

Л.М.Сугралина, Л.К.Салькеева, В.М.Шайхутдинов,  
А.В.Омашева, С.О.Кенжетаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова  
E-mail: sugralinalm@yandex.ru

## Исследование огнезащитных свойств нового фосфорсодержащего полимера

Впервые была проведена эмульсионная инверсионная полимеризация стирилфосфоновой кислоты по радикально-цепному механизму. Оптимальные условия полимеризации были подобраны посредством варьирования рецептуры полимеризационной среды. Полученный латекс был использован в качестве пропиточного раствора для исследования антипиреновых свойств синтезированной полистирилфосфоновой кислоты. Было показано, что эмульсию можно отнести ко II-ой группе веществ, которые обеспечивают получение трудновоспламеняемой древесины, следовательно, латекс на основе полистирилфосфоновой кислоты обладает определенными огнезащитными свойствами.

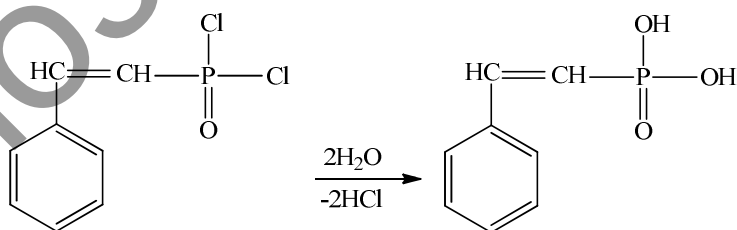
*Ключевые слова:* фосфорорганические полимеры, фосфорорганические мономеры, стирилфосфоновая кислота, инверсионная эмульсионная полимеризация, латекс, антипирены, огнезащитные свойства.

Фосфорорганические полимеры — термо- и звукоизоляционные материалы, стабилизаторы пластмасс, для них характерны высокая огнестойкость, хорошая адгезия к металлам, стеклу и другим материалам, ионообменные и комплексообразующие свойства, что определяет интерес к их практическому применению [1].

Большинство полимеров, имеющих промышленное значение, горят на воздухе, что является серьезнейшим сдерживающим фактором для их более широкого и разностороннего применения. Введение в полимеры антипиренов, хотя и не способно полностью предотвратить разрушение органических полимеров при контакте с пламенем, однако существенно уменьшает скорость распространения пламени вплоть до получения самозатухающего материала. Наилучший эффект достигается при использовании химически активных антипиренов, в частности, фосфорорганических мономеров, когда замедлитель горения входит в состав полимерной цепи [2]. Наиболее простой и эффективный способ построения таких цепей — гомо- и сополимеризация фосфорорганических мономеров. В связи со сказанным выше мы решили провести исследование, целями которого являются синтез нового гетероатомного полифункционального полимера и исследование его возможных практически ценных свойств.

### Экспериментальная часть

Синтез стирилфосфоновой кислоты осуществлялся по следующей схеме:



При охлаждении льдом и перемешивании к 10 мл воды прибавили 2,2 г ранее синтезированного дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты.

Далее смесь выдерживали при 25 °С в течение 30 мин, осадок отфильтровали, высушили на воздухе и получили 1,7 г (94 %) целевого продукта. Полученную стирилфосфоновую кислоту перекристаллизовали из воды. Т. пл. 143–145 °С.

В ИК-спектре стирилфосфоновой кислоты обнаружены полосы поглощения, характерные для следующих функциональных групп: PO — 1290 см<sup>-1</sup>, C–H — 2828 см<sup>-1</sup>, C=C — 1621 см<sup>-1</sup>.

*Методика проведения эмульсионной инверсионной полимеризации.* В трёхгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, последовательно вводили воду, мономер, инициатор, эмульгатор и циклогексан. В качестве инициатора был взят ДАК, в качестве органической фазы — циклогексан, эмульгатора — твин-85. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при

температуре 60 °С. Полученную эмульсию осадили в ацетон и получили аморфный порошок белого цвета.

*Методика определения огнезащитной эффективности средств огнезащиты.* Образцы древесины (сосна) изготавливали в виде прямоугольных брусков с поперечным сечением 10×10 мм и длиной вдоль волокон 50 мм.

На сухие и взвешенные образцы (по три для каждого пропиточного раствора) со всех сторон наносили пропиточные составы и сушили в течение 21 суток (органические растворители) при температуре 25 °С. Высушенные образцы взвешивали с точностью до 0,001 г. По разности массы образца до нанесения покрытия и перед сжиганием определили привес покрытия.

Огневое испытание осуществляли в керамическом коробе с установленной внутри газовой горелкой. Образец закрепляли в держателе и опускали в керамический короб, где уже была включена газовая горелка. По истечении двух минут газовую горелку выключали и оставляли образец в приборе до остывания. Остывший образец извлекали и выдерживали при температуре 20 °С до постоянной массы, после чего проводили взвешивание.

#### *Результаты и обсуждение*

В последнее время ненасыщенные фосфорорганические соединения и полимеры на их основе приобретают все большее практическое значение и находят самое разнообразное применение, начиная с техники и заканчивая медициной [3, 4].

Одним из таких фосфорорганических соединений является стирилфосфоновая кислота. Её производные очень хорошо изучены в лаборатории химии высокомолекулярных соединений химического факультета Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова. Также исследованы свойства и реакционная способность самой стирилфосфоновой кислоты в свободнорадикально-цепных процессах [5].

В продолжение исследования реакционной способности стирилфосфоновой кислоты мы решили изучить ее полимеризационные свойства, проведя процесс в эмульсии. Эмульсионная полимеризация этого мономера может иметь свои особенности и отличия по сравнению с эмульсионной полимеризацией известных виниловых мономеров [6].

Для проведения эмульсионной полимеризации мономер предварительно диспергируется в жидкости, практически не растворяющей ни мономер, ни полимер, обычно в воде, и в виде эмульсии подвергается полимеризации. Но исследуемый мономер растворяется в воде, следовательно, для синтеза полимера возможна инверсионная эмульсионная полимеризация, когда водный раствор гидрофильного мономера эмульгируется в гидрофобной органической жидкости в присутствии эмульгатора. В качестве инициатора полимеризации применяются вещества, растворимые в воде или органических растворителях. По механизму полимеризации такие инверсионные эмульсионные системы почти не отличаются от обычных систем. Осуществив такой процесс, нам удалось получить латекс полистирилфосфоновой кислоты.

В последние годы приобретает все большую актуальность проблема придания огнезащитных свойств полимерным материалам различной природы и назначения. В настоящее время существует широкий ассортимент антипиренов, представляющих собой гетероатомные органические и неорганические соединения чрезвычайно разнообразного химического строения, который, тем не менее, не способен в достаточно полной мере удовлетворить нужды бурно развивающейся полимерной промышленности.

В связи с этим интенсифицировались научные исследования по разработке и внедрению средств огнезащиты полимерных материалов, среди которых особое место занимают фосфорорганические соединения.

Как известно, наиболее распространенным строительным материалом традиционно является древесина и другие целлюлозосодержащие материалы (ЦСМ) и изделия из них. Однако, наряду с достоинствами, выгодно отличающими её от других строительных материалов, древесина и ЦСМ обладают недостатками, главными из которых являются легкая воспламеняемость и горючесть. Одним из наиболее эффективных средств огнезащиты древесины и ЦСМ является пропитка — введение в материал специальных веществ — антипиренов.

Оценку противопожарной эффективности выбранных потенциальных средств огнезащиты древесины осуществляли согласно ГОСТу 16363–76 [7].

После огневой обработки образец древесины, не пропитанный исследуемыми растворами, полностью терял свою форму (рис. 1).

Образцы древесины, обработанные пропиточными растворами исследуемых полимерных фосфорорганических веществ, полностью или частично сохраняли свою форму после огневой обработки (рис. 2, 3).



