

УДК 614.841.411: 667.637

АНТИПИРЕНЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

© 2014 С.В. Афанасьев¹, В.М. Балакин²

¹Тольяттинский государственный университет

²Уральский лесотехнический университет, г. Екатеринбург

Поступила в редакцию 24.10.2013

Приведена обзорная информация по фосфорсодержащим антипиренам. В результате проведенного исследования уточнен механизм их действия. Параллельно с этим сформулированы основные принципы рецептуростроения, позволяющие расширить ассортимент выпускаемых огнезащитных составов
Ключевые слова: древесина, антипирены, фосфорсодержащие соединения, механизм огнезащиты, принципы рецептуростроения, эффективность.

Наиболее эффективными, с точки зрения обеспечения огнезащиты в твердой фазе и при тлении, являются азот-фосфорсодержащие соединения, способные при нагревании разлагаться с образованием фосфорной кислоты. Под влиянием введенного в целлюлозосодержащие материалы фосфора изменяется механизм их термораспада. Антипиренный эффект фосфорной кислоты по отношению к древесному комплексу обусловлен, в основном, резким изменением механизма термических превращений углеводной части древесного комплекса. В результате этого снижается эффективная энергия активации процесса дегидратации, понижается температура ее начала, увеличиваются скорость образования и количество выделяющейся воды [1 - 4].

Как показали исследования авторов [5], полученные на образцах древесины после обработки Р-,N-содержащим пропиточным составом, структура поверхностного слоя заметно изменяется. На поверхности необработанного образца обнаруживаются типичные элементы сосны, а именно – микрофибриллы в виде лентоподобных образований и волокна с окаймленными порами округлой формы. После пропитки составом «КСД-А» (марка 1) поры уже не были видны, а между микрофибриллами наблюдались поперечные образования – «тяжи», свидетельствующие об образовании пространственно-сшитой структуры. По информации Асеевой Р.М., Серкова Б.Б. и Сивенкова А.Б. в случае использования в качестве антипирена вспучивающегося окисленного крахмала структура поверхностного слоя древесины уже не меняется, под действием огня на образцах формируется вспененный коксовый слой

толщиной 28 – 31 мм при расходе состава 300 г/м² и внешнем тепловом потоке 30 – 50 кВт/м² [5].

В ряде трудов Леоновича А.А. изучены составы на основе солей и кислот фосфора и азотсодержащих соединений, предложен механизм их действия. В соответствии с ним свойство огнезащитности связано с увеличением количества теплоты, необходимой для глубокого разложения материала и одновременным уменьшением количества выделяемой теплоты [6]. При определенном соотношении указанных тепловых эффектов самостоятельное горение материала становится термодинамически невозможным. Также установлено, что при возгорании огнезащитной древесины антипирен взаимодействует с компонентами древесины: в остатке удерживается 86-95% фосфора и 48-59% азота от исходного количества. По мере разложения доля этих элементов возрастает, в результате чего повышается эффективность огнезащитного действия [7].

В работе Покровской Е.Н. [8] рассматриваются процессы мягкого фосфорилирования целлюлозы фосфорорганическими соединениями (температурный интервал мягкого фосфорилирования составляет от 20 до 80 °С), разработан системный подход к созданию новых составов комплексного огнезащитного действия. Установлено, что эфиры, амиды кислот фосфора и олигофосфозаны увеличивают выход кокса при терморазложении.

Наиболее эффективными являются неорганические и органические азотсодержащие соединения, способные разлагаться с образованием газообразных продуктов – аммиака и азота [9]. Подробно их действие на горючесть целлюлозных материалов рассматривается в работах Сарсембиновой Б.Т. [10].

Авторами [5] приведены экспериментальные данные о сравнительных испытаниях эффективности и механизма действия двух огнезащитных

Афанасьев Сергей Васильевич, доктор технических наук, профессор. E-mail:svaf77@mail.ru

Балакин Владимир Михайлович, кандидат химических наук, профессор. E-mail:balakin_v.m@mail.ru

систем для древесины, относящихся по молекулярному строению и химическому составу к различным классам соединений. В качестве азот-фосфорсодержащего антипирена взят известный пропиточный состав «КСД-А» (марка 1). В роли прототипа выбран пленкообразующий состав, полученный низкотемпературным каталитическим окислением крахмала молекулярным кислородом в водной щелочной среде [11]. Достоинством окисленного крахмала является тот факт, что окисление не затронуло структуру макромолекул полисахарида и не привело к разрушению основных цепей.

