

УДК 547.26

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

¹Кенжетаетева С.О., ¹Абуляисова Л.К., ²Ярославцева Е.Д., ¹Норцева М.А.,
¹Файзулина И.К., ¹Рапиков А.Р.

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,
e-mail: kenzhetaeva58@mail.ru;

²Медицинский колледж Карагандинского государственного медицинского университета,
Караганда, e-mail: elena_yaroslavtseva@mail.ru

Взаимодействием натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты был синтезирован этиловый эфир диизопропилфосфонуksусной кислоты, который дальнейшим кислотным гидролизом был превращен в фосфонуksусную кислоту. При исследовании огнезащитных свойств данного соединения было найдено, что фосфонуksусная относится к антипиренам 2 группы, т.е. к средствам, обеспечивающим получение трудновоспламеняемой древесины. Установлено, что с ростом концентрации раствора фосфонуksусной кислоты огнезащитные свойства возрастают. Максимальные антипиреновые свойства наблюдаются при концентрации фосфонуksусной кислоты, равной 30%.

Ключевые слова: антипирены, фосфорорганические соединения (ФОС), огнестойкость

FIREPROOFING PROPERTIES PHOSPHONOACETIC ACID

¹Kenzhetayeva S.O., ¹Abulyaissova L.K., ²Iaroslavtseva I.D., ¹Nortseva M.A.,
¹Faisulina I.K., ¹Rapikov A.R.

¹Karaganda State University named after E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: kenzhetaeva58@mail.ru;

²Medicine College at Karaganda State Medicine University, Karaganda,
e-mail: elena_yaroslavtseva@mail.ru

By interaction of sodium salt of diisopropyl phosphorous acid with ethyl ester of monochloro-acetic acid ethyl ester of diisopropylphosphonic-acetic acid has been synthesized which was further transformed to phosphonic-acetic acid by acidic hydrolysis. When studying fire-protective properties of this compound it was found out that phosphonic-acetic acid belongs to 2nd group antipyrines, that is to the compound which provide obtaining hardly-inflammable wood. It was established that with the increase of concentration of phosphonic-acetic acid solution fire-protective properties grow up. Maximal fire-retarding properties are observed at 30% concentration of phosphonic-acetic acid. When increasing of solution concentration further the weight loss remains constant.

Keywords: flame retardants, organophosphates (OPs), fire resistance

Применение полимерных материалов позволяет повысить степень индустриальности строительства, значительно уменьшить массу зданий и сооружений, улучшить качество работ и отделки, сократить объемы перевозок и трудозатраты на монтаже, что в целом дает значительный экономический и технический эффект. Использование полимерных материалов в строительных конструкциях позволяет также придать сооружениям новые современные формы, значительно улучшить их внешний вид. В то же время, практически все полимерные материалы обладают одним существенным недостатком – повышенной пожарной опасностью. Ежегодное увеличение во всех странах мира числа пожаров, материального ущерба от них связывают с ростом потребления полимерных материалов в строительстве зданий и сооружений, обстановке квартир, одежде, интерьерах автомобилей и т.д.

В настоящее время наиболее распространенным строительным материалом традиционно остается древесина и изделия из нее. Однако наряду с достоинствами, выгодно отличающими ее от других строительных материалов, древесина обладает и недостатками, главными из которых являются легкая воспламеняемость и горю-

честь. В связи с этим важное значение приобретает проблема огнезащиты древесины различными способами, наиболее эффективными из которых являются обработка огнезащитными покрытиями и пропитка специальными составами [1].

В настоящее время эффективным способом повышения огнестойкости материалов является использование специальных веществ – антипиренов. Применение антипиренов базируется на плавлении при действии огня на материал легкоплавких веществ, вводимых в состав материала (например, солей борной кислоты – буры, солей фосфорной и кремниевой кислот: диаммоний фосфат, аммофос, серноокислый аммоний), или на разложении при нагревании веществ, выделяющих газы, не поддерживающие горение (например, аммиак, сернистый газ). В первом случае часть тепла расходуется на плавление антипиренов, что повышает температуру воспламенения, во втором – негорючие газы, выделяющиеся при разложении солей, препятствуют распространению пламени [2].

К требованиям, предъявляемым к антипиренам относятся:

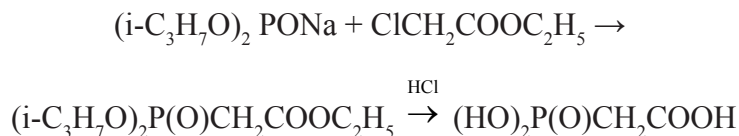
- препятствовать горению и тлению защищаемого материала;

- не вызывать коррозии металлических частей;
- долговременность действия;
- не повышать гигроскопичных свойств древесины;
- не быть ядовитыми для людей и животных;
- не влиять на лакокрасочные покрытия, нанесённые на пропитанную древесину;
- обеспечивать (самостоятельно или совместно с вводимыми в одном растворе антисептиками) биостойкость пропитываемого материала;
- не создавать затруднений при механической обработке материала;
- не влиять на свойства пропитываемого материала;
- не быть дефицитными.