Рисунок 1. Образец необработанной древесины после огневой обработки

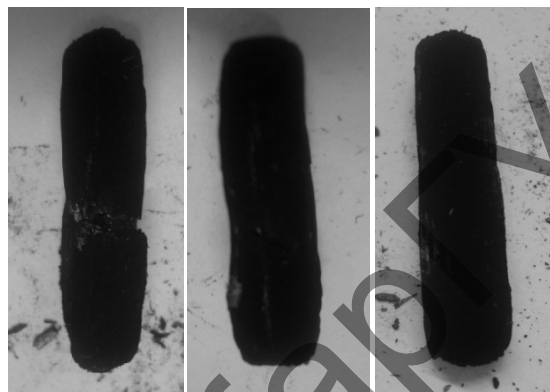


Рисунок 2. Образцы древесины, пропитанные 0,5 % раствором эмульсии, после огневой обработки

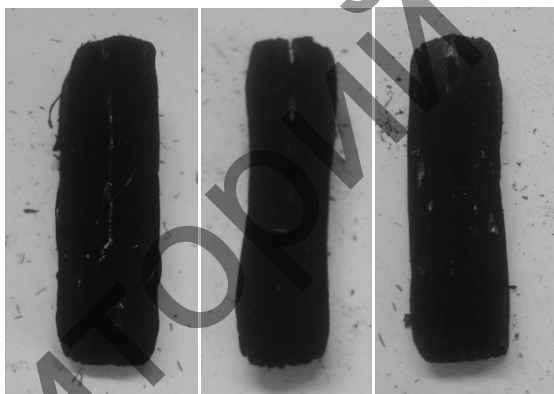


Рисунок 3. Образцы древесины, пропитанные 5 % раствором эмульсии, после огневой обработки

В процессе сжигания наблюдалось небольшое выделение дыма, но не происходило самозатухания пропитанного бруска, что свидетельствует о наличии определенных антипиреновых свойств полистирилфосфоновой кислоты.

Оценку огнезащитной эффективности определяли по потере массы образца после сгорания по формуле

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

где  $m$  — потеря массы, %;  $m_1$  — масса образцов древесины после пропитки, г;  $m_2$  — масса образцов до пропитки, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех определений для каждого пропиточного раствора. Результаты представлены в таблице.

В соответствии с ГОСТом 16363–76, если потеря массы составляет не более 9 %, то вещества относят к I-ой группе огнезащитной эффективности, более 9 %, но менее 30 % — ко II-ой группе. I и II-е группы веществ обеспечивают получение трудновоспламеняемой древесины. Если потеря массы составляет 30 % и более, то эти вещества не обеспечивают огнезащиты и относятся к III-ей группе. Следовательно, эмульсия на основе полистирилфосфоновой кислоты, использованная в качестве пропиточного раствора, может быть отнесена ко II-ой группе огнезащитной эффективности.

## Оценка огнезащитной эффективности латекса полистирилфосфоновой кислоты

Название вещества	Масса образцов древесины до пропитки, г ( $m_2$ )	Масса образцов древесины после пропитки, г ( $m_1$ )	Масса образцов древесины после сжигания, г	Потеря массы, % ( $m$ )	
Эмульсия на основе полистирилфосфоновой кислоты [0,54 %]	1,5287	1,5435	1,2078	21,74	20,21
	1,7387	1,7522	1,4226	18,81	
	1,6575	1,6730	1,3370	20,08	
Эмульсия на основе полистирилфосфоновой кислоты [5,43 %]	1,8377	1,8545	1,5823	15,99	15,64
	1,4968	1,5187	1,5923	15,75	
	1,8768	1,8901	1,5627	15,19	
	1,7112		0,0801		95,32

Таким образом, в результате выполненной работы синтезирован полифункциональный фосфорорганический мономер, на основе которого впервые был получен полимер методом инверсионной эмульсионной полимеризации, подобраны оптимальные условия проведения процесса (рецептура, температура). Синтезированный латекс полистирилфосфоновой кислоты исследован на огнезащитные свойства. Установлено, что эмульсия на основе полученного высокомолекулярного соединения проявляет определенные антипиреновые свойства и может потенциально найти применение в качестве пропитывающего состава.

