

УДК 677.494.675

О. В. РЕВА¹, В. В. БОГДАНОВА²,
З. В. ШУКЕЛО²

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИВИВКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ К ПОЛИЭФИРНЫМ МАТРИЦАМ

¹Государственное учреждение образования
«Командно-инженерный институт» МЧС РБ, Минск, Беларусь
²НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Предложен метод химической прививки аммонийных металлофосфатов, выполняющих огнезащитные функции, к поверхности лавсановых волокон, основанный на нанесении адгезионных подслоев из хемосорбированных наночастиц соединений $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Sn}_x\text{OH}_y\text{Cl}_z$. Методом РФЭС показано, что атомы кремния или олова в этих слоях связаны через кислородные мостики с функциональными группами на поверхности лавсана, и выявлен факт химического взаимодействия азот- и фосфорсодержащих соединений, входящих в состав огнезащитной композиции, с наночастицами адгезионного подслоя.

The method of chemical attachment of ammonium-metal phosphates which fulfil functions of the flame retardants to the polyethyleneterephthalate fibers has been proposed, based on deposition of the adhesive underlayers composed from chemisorbed nanoparticles of $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Sn}_x\text{OH}_y\text{Cl}_z$ compounds. The results of XPS investigation have shown that silicon or tin atoms in these layers are connected with functional groups on the polyethyleneterephthalate surface by means of oxygen bridges. The fact of chemical interaction between nitrogen and phosphorous compounds of the flame retardant composition and nanoparticles in the adhesive underlayer has been established.

Ключевые слова: лавсан, адгезионный подслоя, огнезащитная композиция, оксо- и гидроксо соединения кремния и олова.

Key words: polyethyleneterephthalate, adhesive underlayer, fireproof composition, silicon and tin oxy- and hydroxy compounds.

Полиэфирные ткани, волокна, утеплители, пеноматериалы все шире используются для изготовления одежды, мебели, отделочных элементов интерьеров. Одним из серьезных недостатков этих материалов, в том числе лавсана, является их горючесть. Пропитка или спрейная обработка тканей и волокон растворами и суспензиями антипиренов с добавками пленкообразователей, поверхностно-активных веществ является классическим методом придания огнестойкости [1]. Введение огнезащитных композиций на стадии синтеза или формовки волокна часто, наоборот, ухудшает его физико-механические свойства.

Водостойкая огнезащитная обработка полиэфирных материалов и волокон нового поколения осложняется тем, что они не только химически инертны, но и имеют очень гладкую беспористую микроструктуру поверхности; закрепление на ней ингибитора горения практически не реализуется. Решением проблемы может быть создание на поверхности полимера либо функциональных групп, способных к ионному обмену с компонентами растворов и хемосорбции коллоидных частиц, либо привитых интермедиативных слоев по методу химической микросборки [2–7], обеспечивающих химическое взаимодействие полимер-ингибитор горения.

Методы химического травления полимерных материалов различными растворами (хромовая смесь с добавкой фосфорной кислоты, растворы NaOH с добавками спиртов, этилендиамина и других азотсодержащих соединений), обеспечивающие формирование на их поверхности функциональных групп типа $-\text{COOH}$, $-\text{CNH}$, $-\text{CO}-$ и др., достаточно хорошо изучены применительно к процессам химической металлизации ряда диэлектриков (полиимид, АБС, лавсан) [4, 5]. При дальнейших обработках эти группы способны участвовать в формировании связей типа $-\text{C}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{Me}$, а также $\text{N}\cdots\text{Me}$, что необходимо для прочного адгезионного взаимодействия в системе полимер-модификатор (покрытие) [4, 5]. Для обработки многих химически инертных полимеров (полиэтилен, полиакрил, полистирол, поликарбонат) и стекла пользуются приемом «химической микросборки» [3, 6, 7], суть которого заключается в хемосорбции соединений, с образованием привитых к подложке пространственных структур с ориентированными наружу функциональными группами, способными к взаимодействию с ионами металлов с образованием мостиковых связей типа $-\text{Si}-(\text{OMe})$.

