

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ХЛОПЧАТО-БУМАЖНОЙ ТКАНИ, ПРОПИТАННОЙ ГИДРООКСИКАРБОНАТОМ ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЯ ПЛАМЕНИ

С. М. Мосташари, М. А. Заньянчи, О. Багхи

Университет Гуйлана, Рашт, Иран, zanjanchi@guilan.ac.ir

Гидрооксикарбонат цинка ($ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$), синтезированный многованновым методом осаждался в хлопчатобумажную ткань и для получения однородности прокатывался отжимными валиками. На обработанных образцах наблюдалось подавленное горение. При добавке $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ в количестве 20.20 % на 100 г сухой ткани время горения составляло 200.5 с, а при добавке 45.39 % оно увеличивалось до 337.5 с. Зола обработанных образцов подвергалась рентгеновскому дифракционному анализу, результаты которого сопоставлены с данными для порошков цинка и оксида цинка. Рентгеновский анализ показал наличие оксида цинка в золе, но следов металлического цинка не обнаружено. Высказано предположение, что во время тления имеет место восстановительно-окислительная реакция.

Ключевые слова: гидрооксикарбонат цинка, воспламеняемость, тление.

ВВЕДЕНИЕ

Различные неорганические соединения, такие как $Mg(OH)_2$, $ZnSnO_3$, Sb_2O_3 и бораты, входят в основную группу замедлителей пламени, широко применяемых в Европе [1–3]. Из них в качестве конденсированного пламегасителя для целлюлозных материалов используется триоксид сурьмы Sb_2O_3 [4]. Он реагирует эндотермически с группами OH и образует множество продуктов, которые трудно воспламеняются и предохраняют нижележащую целлюлозу от пламени, минимизируя пиролитическое и окислительное разложение [5]. Роль некоторых неорганических галогенидов как замедлителей пламени для целлюлозы исследована в работах [6–9]. Неорганические галоиды, введенные в структуру ткани, можно легко превратить в гидроксид раствором NaOH соответствующей концентрации [5].

В данной статье предложена методика обработки образцов, в результате которой затрудняется их воспламенение, но при этом они могут тлеть. Процедура пропитки хлопчатобумажной ткани синтезированным $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ с использованием многованнового метода разработана в работе [10].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Все образцы представляли собой полоски текстильной ткани — неотделанного 100 %-го хлопка плотностью 178 г/м^2 , отрезанные вдоль направления утка. Длина полосок 22 см, ширина 8 см.

Образцы, предварительно выстиранные в горячей дистиллированной воде, высушивали горизонтально при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в термощкафу, затем охлаждали в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах. Готовилось несколько групп образцов: группа А — без пропитки, группы В, С, D — с пропиткой $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ различной концентрации.

Образцы группы В погружали в раствор $0.3\text{M Zn(NO}_3)_2$ объемом 100 мл и температурой $20 \div 22^\circ\text{C}$ и затем взбалтывали в течение 10 мин, далее следовала пропитка в 100 мл раствора $0.3\text{M Na}_2\text{CO}_3$ при той же температуре и также в течение 10 мин. Образцы группы С подвергались аналогичной процедуре, но с использованием растворов $0.6\text{M Zn(NO}_3)_2$ и $0.6\text{M Na}_2\text{CO}_3$, а образцы группы D — с использованием растворов $0.75\text{M Zn(NO}_3)_2$ и $0.75\text{M Na}_2\text{CO}_3$. Осадки диспергировали в ткани путем прокатки отжимными роликами, и образцы сушили горизонтально в термощкафу при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Затем высушенные образцы промывали в водопроводной и в дистиллированной воде, в течение 1 мин

S. M. Mostashari, M. A. Zanjanchi, O. Baghi.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Guilan
University, P. O. Box 1914, Rasht, Iran.



Рис. 1. Устройство для проведения «вертикального теста» с образцом ткани, обработанной перед экспериментом

в каждом случае. Потом образцы сушили при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, охлаждали в эксикаторе и вновь взвешивали на аналитических весах.