По данным [12], соединения с вышеуказанным способом получения проявляют свойства высокомолекулярных антипиренов вспучивающегося (интумесцентного) типа. Иными словами, они могут выполнять несколько различных функций, свойственных азот-фосфорсодержащим огнезащитным составам. Авторы [5] отмечают, что окисленный в мягких условиях крахмал обладает одновременно свойствами связующего, пленкообразующего и коксообразующего субстрата, газообразователя и вспенивающего агента, активатора реакций дегидратации и карбонизации полимеров.

Огнезащитные составы, нанесенные на древесину сосны, во много раз повышают ее сопротивляемость воспламенению. Удлиняется не только период до воспламенения образцов, но и возрастают значения критического теплового потока, необходимого для их воспламенения.

Некоторые из рекомендованных антипиренов характеризуются пониженным значением pH. Введением аминов можно предотвратить нежелательное разрушение структуры целлюлозы кислотными реагентами и сохранить тем самым несущую способность строительных конструкций [13, 14].

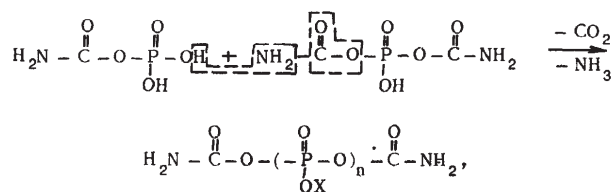
Существенным недостатком огнезащитных составов, содержащих азот и фосфор, является то, что они способствуют выщелачиванию низкомолекулярной части и обесцвечиванию древесины. Это препятствует использованию ее в качестве декоративного материала [3].

Для устранения данного недостатка необходимо использовать комплексные огнезащитные составы, в качестве которых в настоящее время большое распространение получили многокомпонентные системы. Указанные композиции наряду с катализатором дегидратации и карбонизации органической составляющей древесины (фосфорсодержащие соединения), и газообразователя (азотсодержащие соединения), содержат полимерную пленкообразующую основу [15, 16].

Наиболее известными и применяющимися в промышленных масштабах огнезащитными средствами, способными образовывать вспученный

слой на поверхности древесины и древесных композиционных материалов, являются полиамидофосфаты, получаемые конденсацией ортофосфорной кислоты и карбамида. В нашей стране теоретические основы получения и применения этих составов разработаны в Ленинградской лесотехнической академии под руководством профессора А.А. Леоновича [6, 17,18].

Согласно [19] огнезащитный состав марки КМ может быть синтезирован реакцией конденсации ортофосфорной кислоты с карбамидом в безводной среде. Химический процесс протекает с образованием полиамидофосфатов по следующей схеме:



где X – группы: –H; –NH₄; –CO; –NH₂

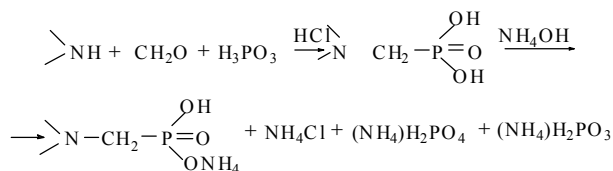
Одним из наиболее эффективных антипиренов на основе полиамидофосфатов является огнезащитная композиция под условным названием ФМД.

Данный продукт имеет высокую эффективность и не ухудшает прочность древесностружечных плит. Существенные его недостатки – содержание в составе токсичного и дефицитного продукта – дициандиамида. Кроме того, при длительном хранении рабочего раствора наблюдается явление кристаллизации.

С использованием дициандиамида в Санкт-Петербургском государственной лесотехнической академии и РНПЦБП (Беларусь) был создан огнезащитный состав, являющийся эффективным антипиреном и обладающий клеевыми свойствами [20, 21].

Из водорастворимых огнезащитных средств для древесных плит следует отметить разрабатываемый кафедрой технологии переработки пластических масс Уральского государственного лесотехнического университета новый класс огнезащитных составов на основе аммонийных солей моно- и полиметиленфосфоновых кислот [22].

Амино- и полиаминометиленфосфонаты аммония получают конденсацией аминов (этиленамин, гексаметилендиамин, этилендиамин) или полиаминов (полиэтиленполиамин ПЭПА) с формальдегидом и фосфористой кислотой по схеме:



Из этого класса огнезащитных составов до промышленного производства доведены антипирены «Амифол» и «Аммафон».