Вопрос о возможности химической прививки к волокнистым и тканевым материалам добавок, обеспечивающих огнезащитное действие, сохраняющееся даже после водных обработок материалов, до настоящего времени остается открытым. Вместе с тем известные из области осаждения металлических покрытий из растворов методы активации поверхности диэлектриков могут оказаться полезными для обеспечения хемосорбции на поверхности гладкого полимера (волокна) огнезащитной композиции в количествах, не нарушающих эксплуатационных свойств изделий, но достаточных для ингибирования горения. Перспективным методом может быть использование ступенчатой модификации поверхности полимера соединениями переходных металлов, например Sn(II) или Fe(II) [7–9], продукты гидролиза которых обладают ярко выраженными восстановительными свойствами, способностью адсорбироваться в виде островковых пленок на поверхности твердых тел и, наоборот, адсорбировать на себе как ионы, так и наночастицы металлов. Перспективным интермедиатом для хемосорбции антипиренов к инертным поверхностям могут быть также коллоидные частицы гидроксосоединений кремния.

Целью данной работы было изучение возможности химической прививки к поверхности лавсановых тканей фосфор- и азотсодержащих антипиренов путем

формирования на поверхности полимера промежуточных адгезионных слоев из оксо-гидроксосоединений кремния(IV) или олова(II, IV) для последующего придания ткани устойчивого к водным обработкам огнезащитного эффекта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основываясь на результатах наших предыдущих исследований [10], в качестве замедлителей горения изучали совмещенные суспензии из одно-, двух- и трехзамещенных водорастворимых фосфатов и нерастворимого в воде аммонийного металлофосфата (АН). Лавсановый тканый материал последовательно обрабатывали в 4 % растворе NaOH для создания на поверхности диэлектрика групп типа $-\text{CO}-\text{O}-\text{Na}$, в воде для промывки, а затем в 10 % суспензии АН. Все три стадии следовали непрерывно одна за другой, чтобы сохранить участвующие в процессах функциональные группы.

Кроме того, перед нанесением антипирена применяли промежуточную активирующую обработку при комнатной температуре в течение 10–30 мин одной из следующих композиций: 1) кислый или щелочной раствор SnCl_2 с концентрацией 0,1–0,2 моль/дм³ либо нейтральный раствор SnCl_2 с концентрацией 0,05 моль/дм³; 2) кислый или щелочной раствор $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который получали путем медленного гидролиза силиката натрия в воде с концентрацией 0,2–0,5 моль/дм³. После активирующей обработки образцы ткани либо сразу переносили в суспензию антипирена, либо вначале подвергали промежуточному гидролизу в дистиллированной воде в течение 2–3 мин. После обработки тканей в суспензии антипирена в течение 30 мин при комнатной температуре образцы высушивали до постоянной массы.

С целью формирования необходимых для прочной хемосорбции функциональных групп на поверхности лавсана и конечной прививки к ней антипирена все стадии обработки должны осуществляться в строго определенной последовательности, характерной для химической микросборки. Для проверки роли микросборки в ряде экспериментов проводили обработку лавсановой ткани в совмещенных композициях из щелочного раствора $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или кислого раствора SnCl_2 и суспензии антипирена в равных объемных долях.

Высушенные огнезащищенные образцы ткани подвергали ускоренному гидролизу (стирке) в соответствии с п. 13 НПБ 80 [11] и снова высушивали до постоянной массы. Эффективность огнезащитной обработки лавсанового полотна оценивали по времени его самостоятельного горения после поджигания в пламени газовой горелки в течение 5–15 с в соответствии с НПБ-80. В случае отсутствия горения значимым показателем являлась потеря массы огнезащищенного образца во время стирки.

Для определения химического состава приповерхностной зоны полимера применяли метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), используя электронный спектрометр ЭС-2401 с MgK_α -излучением и разрешением по спектру 0,1 эВ. Идентификацию соединений по энергиям химической связи проводили по справочным данным [12, 13].

Размеры коллоидных частиц в активирующих растворах изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах ЭМ-125 и ЛЕО-906 Е. Коллоидные растворы препарировали прямым методом, нанося каплю раствора на коллодиевую пленку-подложку на медной сеточке. Поверхность полимера исследовали методом реплик с извлечением адсорбированных на ней наночастиц гидроксосоединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При щелочном травлении лавсана возможна его деструкция с образованием групп R—COOH, R—CO—, способных взаимодействовать с ионами металлов. Однако введение только стадии щелочного травления перед обработкой лавсанового материала суспензией антипирена не оказало влияния на устойчивость его огнезащитного действия к стиркам. Вероятно, при таких условиях обработки не образуется значительного числа функциональных групп и отсутствует хемосорбция антипирена к лавсану.

