

М. Н. АБДИКАРИМОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ СОПОЛИМЕРНЫХ ВИНИЛАЦЕТАТНЫХ КРАСОК

Изучены процессы горения поливинилацетатных красок и эмульсий на основе сополимеров винилацетата в качестве огнезащитных покрытий для металлических и деревянных конструкций. Впервые показано влияние некоторых добавок на механизм термической деструкции, разработаны составы трудногорючих композиций.

В последнее время особую актуальность представляют вопросы изучения высокотемпературных реакций горения в конденсированной фазе для моделирования реальных условий пожара и детального изучения механизма и кинетики пиролиза, оценки их вклада на условия теплопередачи полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе модифицированных лакокрасочных материалов. Исследованию процессов пиролиза при горении и приданию свойств высокой негорючести лакокрасочным покрытиям для огнезащиты металлических и деревянных конструкций посвящены работы [1–6], изучено влияние природы полимерных связующих, используемых для изготовления красок.

Целью работы является изучение горючести различных лакокрасочных покрытий на основе сополимеров: винилацетата (ВА) с винилхлоридом (ВХ), винилацетата с дибутилмалеинатом (ДМ) марки ДПМ 50 35В для полиграфического промышленности (ОСТ 6-05-637-78), а также лака метилакрилатного (МАК) с метилметакрилатом (ММА), латекса хлоропренового (ХП) с трихлорбутадиеном (ТХБ) с различными добавками. В качестве добавок применены триэтиленгликоль (ТЭГ), меламин (М), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), трикрезилфосфат (ТКФ), натрий вольфрамвокислый (НВ), пентаэритрит (ПЭР), аммоний фосфорнокислый однозамещенный (АФ), динилфталат (ДНФ), А-тетраметил-arnstoffs, 85 %-ная фосфорная кислота (ФК), ацетат натрия (АН), диоксифенилсульфон (ДОДФС), гуанидингидробромид (ГГБ), дициандиамида (ДЦДА), динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), олово двуххлористое (ОД), полифосфат аммония (ПФА), аммоний борнокислый (АБ), крахмал (К), ксилит, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), мочевины азотнокислая (МА) и др. Были изучены также полимеры – поливинилацетат и сополимер ви-

нилацетата с винилбромидом (ВА:ВБ). Добавки измельчали, просеивали через сито с диаметром отверстий 0,1 мм и на пропеллерной мешалке перемешивали с различными лакокрасочными материалами, наносили на металлические и деревянные подложки слоем 4 мм [5]. Температуры подложек измеряли хромель-алюмелевыми термопарами с диаметром проволоки 200 мкм. Через 48 часов проводили огневые испытания при температуре 1100 °С и по методу «Керамической трубы» (КТ) (ГОСТ 745-73) в пожарно-исследовательской лаборатории МВД РК с измерением кинетических характеристик и потери веса образцов поливинилацетатных и сополимерных красок с добавками для оценки огнестойкости в качестве огнезащитных покрытий для металлических и деревянных подложек соответственно.

В таблице представлены данные об изменении скоростей горения (СГ) и потери веса (ПВ) в зависимости от природы полимерных пленкообразующих. При введении 36 вес. ч. 85 %-ной ФК скорость горения эмульсии сополимера винилацетата с винилхлоридом на металлической подложке уменьшается в 5 раз вследствие образования твердого коксового остатка. В [1,2] показано, что фосфор переходит конденсированную фазу и способствует изменению механизма горения сополимера винилацетата с винилхлоридом.

Установлено, что хлор участвует в ингибировании горения преимущественно в пламени, т.е. в газовой фазе. На деревянной подложке скорость горения и потеря веса ВА-ВХ уменьшаются при введении добавок меламин, пентаэритрита, аммония фосфорнокислого, а также триэтиленгликоля или ацетата натрия.

Скорость горения лака МАК-ММА снижается в 4 раза, потеря веса – в 5 раз при введении

Кинетические параметры при горении образцов красок, эмульсий и лаков

№п/п	Образец	Добавка, вес. ч.	$I_{гор}$, г/мин	$v_{гор}$, г/см ² мин	Потеря веса, %	Примечание. Подложка
1	Фанера		5,0	0,2	85,0	
2	ВА-ВХ		4,3	0,172	42,0	Металлическая
3	ВА-ВХ					
3,1	0,124	36,0				Деревянная
4	ВА-ВХ	ФК-36	0,8	0,032		Металлическая
5	ВА-ВХ	ФК-36	2,7	0,148	29,8	Деревянная, кокс хороший
6	ВА-ВХ	АФ-5; ПЭР-5; М-5; АН-10	2,2	0,088	33,4	Деревянная, вспенивается
7	ВА-ВХ	ТЭГ-5; М-10; ПЭР-10; АФ-10	1,8	0,072	22,3	Деревянная, кокс
8	Лак МАК:ММА		4,1	0,164	50,7	Деревянная
9	Лак МАК:ММА	ФК-36	2,7	0,108	30,3	Деревянная
10	Лак МАК:ММА	ФК-17; АФ-5; ПЭР-5; М-5, АН-1	0,9	0,036	9,8	Деревянная
11	ХП-ТХБ		3,0	0,12	41,7	Фанерная
12	ХП-ТХБ	ФК-36	2,7	0,108	25,7	Фанерная
13	ХП-ТХБ	ФК-17; АФ-5; ПЭР-5	1,5	0,06	15	Фанерная, вспенивается
14	ВА-ДМ		5,0	0,2	84,8	Горит хорошо
15	ВА-ДМ	АФ-10; НВ-10; ДЦДА-10	3,6	0,144	48	Металлическая
16	ВА-ДМ	АФ-20; НВ-20; М-10; ДОДФС-10; ГТБ-10	3,6	0,144	37	Трудногораемое покрытие, погасло на 20 с, вспенивается
17	ВА-ДМ	ДЦДА-10; ДАК-5	3,5		44,3	
18	ВА-ДМ	ОД-10	3,4		63,8	
19	ВА-ДМ	ДЦДА-20; ОД-10	3,2	0,128	34,8	Трудновоспламеняемое покрытие, погасло на 52 с, кокс очень твердый
20	ВА-ДМ	АФ-20; НВ-20; ДОДФС-10	2,9	0,116	25	Кокс очень твердый

Примечание. $U_{гор}$ – линейная скорость горения (ЛСГ), $V_{гор}$ – массовая скорость горения (МСГ).

вспенивающих добавок: смеси ПЭР, АФ, меланина и АН, а также ингибитора горения – фосфорной кислоты.

Латекс хлоропреновый с трихлорбутадиеном становится трудногорючим в присутствии фосфорной кислоты и вспенивателя – смеси АФ: ПЭР.

Натрий вольфрамвокислый обуславливает появление твердого мелкопористого кокса, а смесь аммония фосфорнокислого и диоксидифенилсульфона – трудновоспламеняемого покрытия на основе эмульсии ВА-ДМ.

На рис. 1 приведены сравнительные термогравиметрические кривые разложения сополимеров ВА-ДМ и ВА-ВХ в потоке воздуха. По данным ДТА установлено, что температура начала разложения сополимера ВА-ДМ равна 80°C. Из

рис. 1 видно, что интенсивный пиролиз протекает в температурном интервале 260–415 °С, при этом потеря массы соответственно составляет 20 и 72 %. Найдено, что температура начала разложения сополимера винилацетата с винилхлоридом (ВА-ВХ) составляет 130°C. При 200 °С потеря массы равна 7 %, при 350 °С – 65 %, при 500°C – 84 %. 100 %-ная потеря массы достигается при 620°C, перегиб наблюдается при 260°C. Ход кривых пиролиза для сополимеров ВА-ДМ и ВА-ВХ идентичен, что обусловлено присутствием винилацетатных групп.

Из термогравиметрических кривых разложения сополимера ВА-ДМ на воздухе установлено, что температура начала разложения равна 100 °С. Интенсивный пиролиз образцов ВА-ДМ идет в интервале температур 250–380 °С. Сравнение

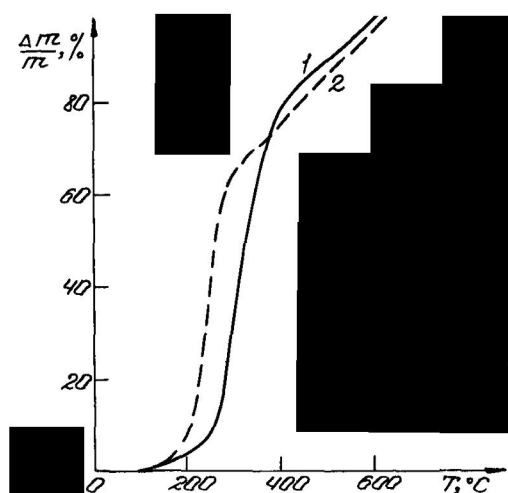


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения сополимеров в потоке воздуха. $V_{нагр} = 10^\circ/\text{мин}$. 1 – ВА-ДМ; 2 – ВА-ВХ

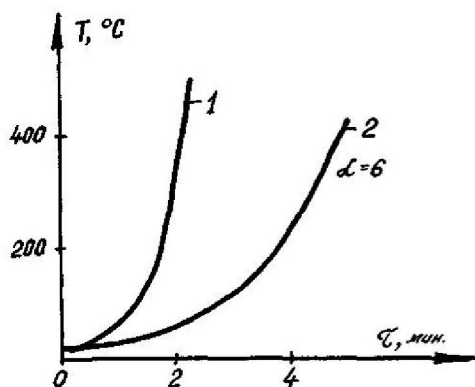


Рис. 2. Изменение температуры металлической подложки образцов при горении краски на основе сополимера ВА-ВХ с добавками. α – степень вспенивания; 1 – сополимер ВА-ВХ=36:64 мольный %; 2 – ПЭР (10) + крахмал (10) + ксилит (10) + Аф (20) + меламин (10) + КМЦ (1) + мочеви́на азотнокислая (10) + аммоний борно́кислый (10)

термогравиметрических кривых ВА-ДМ на воздухе и в потоке аргона показало, что ход кривых одинаков, т.е. термоокисление сополимера ВА-ДМ не происходит.

На рис. 2 показаны кривые подъема температур на металлической подложке при горении краски на основе сополимера ВА-ВХ с различными добавками.

Как видно из рис. 2, крахмал, ксилит, аммоний фосфорнокислый способствуют получению вспенивающейся огнезащитной композиции на основе ВА-ВХ с образованием мелкопористого кокса со степенью вспенивания, равной 6.

На рис. 3 представлены термогравиметрические кривые красок на основе сополимера ВА-

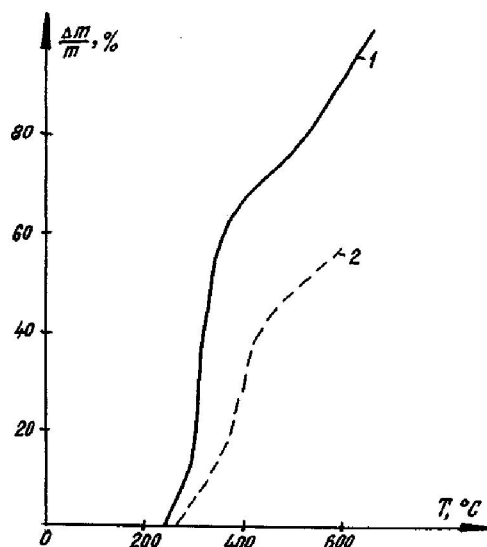


Рис. 3. Термогравиметрические кривые красок на основе сополимера ВА-ВХ с добавками. $V_{нагр} = 12,5^\circ/\text{мин}$. 1 – ВА-ВХ=36:64 мольный %; 2 – ВА-ВХ + 40 в.ч. 85 % H_3PO_4

ВХ с добавками. Как видно, добавка фосфорной кислоты способствует снижению потери массы краски вследствие создания термостойкой композиции. Температура начала разложения повышается, и температурные кривые пиролиза сдвигаются в область высоких температур

На рис. 4 приведены термогравиметрические кривые различных красок на воздухе. Ход кривых разложения зависит от природы полимерного связующего.

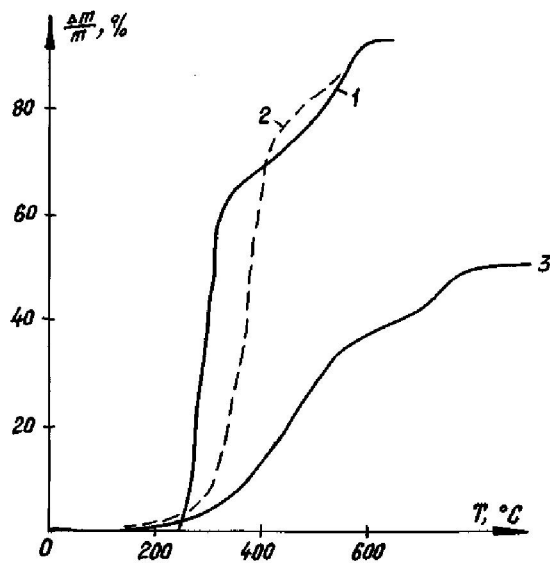
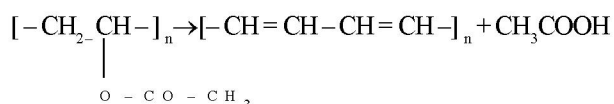


Рис. 4. Термогравиметрические кривые образцов красок на воздухе $V_{нагр} = 10^\circ/\text{мин}$. 1 – ВА-ВХ; 2 – ВА-ДМ; 3 – эмульсия ПВА

Н. Грасси [7,8], изучая термическую деструкцию поливинилацетата, заметил появление уксусной кислоты при температуре выше 190 °С в вакууме. Реакция протекает внутримолекулярно с образованием промежуточного шестичленного циклического продукта. Водородный атом остатка спирта связывается с карбонильным кислородом кислоты.



Поливинилацетат устойчив в вакууме до 190 °С в растворителях [9]. При нагревании до 200–300 °С он распадается с выделением уксусной кислоты – основного летучего продукта и образованием нелетучего углеводородного окрашенного остатка полиеновой структуры. Деацеталирование – это цепной процесс без участия свободных радикалов. Он сопровождается рядом явлений, осложняющих общую схему термодеструкции. Согласно Грасси [10] количество уксусной кислоты обратно пропорционально молекулярной массе образца. Другие авторы [11] отмечают независимость скорости деацеталирования от молекулярной массы.

На рис. 5 представлены термомеханические кривые образцов красок. Как видно, деформация сополимера ВА-ВХ с добавками фосфорной кислоты, пентаэритрита, аммония фосфорнокислого (однозамещенного) и меламина протекает по

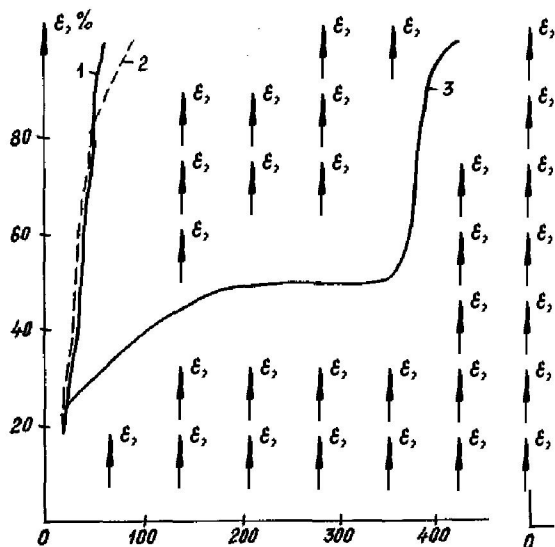


Рис. 5. Термомеханические кривые красок на воздухе. $P=10 \text{ кг/см}^2$, $V_{\text{нагр}} = 5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. 1 – ВА-ВХ (100 в.ч.)+40 в.ч. 85% H_3PO_4 +15 в.ч. ПЭР+ 15 в.ч. АФ+15 в.ч. меламина; 2 – ВА-ДМ; 3 – ПВА

прямолинейной зависимости (кривая 1). Вязкоупругие свойства сополимера ВА-ДМ (кривая 2) проявляются на всем интервале температур 0–90 °С, что обуславливает возможность его использования в качестве полимерного связующего для монолитных покрытий. В температурном интервале (43–46 °С), равном температуре стеклования сополимера ВА-ДМ, имеется перегиб, соответствующий 80%-ной деформации. Для поливинилацетата (кривая 3) наблюдаются три физических состояния: стеклообразное (28–190 °С), высокоэластическое (190–370 °С) и вязкотекучее (370–430 °С).

Установлено, что сополимер ВА-ВХ с добавками фосфорной кислоты, аммония фосфорнокислого, пентаэритрита и меламина и сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом размягчаются при низкой температуре (25–27 °С), что близко к температуре стеклования поливинилацетата – 28 °С. При нагревании поливинилацетат из стеклообразного переходит в высокоэластическое состояние с большими обратимыми деформациями. С повышением температуры усиливаются процессы отверждения, протекающие с выделением тепла, способствующие увеличению деформации течения. Полимер переходит из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Это сопровождается резким увеличением деформации.

Дифференциально-термическим анализом установлено, что дериватограмма характеризуется экзотермическими пиками при 30 (стеклование ПВА), 50 (температура размягчения ПВА), окисления – 230, 250, 330, 390, 420 и 540 °С и экзотермическими пиками при 120 °С (температура текучести ПВА), 170 °С (температура деструкции), глубокого пиролиза при 260, 300, 400 и 440 °С. Сополимеры ВА-ВХ и ВА-ДМ отличаются от поливинилацетатной краски наличием максимума экзотермического эффекта при 580 °С, по-видимому, это обусловлено выделением значительного количества тепла при термоокислительной деструкции, что и определяет наибольшую потерю веса при этой температуре.

В [12] показано, что для аморфной структуры полимера–поливинилацетата наблюдаются три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее, что подтверждает хорошую корреляцию независимых методов исследований: термомеханической деструкции и дифференциально-термического анализа.

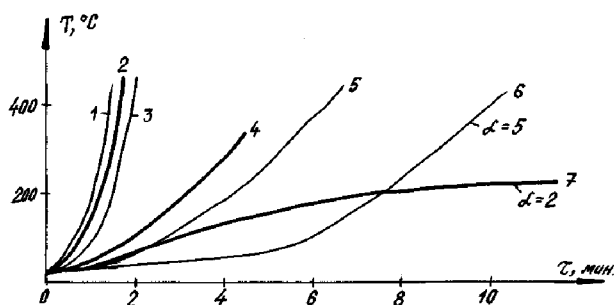


Рис. 6. Изменение температуры металлической подложки на основе сополимерной краски ВА-ДМ с добавками. α – степень вспенивания. 1 – ВА-ДМ; 2 – + ДОДФС (10) + ДНФ (10); 3 – + ДОДФС (10) + ДНФ (10) + ксилит (10) + синтанол (10); 4 – + ПФА (10) + ДНФ (1) + ксилит (10) + TiO_2 (5) + КМЦ (1); 5 – + ДЦДА (10) + АФ (10) + НВ (10); 6 – + АФ (20) + ДНФ (5) + ксилит (5) + крахмал (20) + мочеви́на азотнокислая (5); 7 – + АФ (20) + НВ (20) + ДОДФС (10) + ГТВ (10)

На рис. 6 приведены кинетические кривые роста температур на металлической подложке с краской ВА-ДМ с различными добавками при воздействии пропан-воздушного пламени

Как видно из рис. 6, степень вспенивания краски с модифицирующими добавками составляет 2–5 раз. Мелкопористый кокс предохраняет огнезащитное покрытие от прогрева.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Изучены процессы горения в пропан-воздушном пламени, и впервые показана возможность получения трудногорючих огнезащитных красок на основе сополимера винилацетата с винилхлоридом и фосфорной кислотой.

2. Найдено, что на деревянной подложке скорость горения и потеря веса краски ВА-ВХ уменьшаются при введении добавок меламина, пентаэритрита, аммония фосфорнокислого, а также триэтиленгликоля или ацетата натрия.

3. Установлено, что скорость горения лака МАК-ММА снижается в 4 раза, потеря веса – в 5 раз при введении вспенивающих добавок: смеси ПЭР, АФ, меламина и АН, а также ингибитора горения – фосфорной кислоты.

4. Латекс хлоропреновый с трихлорбутадие-ном становится трудногорючим в присутствии

фосфорной кислоты и вспенивателя: смеси АФ: ПЭР.

5. Натрий вольфрамвокислый обуславливает появление твердого мелкопористого кокса, а смесь аммония фосфорнокислого и диоксидифенилсульфона – трудновоспламеняемого покрытия на основе эмульсии ВА-ДМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abdikarimov M.N.* The Influence of Phosphorus Containing Combinations on the Combustion and Decomposition of Epoxy Resin ED-20 // International Symposium «Chemistry of Flame Front». Almaty, Kazakstan, 1997. October 6-9. P. 43-45.
2. *Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А.* Исследование процессов пиролиза и горючести водно-дисперсионных красок на основе сополимеров винилацетата // Изв. АН РК. Сер. хим. 1999. № 5. С. 100-107.
3. *Нейман Р.Э.* // Успехи химии. 1973. С. 286-295.
4. А.с. ЧССР 5124-75 в РЖПО 6Б 322 П, 1983 г.
5. *Абдикаримов М.Н., Султанбеков Т.К., Жубанов Б.А., Тургумбаева Р. Х., Непропекин С.А., Сыздыков М.И., Хан З.И.* Исследование механизмов горения водно-дисперсионных красок // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тезисы докл. XII симпозиума по горению и взрыву. Черногловка, 2000. Ч. III. С. 74-76.
6. *Абдикаримов М.Н.* Исследование влияния различных добавок на горение водно-дисперсионных красок // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. 2004. № 4 (36). С. 430-433; Четвертый Беремжановский Международный съезд по химии 19-21 октября 2004. Алматы, 2004.
7. *Grassie N.* The thermal degradation of polyvinyl acetate. I. Products and Reaction Mechanism at Low Temperatures // Trans Faraday Soc. 1952. V. 48. Part 4. P. 379-387.
8. *Grassie N.* Determination of the Rate Constants of the Primary Processes involved in the Elimination of Acetic Acid. Trans Faraday Soc. 1953. V.49. Part 7. P.835-842.
9. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 326 с.
10. *Грасси Н.* Химия процессов деструкции полимеров. М.: ИЛ, 1959. 263 с.
11. *Разуваев Г.А., Хохлова Л.В., Троицкий Б.Б.* // Высокомолек. соед. 1973. Т. Б15, № 7. С. 537.
12. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1975.

Резюме

Поливинилацетатты бояулар мен винилацетат негізіндегі эмульсиялардың жану үрдістері металл және ағаш конструкцияларына өрттен қорғайтын жабу ретінде зерттелді. Өрттің қоспалардың бояулардың термиялық деструкциясының механизміне әсері бірінші рет көрсетіліп, нашар жанатын құрамдар ойлап табылды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты на приборе AVATAR-320 в таблетках KBr. Температуры плавления определяли на приборе Voetius. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Алкалоид(амино)метилтиурамдисульфид (2а-г). Общая методика. К водно-этанольному раствору алкалоид(амино)метилксантогената натрия при перемешивании медленно прикапывали спиртовой раствор йода до появления устойчивого желтого окрашивания раствора. Образовавшийся белый осадок тиурамдисульфида отфильтровывали, высушивали на воздухе. После перекристаллизации из этилового спирта получили кристаллическое вещество.

Алкалоид(амино)метилтиураммоносульфид (3а-г). Общая методика. К водному раствору алкалоид(амино)метилксантогената натрия при перемешивании медленно прикапывали 10 – 30% раствор перекиси водорода. По окон-

чании реакции выпавшее кристаллическое вещество (масло) отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987.
2. Газалиев А.М., Журинов М.Ж., Фазылов С.Д. Новые биоактивные производные алкалоидов. Алматы: Ғылым. 1992. 208 с.
3. <http://chemexpress.fatal.ru>
4. Бакбардина О.В. Новые серосодержащие производные алкалоидов цитизин и анабазин // Международ. научно-практ. конф. «Современные проблемы органического синтеза, электрохимии и катализа». Караганда, 2006. С.331-336.
5. Органическая химия / Под. ред. Н.А. Тюкавкиной. М., 2002. Кн. 1. 640 с.

Резюме

Натрийдың алкалоид (амино)метилксантогенатының тотықтырғыш қабілеті зерттелді. Тиурамполисульфидтердің түзілу механизмі қарастырылды. Тотығу реакциясының тиімді жағдайлары анықталды.

*Институт органического синтеза
и углекислоты РК, г. Караганда Поступила 03.07.2006 г.*