В качестве антипиренов хорошо зарекомендовали себя соединения, содержащие элементы V и VII групп таблицы Менделеева, а также некоторые элементы других

групп; наиболее эффективны соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы [3, 4]. Во многих случаях для проявления синергического эффекта эти элементы применяют в сочетании. Среди фосфорорганических соединений известно немало соединений, обладающих огнезащитными свойствами, однако исследования в этой области охватывают неполный перечень классов этих веществ. В связи с этим, с целью поиска новых фосфорорганических огнезащитных веществ, нами была синтезирована фосфонуксусная кислота и исследована возможность ее использования в качестве антипирена.

Нами взаимодействием натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты был синтезирован этиловый эфир диизопропилфосфонуксусной кислоты, кислотным гидролизом которого была получена фосфонуксусная кислота:



Чистоту фосфонуксусной кислоты определяли хроматографическим методом, а состав и строение – методом сравнения физико-химических констант с литературными данными и с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектре соединения присутствуют полосы поглощения, характерные для групп: OH (3331 см^{-1}), P-O-C (1070 см^{-1}), P=O (1190 см^{-1}).

Изучение огнезащитных свойств фосфонуксусной кислоты было проведено согласно ГОСТа 16363-76 [5].

Сущность данного метода заключается в определении потери массы образца древесины, обработанного растворами фосфонуксусной кислоты в определенных концентрациях по сравнению с необработанным образцом.

$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} 100,$$

где m – потеря массы образца, %; m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г.

За результат испытания принимают среднюю арифметическую величину десяти испытаний, а эффективность использования в качестве огнезащитного вещества определяют следующим образом: если образец теряет не более 9% массы, то он относится к антипиренам 1 группы – это средства, обеспечивающие получение трудногорае-

мой древесины; если образец теряет от 9% до 30%, то он относится к антипиренам 2 группы – это средства, обеспечивающие получение трудновоспламеняемой древесины; и если образец теряет более 30%, то он относится к 3 группе – соединения данной группы не могут быть использованы для защиты от огня.

Так, на сухие и взвешенные образцы (по три для каждого пропиточного раствора) со всех сторон наносили пропиточные составы, которые представляли собой растворы фосфонуксусной кислоты с концентрациями 5, 10, 20 и 30%. Выбор значений концентраций обусловлен поиском наиболее оптимального средства огнезащиты, эффективного уже при невысоких концентрациях. Концентрации известных и широко применяемых в практике пропиточных растворов антипиренов в основном не превышают 50%. Использование растворов антипиренов с более высокими значениями концентраций не является экономически целесообразным, затрудняется сушка объектов, снижаются эксплуатационные характеристики, повышается токсичность.

Образцы древесины были изготовлены в виде прямоугольных брусков с поперечным сечением (10·10 мм) и длиной вдоль волокон 50 мм.

Сушку обработанных образцов проводили в течение 21 суток. Высушенные образцы древесины вновь взвешивали с по-

грешностью не более 0,001 г. По разности массы образца до нанесения покрытия и перед сжиганием определяли привес покрытия.

Огневое испытание осуществляли в специальном коробе. По истечении двух минут горелку выключали и оставляли образец в приборе до остывания.

Остывший образец извлекали из короба и выдерживали при температуре 20°C до постоянной массы, после чего проводили взвешивание. После огневой обработки об-

разец древесины, не пропитанный исследуемыми растворами, полностью терял свою форму и потеря массы необработанного образца древесины составила 85%. Образцы древесины, обработанные пропиточными растворами исследуемой фосфонуксусной кислоты, полностью или частично сохраняли свою форму.

Результаты испытаний образцов, пропитанных растворами фосфонуксусной кислоты различной концентрации, на огнезащитную активность приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования огнезащитных свойств фосфонуксусной кислоты

Концентрация, %	Масса образцов до пропитки, г	Масса образцов после пропитки, г	Масса образцов после сжигания, г	Потеря массы, %	
				Индивидуальная	Средняя
5	2,0249	2,0376	1,4759	28,9	29,8
	2,0421	2,0550	1,4432	29	
	2,0834	2,0912	1,4885	29,2	
10	2,0108	2,0237	1,4590	27,6	28
	2,0323	2,0443	1,4759	28,1	
	2,0612	2,0732	1,4885	27,9	
20	2,0504	2,0682	1,5532	24,9	26,4
	2,0816	2,0991	1,5680	25,3	
	2,0406	2,0605	1,5495	26,8	
30	2,0107	2,0253	1,6081	23,6	23
	2,0745	2,0894	1,6485	21,1	
	2,0987	2,1162	1,6654	22,3	

Как показали результаты экспериментов, с ростом концентрации раствора фосфонуксусной кислоты величина потери массы уменьшается, соответственно увеличиваются огнезащитные свойства.