## Список литературы

- 1 Шулындин С.В., Левин Я.А., Иванов Б.Е. Сополимеризация непредельных фосфорорганических мономеров // Успехи химии. — 1981. — Т. 50. — С. 1653.
- 2 Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // Успехи химии. — 1984. — Т. 53. — С. 326.
- 3 Макаров К.С., Соловьева Т.К., Ткачик И.Н. Сополимеризация диеновых фосфорорганических мономеров // Высокомолекулярные соединения. — 1972. — Т. 14. — С. 829.
- 4 Пурдела Д., Вьлчану Р. Химия органических соединений фосфора. — М.: Химия, 1972. — 752 с.
- 5 Исакова Ж.Б., Смаилов Д.К., Кажмуратова А.Т. и др. Сополимеризация бутадиена с винилбутиловым эфиром // Химический журнал Казахстана. — 2009. — № 2. — С. 75.
- 6 Куренков В.Ф., Вержникова Л.С., Мягченков В.А. Инверсионная эмульсионная полимеризация акриламида в присутствии NaOH // Высокомолекулярные соединения. — 1984. — Т. 26. — С. 535.
- 7 Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. — М.: Химия, 1976. — 160 с.

Л.М.Сугралина, Л.К.Салькеева, В.М.Шайхутдинов, А.В.Омашева, С.О.Кенжетаяева

## Жаңа фосфорқұрамды полимерлердің оттан қорғау қасиеттерін зерттеу

Алғаш рет стирилфосфон қышқылының радикалды-тізбекті механизм бойынша эмульсионды инверсионды полимерленуі жүзеге асырылды. Полимерленудің қолайлы жағдайы полимеризациялық ортаның рецептурасын түрлендіру арқылы таңдап алынды. Алынған латекс синтезделген полистирилфосфон қышқылының оттан қорғау қасиеттерін зерттеу үшін сіндіру ерітіндісі ретінде қолданылды. Эмульсияны II-ші топ заттарына жатқызып, қиын жанатын ағашты алуға болатынын, олай болса, полистирилфосфон қышқылының негізіндегі латекс белгілі отқа төзімді қасиетке ие болатыны көрсетілді.

L.M.Sugralina, L.K.Salkeyeva, V.M.Shaikhutdinov, A.V.Omasheva, S.O.Kenzhetayeva

## Investigation of fireproofing properties of the novel phosphorus-containing polymer

For the first time emulsion inversion polymerization of styrylphosphonic acid by a free-radical chain mechanism was carried out. Optimum conditions of polymerization were selected by means of varying compounding of polymerization medium. The latex obtained was used as an impregnating solution for research of fireproofing properties of polystyrylphosphonic acid synthesized. It was shown that the emulsion could be re-

ferred to II group of materials which provided obtaining hardly inflammable wood. Hence, the latex on the basis of polystyrylphosphonic acid possesses definite fireproofing properties.

#### References

- 1 Shulyndin S.V., Levin J.A., Ivanov B.E. *Uspekhi Khimii* [Successes of chemistry], 1981, 50, p. 1653.
- 2 Halturinskii N.A., Popova T.V., Berlin A.I. *Uspekhi Khimii* [Successes of chemistry], 1984, 53, p. 326.
- 3 Makarov K.S., Solov'eva T.K., Tkachik I.N. *High molecular compounds*, 1972, 14, p. 829.
- 4 Purdela D., Vylchanu R. *Chemistry of organic compounds of phosphorus*, Moscow: Khimiya, 1972, 752 p.
- 5 Iskakova Zh.B., Smailov D.K., Kazhmuratova A.T. et. al. *Chemical journal of Kazakhstan*, 2009, 2, p. 75.
- 6 Kurenkov V.F., Verizhnikova L.S., Myagchenkov V.A. *High-molecular compounds*, 1984, 26, p. 535.
- 7 Kodolov V.I. *Combustibility and fire resistance of the polymeric materials*, Moscow: Khimiya, 1976, 160 p.

Репозиторий КАРГУ