Тест на воспламеняемость

Проводился «вертикальный тест», подобный методике, представленной в [11], а также описанной ранее в статьях [3, 5, 8]. Для экспериментов использовалась прямоугольная рамка шириной 9 см, длиной 22.5 см, изготовленная из 3-миллиметрового алюминия, открытая с одной из меньших сторон. Ширина длинных сторон рамки 1.5 см. Они имели внутренний паз, в который вставлялся образец, и отверстия для его фиксации (рис. 1). Перед проведением «вертикального теста» образцы выдерживали всю ночь в следующих условиях: средняя температура образцов и окружающей среды $20 \div 22^\circ\text{C}$, средняя относительная влажность $65 \div 67\%$. Образцы плотно крепились к рамке и удерживались вертикально в муфельной печи крепежными деталями. При этом нижний край образцов находился на 1.9 см выше жел-

того пламени (высотой 3 см) бунзеновской горелки. Время зажигания 3 с. Такая постановка опытов позволяла избежать резких условий зажигания. Точность определения времени горения для всех образцов ≈ 0.1 с. Воспроизводимость времени горения для необработанной ткани $\pm 5\%$. Для ткани, обработанной солью, воспроизводимость оказалась намного меньше: $\pm 15\%$. Это свидетельствует о наличии неоднородностей в обработанной ткани.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов представлены в таблице. В «вертикальном тесте» определялось, как добавки (сверх 100 %) влияют на время горения. Значения скорости горения получены делением длины образцов (22 см) на время горения. Из результатов по времени и скорости горения, приведенных в таблице, можно заключить, что $20.20 \div 45.39\%$ добавки $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ вполне достаточно для замедления горения хлопчато-бумажной ткани. Химический анализ хлопковых образцов для определения количества добавки на основе карбоната и цинка дает значения на $2.1 \div 2.8\%$ меньше, чем те, что приведены в третьей графе таблицы. Обработанные образцы горят медленно, и такое подавленное горение сопровождается яркими вспышками. Эти вспышки привлекли наше внимание и будут обсуждаться ниже.

Согласно научной литературе химикаты — замедлители пламени — определяются как «химикаты, дающие компаунды или смесь компаундов, которые при добавлении или введении химически в полимер служат для того, чтобы препятствовать воспламенению или распространению пламени» [12, 13]. Отсюда следует, что вышеупомянутые добавки действуют как замедлители пламени. Тем не менее, наблюдается явление, называемое тлением. Следовательно, «замедление твердой фазой» [14] не играет какой-либо роли в вышеупомянутом процессе, так как использованный замедлитель пламени не может способствовать образованию твердого углерода, как в случае полимера, подвергавшегося воспламенению. Видно, что длительность беспламенного горения при использовании 45.39% добавки увеличилась почти в десять раз по сравнению с необработанной тканью. Повышение огнестойкости при использовании вышеупомянутого компаунда, по-видимому, соответствует теории (далее именуемой «тепловой теорией»), изложенной в

Влияние $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ на огнестойкость хлопчатобумажной ткани
(плотность 178 г/м^2)

Группа*	Мольная концентрация раствора	Добавка, % (сушка при $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ и взвешивание)	Время горения, с	Скорость горения, см/с
A	Необработанные	—	37.5	0.59
B	0.3	20.20	200.5	0.11
C	0.6	31.70	238.5	0.09
D	0.75	45.39	337.5	0.065

Примечание. *Среднее из 5 тестов для каждой группы. Все образцы, за исключением необработанных, реагировали при медленном и подавленном горении, сопровождаемом небольшими вспышками.