Для усиления хемосорбции и повышения таким образом устойчивости огнезащитного действия антипирена к водным обработкам (стиркам) протравленные образцы лавсановой ткани обрабатывали коллоидными растворами $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или частично гидролизованного SnCl_2 перед нанесением антипирена (либо совместно с ним).

Поскольку известно, что свойства коллоидных частиц ощутимо зависят от их размеров, методом ПЭМ исследовали частотно-размерные характеристики коллоидных частиц в объеме использованных растворов и на поверхности обработанного ими лавсана. Установлено, что основная масса частиц в щелочном растворе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (около 97 %) имеет размеры, не превышающие 50 нм, а 85–90 % из них – менее 25 нм (рис. 1, а).

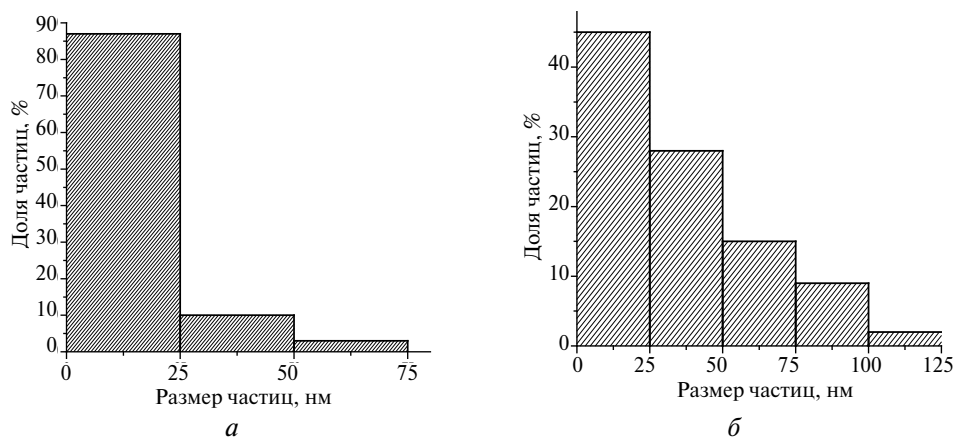


Рис. 1. Распределение по размерам частиц:
а – в объеме коллоидного раствора $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
б – на поверхности обработанного этим раствором лавсана

Определено, что при адсорбции на поверхности лавсана частицы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ очень слабо агрегируют: до 65 % адсорбированных частиц имеют размеры менее 50 нм и только ~ 12 % – более 75 нм (рис. 1, б). Та же закономерность характерна и для кислых растворов кремнезема, но в их объеме основную долю (до 70 %) составляют частицы с размерами менее 25 нм, а частицы с размерами, превышающими 75 нм, практически не встречаются. Однако кислые растворы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ склонны к гелеобразованию.

В кислых растворах SnCl_2 формируются округлые коллоидные частицы, до 80 % которых имеют размеры не более 10 нм (рис. 2, а).

При адсорбции на поверхности лавсана частицы несколько укрупняются, но до 70 % из них имеют размеры не более 15 нм (рис. 2, б). В щелочных растворах SnCl_2 средние размеры коллоидных частиц, по данным ПЭМ, на порядок больше.

Для усиления химического взаимодействия антипирена с полимером была предпринята попытка введения коллоидных растворов $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и SnCl_2 в состав огнезащитной композиции в объемном соотношении 1 : 5. Образцы лавсановых тканей, обработанные такими совмещенными композициями, при испытаниях огнестойкости характеризуются большим замедлением горения по сравнению с тканями, обработанными только антипиреном. Тем не менее при модификации лавсана совмещенными композициями (антипирен – коллоидный раствор) во всех случаях требуемые показатели огнестойкости ткани не были достигнуты.