В продолжение исследований было изучено влияние изменения концентрации раствора исследуемого потенциального антипирена на потерю массы образцами древесины при огневой обработке. Установлена концентрация, при которой фос-

форорганическое соединение проявляет максимальные антипиреновые свойства. Максимальные антипиреновые свойства наблюдаются при концентрации фосфонуксусной кислоты, равной 30%. Нами найдено, что при дальнейшем повышении концентрации раствора потеря массы остается постоянной.

Зависимость потери массы образцов, обработанных растворами фосфонуксусной кислоты от концентрации приведена на рис. 1.

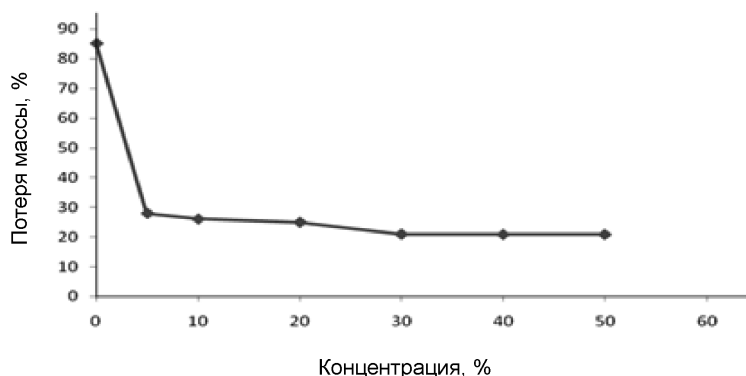


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов, обработанных растворами фосфонуксусной кислоты от концентрации

Средняя арифметическая величина потери массы в наших экспериментах составила 25,5%, что позволяет отнести фосфонуксусную кислоту, согласно общепринятой классификации, к антипиренам 2 группы.

Экспериментальная часть

Синтез натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 11 мл (0,075 моль) диизопропилфосфита и 70 мл бензола. Перемешивая раствор диизопропилфосфита, небольшими кусочками постепенно добавляют 1,15 г (0,05 моль) металлического натрия. Реакционную смесь выдерживают в условиях равномерного кипения. Для полного растворения натрия необходимо 2-2,5 часа времени.

Синтез этилового эфира фосфонуксусной кислоты

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают свежеприготовленный раствор натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты и при энергичном перемешивании добавляют по каплям свежеперегранный этиловый эфир монохлоруксусной кислоты (5,3 мл, 0,05 моль) со скоростью, поддерживающей слабое кипение. Реакционную смесь перемешивают еще час и оставляют на ночь. Выпавший хлорид натрия отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают абсолютным бензолом. Отгоняют растворитель из фильтрата, затем перегоняют эфир фосфонуксусной кислоты. $T_{\text{кип.}} = 141-143^{\circ}\text{C}$
 $n_d^{20} = 1,4320$.

Синтез фосфонуксусной кислоты

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают этиловый эфир диизопропилфосфонуксусной кислоты (12,6 г, 0,56 моль) и 60 мл 6N HCl. Смесь перемешивают при 100-120 °C в течение 7 часов. Затем заменяют обратный холодильник на прямой и с целью освобождения от соляной кислоты в большом количестве добавляя воду, перегоняют до достижения pH=5-6. Затем при пониженном давлении перегоняют. После отгона воды и кислоты остается густая жидкость коричневого цвета, которую кипятят с активированным углем, выделяют выпавшие кристаллы фосфонуксусной кислоты. очищают перекристаллизацией из воды. Температура плавления 139,5 °C. Выход 58%.

Список литературы

1. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
2. Способы и средства огнезащиты древесины (руководство). ВНИИПО. – М., 1994.
3. Сугралина Л.М., Омашева А.В., Салькеева Л.К., Кенжетаева С.О. Исследование огнезащитных свойств нового фосфорсодержащего мономера // Вестник Карагандинского университета. – Серия «Химия». – 2012. – № 4 (68). – С. 29-33.
4. Плотникова Г.В., Егоров А.Р., Халиулин А.К., Сухов Б.Г., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А. Доступные фосфорорганические соединения как замедлители горения // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 6. – С. 26-29.
5. ГОСТ 16363-76 (СТ СЭВ 4686-84). Средства защитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств.