

Поиск новых фосфорорганических антипиренов

The search of novel organophosphorous antipyrenes

Салькеева Л.К.¹, Кенжетоева С.О.¹, Ярославцева Е.Д.², Жайна¹, Парменбек Н.¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);

²Медицинский колледж при Карагандинском государственном медицинском университете

Диизопропилфосфорлы қышқылы натрийлық тұзының монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен әрекеттесуі арқылы диизопропилфосфонсірке қышқылының этилді эфирі синтезделді. Ол қышқылдық гидролиз нәтижесінде фосфонсірке қышқылына ауыстырылды. Осы қосылыстың өрттен сақтау қасиетін зерттеу барысында, фосфонсірке қышқылы антипирендердің 2 тобына, яғни қиын тұтанатын ағаштар алуды қамтамасыз ететін құралдарға, жататыны табылды. Фосфонсірке қышқылы ерітіндісінің концентрациясы артқан сайын өрттен сақтау қасиеті де өсетіні анықталды. Ең жоғары антипирендік қасиет фосфонсірке қышқылының концентрациясы 30 % болғанда байқалады. Ерітіндінің концентрациясы одан әрі артқанда массаның жоғалуы тұрақты болады.

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

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 горючесть. 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: диаммонийфосфат, аммофос, сернокислый 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].

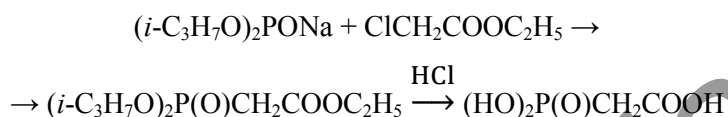
К требованиям, предъявляемым к антипиренам, относятся:

- 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.

Одним из лучших антипиренов является диаммоний фосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (аммоний фосфорнокислый двузамещенный), который при нагревании выделяет окислы фосфора, покрывающие древесину защитной плёнкой, и негорючий газ — аммиак. Диаммонийфосфат обычно применяется в смеси

с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Хорошим антипиреном является также смесь фосфорнокислого натрия с сульфатом аммония.

С наилучшей стороны в качестве антипиренов зарекомендовали себя соединения, содержащие элементы V и VII групп таблицы Менделеева, а также некоторые элементы других групп; наиболее эффективны соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы. 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. Кроме того, взаимодействием натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты был синтезирован этиловый эфир диизопропилфосфонуксусной кислоты, который в результате дальнейшего кислотного гидролиза был превращен в фосфонуксусную кислоту.



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 ГОСТу 16363–76 [3].

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

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

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 трудногораемой 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 изготавливали в виде прямоугольных брусков с поперечным сечением $(10 \times 10 \text{ мм})$ и длиной вдоль волокон 50 мм.

Сушку обработанных образцов проводили в течение 21 суток. Высушенные образцы древесины вновь взвешивали с погрешностью не более 0,001 г. По разности массы образца до нанесения покрытия и перед сжиганием определили 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 °С до постоянной массы, после чего проводили взвешивание. После огневой обработки образец 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 таблице.

Т а б л и ц а

Результаты исследования огнезащитных свойств фосфонуксусной кислоты

Концентрация, %	Масса образцов до пропитки, г	Масса образцов после пропитки, г	Масса образцов после сжигания, г	Потеря массы, %	
				Средняя	Максимальная
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 фосфорорганическое 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 рисунке.

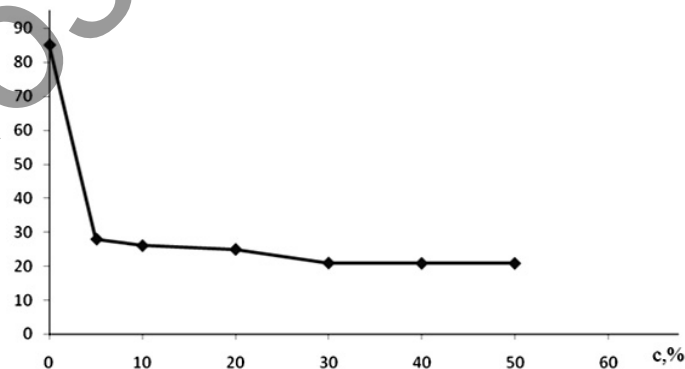


Рис. Зависимость потери массы образцов, обработанных растворами фосфонуксусной кислоты, от концентрации: по горизонтали — концентрация, %; по вертикали — потеря массы, %

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 ч 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. $T_{\text{кип.}}=141-143\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n_d^{20} = 1,4320$.

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 6 н. HCl. Смесь перемешивают при 100–120 °C в течение 7 ч. Затем заменяют обратный холодильник на прямой и, с целью освобождения от соляной кислоты, в большом количестве добавляют воду и перегоняют до достижения pH = 5–6. Затем перегоняют при пониженном давлении. После отгона воды и кислоты остается густая жидкость коричневого цвета, которую кипятят с активированным углем, выделяют выпавшие кристаллы фосфонуксусной кислоты и очищают перекристаллизацией из воды. Температура плавления 139,5 °C. Выход 58 %.

References

1. The methods and ways of fire-protection of wood (manual). — M., 1994.
2. Taubkin S.I. The bases of fire-protection of cellulose materials. — M.: Chemistry, 1960. — P. 283.
3. USS 16363–76. The methods of wood protection. The method of determination of fire-protection properties.