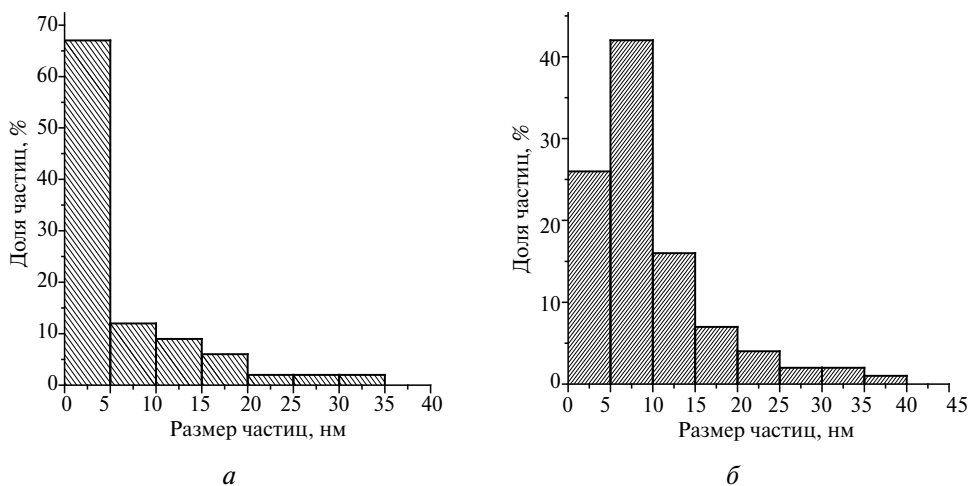


Рис. 2. Распределение по размерам частиц:
а – в объеме подкисленного коллоидного раствора SnCl_2 ;
б – на поверхности обработанного этим раствором лавсана

Далее были проведены последовательные обработки протравленного лавсанового полотна модифицирующими коллоидными растворами и суспензией антипирена. Установлено, что в случае использования для создания промежуточных адгезионных слоев подкисленных коллоидных растворов хлорида олова или щелочных растворов гидратированного оксида кремния (составы № 1, № 5 и 6, таблица) наблюдается заметное повышение огнестойкости лавсанового тканого полотна.

**Влияние условий предварительной обработки лавсана
перед нанесением антипирена на огнезащитную эффективность**

| № п/п | Состав раствора | Концентрация, г/дм ³ | Среда | Промежуточный гидролиз* | Длительность обработки, мин | Классификация по горючести |
|-------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1 | SiO ₂ · nH ₂ O | 60 | щелочная | – | 15 | Трудновоспламеняемый |
| 2 | SiO ₂ · nH ₂ O | 60 | щелочная | + | 15 | Легковоспламеняемый |
| 3 | SiO ₂ · nH ₂ O | 40 | кислая | – | 30 | Легковоспламеняемый |
| 4 | SiO ₂ · nH ₂ O | 40 | кислая | + | 30 | Легковоспламеняемый |
| 5 | SnCl ₂ · 2H ₂ O | 22 | кислая | – | 30 | Трудновоспламеняемый |
| 6 | SnCl ₂ · 2H ₂ O | 22 | кислая | + | 30 | Трудновоспламеняемый |
| 7 | SnCl ₂ · 2H ₂ O | 1 | нейтральная | – | 30 | Легковоспламеняемый |
| 8 | SnCl ₂ · 2H ₂ O | 1 | нейтральная | + | 30 | Легковоспламеняемый |
| 9 | SnCl ₂ · 2H ₂ O | 40 | щелочная | – | 30 | Легковоспламеняемый |
| 10 | SnCl ₂ · 2H ₂ O | 40 | щелочная | + | 30 | Легковоспламеняемый |

*(+) проводился гидролиз после модифицирующей обработки перед нанесением антипирена; (–) гидролиз не проводился.

Для установления причин возникновения наблюдаемого эффекта было проведено исследование химического состава приповерхностной зоны модифицированного лавсана методом РФЭС. Установлено, что в случае последо-

вательного нанесения на лавсан подслоя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а затем антипирена без промежуточного гидролиза (образец № 1) в спектре огнезащищенного и постиранного лавсана присутствуют слабые пики $\text{Si } 2p$ в области 102,8 и 99,3 эВ (рис. 3, а). Идентификация химических связей кремния затруднена из-за ограниченности литературных данных. Поскольку пик 104,6 эВ обычно относят к высокогидратированному оксиду кремния(IV), а при неизменной степени окисления элемента уменьшение его $E_{\text{св}}$ свидетельствует об уменьшении электроотрицательности окружающих его атомов или группировок, можно предположить образование связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ вместо $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ или $\text{Si}=\text{O}$.

В результате промежуточной обработки лавсана подкисленным раствором соединений Sn(II) как с промежуточным гидролизом, так и без него (образцы № 5 и 6, таблица) в РФЭ-спектре приповерхностной зоны огнезащищенного лавсана появляется пик олова Sn 3d сложной формы с максимумами при 484,2, 486,0, 487,2 эВ (рис. 3, б). Такие значения энергии связи соответствуют оксо-гидроксо соединениям олова(II) и (IV) типа $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$, $-\text{Sn}-\text{O}-$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Соединения Sn(IV) появляются в результате окисления Sn(II) кислородом воздуха. Обнаруженные гидроксо соединения олова(II) и (IV) известны своей ярко выраженной способностью к адсорбции, обусловленной наличием функциональных групп [4–9], в том числе и к хемосорбции на поверхности протравленного лавсана. Те же функциональные группы обеспечивают хемосорбцию компонентов антипирена. Тот факт, что наиболее высокую способность к удерживанию антипирена на поверхности волокон лавсана обеспечивают именно подкисленные растворы хлорида олова, может быть обусловлен двумя причинами. Первая из них – большая удельная поверхность модифицирующей пленки гидроксо соединений олова, образованной наиболее мелкими наночастицами, а вторая – большое число функциональных групп, способных к ионному обмену с компонентами антипирена.

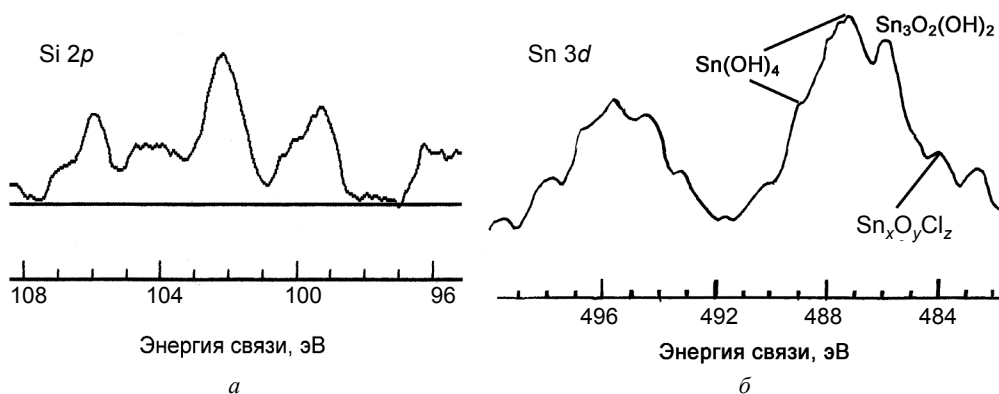


Рис. 3. РФЭ-спектры поверхности огнезащищенного лавсана с промежуточной обработкой:

а – соединениями кремния; б – соединениями олова

На основании результатов РФЭС-исследования, а также факта повышения устойчивости слоя антипирена к воздействию воды (т. е. к стирке огнезащитной ткани), характерной лишь для образцов № 1, № 5, № 6, можно предположить, что промежуточные слои соединений кремния или олова в этих трех случаях хемосорбируются на волокнах лавсана и при обработке суспензией антипирена взаимодействуют с его компонентами. Это предположение подтверждается также и тем фактом, что в спектрах лавсана в результате ступенчатой обработки (травление – нанесение соединений кремния или олова – огнезащитная обработка) изменяется форма пиков углерода и кислорода C 1s и O 1s, что может свидетельствовать о перераспределении относительного количества функциональных групп в приповерхностной зоне полимера. Кроме того, происходит смещение характеристических максимумов в область больших энергий связи (рис. 4, кривые 2, 3) по сравнению с лавсаном, который перед обработкой антипиреном был только протравлен (кривая 1). Этот факт может быть следствием взаимодействия полиэфирной основы с атомами кремния и олова, которые, в свою очередь, связаны с атомами фосфора и азота огнезащитной композиции.

Изменение положения характеристических максимумов в спектрах O 1s после введения стадии промежуточной модификации протравленного лавсана соединениями кремния и олова перед огнезащитной обработкой можно объяснить присутствием, помимо характерных для лавсана группировок $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{CO}-\text{O}-$, кислородных соединений фосфора и азота со связями типа $>\text{N}-\text{O}$, $-\text{O}-\text{P}=\text{O}$, которые имеются в компонентах огнезащитной композиции, а также появлением значительного количества связанной воды (535,2 эВ) и гидроксогрупп (532,2 эВ), возможно, входящих в состав оксо-гидроксосоединений кремния или олова.