Таким образом, анализ литературных данных показывает перспективность разработки и применения в качестве огнезащитных средств для древесины и древесных композиционных материалов фосфорсодержащих соединений в комбинации с карбамидоформальдегидными смолами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлова А.М. Петрова Е.А. Огнезащита древесины // Пожаровзрывобезопасность. 2002. №2. С. 8 – 17.
2. Новый метод синтеза фосфорсодержащих эфиров целлюлозы / Д.А. Предводителев, Э.Е. Нифантьев, З.А. Роговин // Высокомолекулярные соединения. 1966. Т.8. №1. С.76-79.
3. Пожарная опасность строительных материалов / А.Н. Баратов, А.А. Андрианов, А.Я. Корольченко и др. [под ред. А.Н. Баратова]. М.: Стройиздат 1988. 380 с.
4. Покровская Е.Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементо-органических соединений. М.: Издательство АСВ. 2003. 104 с.
5. Горение древесины и ее пожароопасные свойства / Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков. М.: Пожнаука. 2010. 262 с.
6. Леонович А.А., Шалун Г.Б. Огнезащита древесных плит слоистых пластиков. М.: Лесная промышленность. 1974. 128 с.
7. Петрова Е.А. Снижение горючести материалов на основе древесины. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва. 2003. 132 с.
8. Покровская Е.Н. Механизм огнезащитного действия фосфорсодержащих соединений применительно к древесно-целлюлозным материалам // Химия древесины. 1991. №4. С.91-94
9. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка. Монография. Самара. СНЦ РАН. 2012. 298 с.
10. Фосфор- и азотсодержащие антипирены в ингибировании горения полимеров / Б.Т. Сарсембинова, И.И. Никитина, К.М. Гибов // Тракаты института хим. наук АН КазССР – 1990. С. 175-192.
11. Патент США №5484914. Fire-retardant composition and process / И.П. Скибида, Ан.М.Сахаров, Ал. М. Сахаров. Оубл. 1996.
12. Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Часть 1. Исследование горючести и воспламеняемости / А.Б. Сивенков, Б.Б. Серков, Р.М. Асеева, А.М. Сахаров, П.А. Сахаров, И.П. Скибида // Пожаровзрывобезопасность. 2002. Т.11. №1. С.39 – 44.
13. О механизме действия фосфорсодержащих замедлителей горения полимеров / Б.Т. Сарсембинова, И.И. Никитин, К.М. Гибов, Б.А. Жубанов // Изв АН КазССР. 1986. Т. 66. С.158-190.
14. Термическое превращение фосфата гексаметилентетрамина / Б.Т. Сарсембинова, К.М. Гибов, И.И. Никитина // Изв. АН КазССР, Серия химическая. 1988. №6. С. 80-85.
15. Weil E.D. Enciclopedia of chemical technology. Wiley-Interscience: New York. 1980. V.10. P. 348-419.
16. Органические покрытия пониженной горючести / А.Н. Мышляковский, А.Д. Лыков, В.Н. Ренкин. Л.: Химия, 1989. 184 с.
17. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит. Л.: ЛГУ. 1978. 175 с.
18. Леонович А.А., Шелоумов А.В. Снижение пожарной опасности древесных материалов, изделий и строительных конструкций. С.-Пб. СПбГПУ. 2002. 59 с.
19. Леонович А.А., Васильев В.В. Обеспечение огнезащитности древесно-стружечных плит с помощью амидофосфата КМ // Деревообрабатывающая промышленность. 1997. №5. С.6-7.
20. ТУ РБ 37482175.002-1998 Антипирены синтезированные, пленкообразующие для древесных материалов СПАД-0 и СПАД-10. Технические условия.
21. Тычино Н.А. Пленкообразующий антипирен связующее для древесностружечных плит // Материалы научно-техн. конф. «Древесные плиты: теория и практика». Санкт-Петербург. С-ПбЛА. 17-18 марта 1999 г. С-Пб.С-ПбЛА.1999. С.46-48
22. Таланкин В.С. Синтез и свойства водорастворимых полимерных и олигомерных аминокетилфосфоновых кислот. Дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск 1987. 147 с.

FIRE RETARDERS BASED ON PHOSPHORUS COMPOUNDS AND AMINO ALDEHYDE RESINS

© 2014 S.V. Afanasyev¹, V.M. Balakin²

¹Togliatti State University

²Ural Region University of Forest Industry, Yekaterinburg

The overview data on phosphorus-containing fire retarders have been introduced. The study has clarified the mechanism of their action. In parallel with this the main principles of compounding formulation have been defined which allow expanding the range of fire-retarding compositions being produced.

Key words: timber, fire retarders, phosphorus compounds, fire-retarding mechanism, principles of compounding formulation, efficiency.

Sergey Afanasyev, Doctor of Engineering Science.

E-mail: svaf77@mail.ru

Vladimir Balakin, Doctor of Chemistry, Professor.

E-mail: balakin_v.m@mail.ru