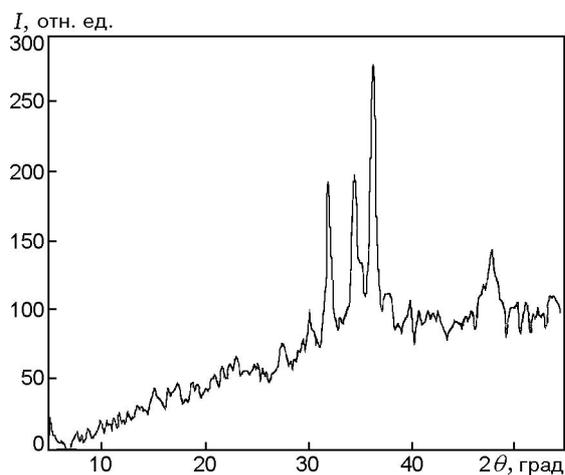
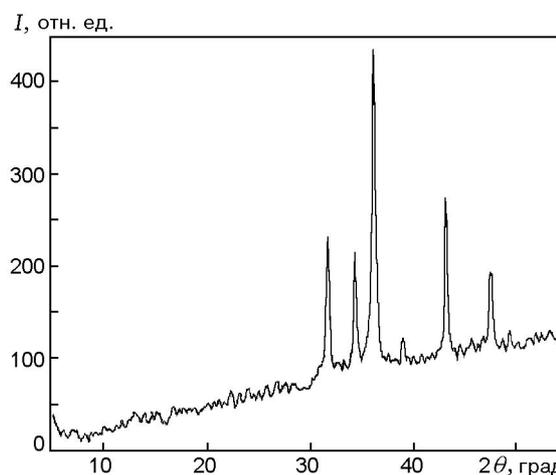
Рис. 2. Дифрактограмма образца золы хлопчатобумажной ткани, пропитанной $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ 

Рис. 3. Дифрактограмма образца ZnO

[9, 15]. Согласно этой теории тепло горения может рассеиваться из несгоревшей ткани со скоростью подвода тепла к ней. Поэтому летучие продукты, поступающие в пламя и реагирующие с кислородом, не могут выделять достаточно тепла для поддержания горения.

На этой стадии оказалось интересным провести углубленное исследование золы, поскольку все обработанные образцы сгорали полностью в ходе медленного и подавленного горения, сопровождаемого небольшими яркими вспышками. Это исследование проведено с помощью рентгеновского дифракционного анализа при использовании $Cu K_\alpha$ -излучения.

Рентгеновские дифрактограммы зарегистрированы на образцах золы от хлопка, пропитанного $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$, а также для сравнения на порошках цинка и оксида цинка. На дифрактограммах образцов золы видны три

основных пика при значениях $2\theta = 32.1, 34.9$ и 36.7° (рис. 2). С учетом инструментальной погрешности, равной $\approx 0.04 \%$ для используемой аппаратуры, эти значения соответствуют пикам $31.7, 34.4$ и 36.2° на дифрактограммах оксида цинка (рис. 3). Отметим, что на дифрактограммах образцов золы не обнаружено каких-либо заметных пиков, которые свидетельствовали бы о присутствии металлического цинка (рис. 4). Следует упомянуть, что образование ZnO при горении обработанных образцов прогнозируемо [12].

Известно, что свободные радикалы играют важную роль в сложном механизме реакций при горении в газовой фазе. Во время горения такие радикалы, как $OH^\cdot, H^\cdot, R^\cdot, O^\cdot$ и OR^\cdot , принимают участие в цепных реакциях горения. Радикалы H^\cdot, OH^\cdot и O^\cdot особенно химически активны. Их образование является сильно-

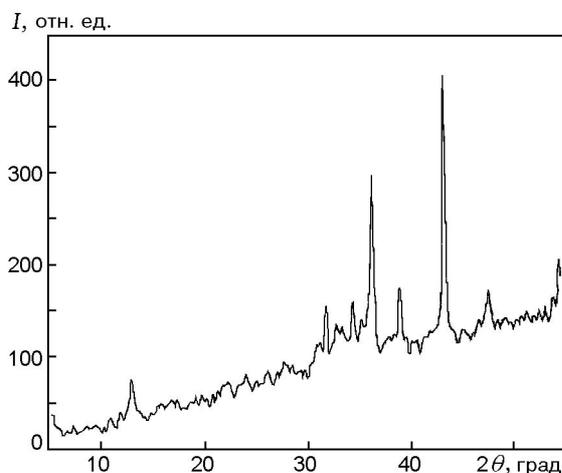


Рис. 4. Дифрактограмма образца Zn

эндотермическим процессом, но когда они реагируют друг с другом или с другими реакционноспособными компонентами, находящимися в газовой фазе, большое количество тепла выделяется обратно в зону горения [16]. Поэтому появление небольших ярких вспышек в процессе тления, по-видимому, связано с завершением реакции восстановления ZnO до Zn, за которой следует окисление до ZnO в горячей среде при доступе атмосферного кислорода во время медленного беспламенного горения. Чтобы проверить это предположение, мы провели эксперимент: посыпая некоторое количество порошка цинка в такое же пламя, мы наблюдали подобные вспышки. Для проверки нашего предположения требуется дальнейшая работа.

По-видимому, поглощение тепла оксидом цинка в соответствии с «тепловой теорией» играет существенную роль для придания огнестойкости материалам. Следовательно, огнестойкость объяснима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Действие $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ на придание огнестойкости хлопчатобумажной ткани связывается с диссипацией тепла мелкими частицами оксида цинка, образующимися в процессе беспламенного горения обработанных образцов. Процесс беспламенного горения распространяется по всему образцу и сопровождается небольшими яркими вспышками, которые, очевидно, вызваны восстановительной реакцией. Считается, что этот режим обусловлен процессом восстановления оксида цинка, возника-

ющего при горении, до металлического цинка и последующим его окислением до оксида цинка при доступе атмосферного воздуха в горящую среду. Рентгеновский дифракционный анализ золы от обработанных образцов и порошков цинка и оксида цинка подтвердил наличие оксида цинка в золе, но не обнаружил в ней следов металлического цинка. Длительность горения обработанных образцов увеличивается от 200.5 с при добавке 20.2 % замедлителя пламени на 100 г сухой ткани до 337.5 с при добавке 45.39 %. Поэтому замедление горения может рассматриваться на основе «тепловой теории», которая подтверждает диссипацию тепла вышеупомянутыми материалами.

Авторы признательны университету Гуйлана за финансовую поддержку этого исследовательского проекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Martin C.** In the line of fire // *Chem. in Britain*. 1998. V. 34. P. 20.
2. **Housecroft C. E., Sharpe A. G.** *Inorganic Chemistry*. London: Pearson Education Ltd, 2001.
3. **Mostashari S. M.** Effect of deposited zinc borate on the flame-retardancy imparted to cotton fabric // *Intern J. Chem.* 2003. V. 13. P. 115.
4. **Ramsbottom J. E.** *Fire-Proofing of Fabric*. London: His Majesty's Stationary Office, 1947.
5. **Farhan F. M., Mostashari S. M., Ghazi Moghadam G.** Effect of selected inorganic chlorides on the flame-retardancy imparted to cotton fabric // *Intern. J. Chem.* 1990. V. 1. P. 117–121.
6. **Farhan F. M., Mostashari S. M., Ghazi Moghadam 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.
7. **Frick J. G., David Reid, Jr., J., Moore H. B.** Fluorine and iodine compounds as flame retardants for cotton // *Textile Res. J.* 1956. V. 26. P. 525.
8. **Hsieh Y. L., Haradin I. R.** Effect of selected inorganic salts on cotton flammability // *Textile Res. J.* 1984. V. 54. P. 171–179.
9. **Mostashari S. M.** *The Production of Flame-Retarded Acetate Rayon*. M. Phil. Thesis. Leeds: Univ. of Leeds, 1978.
10. **Vpadhyaya K. N.** *A Text Book of Inorganic Chemistry*. Third Ed. New Delhi: Vikas Publishing House Ltd, 1998.
11. **U. S.** Department of Commerce Standard for Flammability of Children's Sleepwear (DOC FF 3-71). *Federal Register*, 1971. V. 36, N 146, July 19.

12. **Kirke R. E., Othmer D. F.** Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley-Inter Science, 1981. V. 16. P. 621.
13. **Mostashari S. M.** Some basic aspects on terminology concerning flammability // Asian J. Chem. 2004. V. 16. P. 555–557.
14. **Price D., Horrocks A. R., Tunc M.** Textile flammability // Chem. in Britain. 1987. V. 23. P. 235–240.
15. **Carroll Porezynsky C. Z.** Flammability of Composite Fabrics: Ph. D. Thesis. Leeds: Univ. of Leeds, 1972.
16. **Kesner M., de Vos W.** Teaching about flame-retardants // J. Chem. Educ. 2001. V. 78, N 1. P. 42.

*Поступила в редакцию 1/VI 2004 г.,
в окончательном варианте — 20/X 2004 г.*