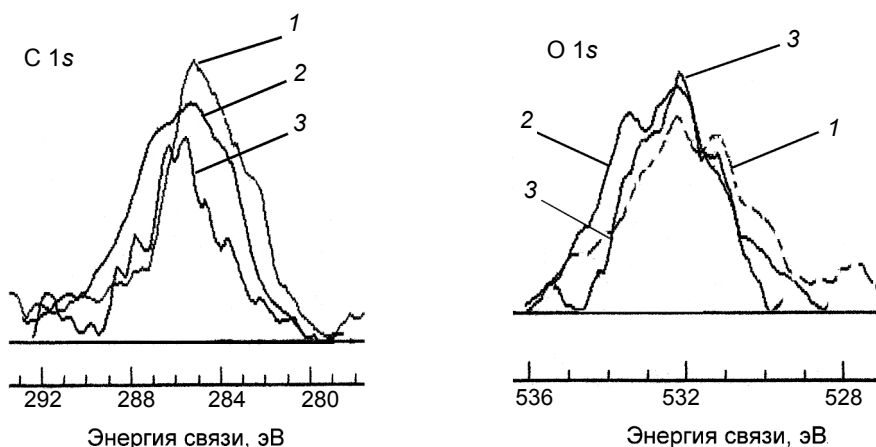


Рис. 4. РФЭС-спектры поверхности огнезащитного лавсана:
1 – в отсутствие промежуточных слоев; 2 – перед нанесением антипирена проведена обработка соединениями кремния; 3 – перед нанесением антипирена проведена обработка соединениями олова

Следует отметить, что в отсутствие промежуточных слоев соединений олова и кремния пик азота N 1s, отвечающий аммонийной составляющей антипирена, в спектрах огнезащищенного лавсана не наблюдается. При наличии подслоя соединений кремния в спектре образца, обработанного антипиреном, имеется пик N 1s, причем его форма свидетельствует о присутствии в приповерхностной зоне лавсановых волокон атомов азота в двух состояниях. Так, максимум в области 399,0 эВ характерен для связи типа R-NH₂, а максимум в области 397,2 эВ — для связи —R=NH [12, 13] (рис. 5, а). После 2-ступенчатой обработки лавсана раствором соединений олова(II), а затем суспензией антипирена зафиксировано присутствие в приповерхностной зоне образца соединений фосфора и азота (рис. 5, б, в).

Значения энергии связи пика N 1s 398,6–399,0 эВ свидетельствуют о том, что атомы азота входят в состав не только аммонийных, но и кислородсодержащих групп типа >N—O, отсутствующих в составе антипирена (рис. 5, б). Судя по наличию максимумов спектра P 2p при 132,7, 130 и 129 эВ, на поверхности лавсана имеются соединения фосфора с кислородом (фосфаты или фосфиты) и группировки типа R₃P (рис. 5, в), также отсутствующие в антипирене.

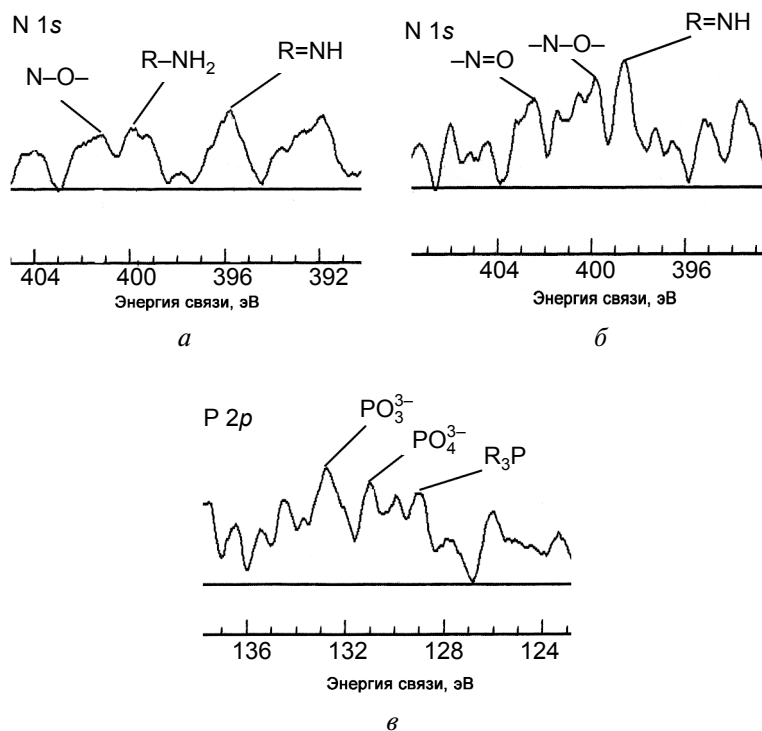


Рис. 5. РФЭ-спектры поверхности огнезащищенного лавсана с промежуточной обработкой перед нанесением антипирена:
а — соединениями кремния; б, в — соединениями олова

Необходимо отметить, что в результате обработки суспензией антипирена лавсана, содержащего подслоем соединений кремния или олова, существенно возрастает относительное количество атомов кислорода в поверхностном слое образцов (толщиной около 1 нм). Так, соотношение интенсивностей пиков кислорода и углерода в РФЭ-спектрах увеличивается в 2–4 раза. Этот факт можно объяснить появлением на поверхности лавсана кислородсодержащих соединений типа $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Sn}_x\text{OH}_y\text{Cl}_z$), PO_4^{3-} и связанной воды. В отсутствие модифицирующих подслоев обработка лавсана антипиреном не приводит к заметному изменению относительной интенсивности пика кислорода, что может свидетельствовать о слабой адсорбции антипирена.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод химической прививки аммонийных металлофосфатов, выполняющих огнезащитные функции, к поверхности лавсановых волокон, основанный на нанесении промежуточных адгезионных подслоев соединений $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Sn}_x\text{OH}_y\text{Cl}_z$ из щелочных коллоидных растворов гидратированного диоксида кремния или подкисленных растворов хлорида олова(II), содержащих коллоидные частицы продукта гидролиза. Метод обеспечивает прочную хемосорбцию на лавсане аммонийных металлофосфатов, не смываемых даже при обработке материала в воде (стирке).

2. Методами электронной микроскопии и РФЭС показано, что в результате обработки лавсановой ткани коллоидными растворами оксо- и гидроксо-соединений кремния или олова формируются пленки из хемосорбированных наночастиц размером до 20–50 нм с образованием связей атомов кремния или олова через кислородные мостики с функциональными группами на поверхности лавсана, подвергнутого частичному щелочному гидролизу.

3. Методом РФЭС выявлен факт химического взаимодействия азот- и фосфорсодержащих соединений, входящих в состав огнезащитной композиции, с наночастицами подслоя соединений кремния или олова.

4. Полученные данные открывают перспективное направление исследований применительно к нанесению огнезащитных композиций на химически инертные полимеры с их прочной химической «пришивкой» к диэлектрической матрице.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М. : Химия, 1989.
2. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. М. : Физматлит, 2003.
3. Алесковский В. Б. Химико-информационный синтез. СПб. : Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 1998.

4. *Vorobyova T. N.* // J. Adhes. Sci. and Technol. 1997. Vol. 11, № 2. P. 167–182.
5. *Рева О. В., Воробьева Т. Н.* / Журн. прикл. химии. 1998. № 3. С. 498–502.
6. *Кобец А. В., Рева О. В., Воробьева Т. Н.* [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 107–112.
7. *Kobets A. V., Vorobyova T. N., Vrublevskaia O. N.* [et al.] // J. Adhes. Sci. and Technol. 2011. Vol. 25, № 11. P. 1277–1287.
8. *Electroless Plating: Fundamentals & Applications* / ed. by G. O. Mallory, J. B. Hajdu. Orlando F 1: American Electroplat. and Surf. Finish. Soc. 1990.
9. *Рева О. В., Воробьева Т. Н.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75, вып. 5. С. 718–723.
10. *Богданова В. В., Кобец О. И.* // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. № 1. С. 34–39.
11. *Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь «Материалы текстильные. Методы испытаний на воспламеняемость. Классификация». НПБ 80-2003.*
12. *Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* / под ред. Д. Бригса и М. Сиха. М. : Мир, 1987.
13. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений : справочник. М. : Химия, 1984. 256 с.

Поступила в редакцию 09.04.2012.