. 71. P. 647–649.
14. **Troitzsch H.** Overview of flame retardants // *Chimica Oggi, Chemistry Today.* 1998. V. 16. P. 5, 15, 16.
15. **Gmelin** Handbuch der Anorg. Chemie, 8 Aufl. Berlin: Verlag Chemie, G. M. B. H., 1932.

*Поступила в редакцию 21/VI 2005 г.,  
в окончательном варианте — 10/X 2006 г.*

---