

С.О.Кенжетаева, А.Ш.Сәрсембаева, І.К.Файзуллина

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
(E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)

Фосфонсірке қышқылы жаңғыштықты бәсеңдетуші құрал ретінде

Жаңғыштықты бәсеңдетуші құрал ретінде фосфонсірке қышқылы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде 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.

Кілт сөздер: антипирендер, фосфорорганикалық қосылыстар, фосфиноксидтер, фосфонсірке қышқылы, жаңғыштықты бәсеңдетуші.

Қазіргі уақытта полимерлік материалдарды қолдану жылдан жылға артуда. Полимерлік материалдарды қолдану құрылыстың индустриялық деңгейін арттыруға, ғимараттардың массаларын біршама төмендетуге, жұмыстардың сапасын жақсартуға мүмкіндіктер береді және сонысымен жалпы экономикалық және техникалық нәтижелерді жоғарылатады. Құрылыстық конструкцияларда полимерлік материалдарды пайдалану ғимараттарға жаңа, қазіргі заманға сай жақсартылған сыртқы кескін береді. Сонымен қатар іс жүзінде барлық полимерлік материалдарға тән елеулі кемшілік бар — ол жоғары өрт қауіпі. Әлемнің барлық мемлекеттерінде жыл сайын өрттер санының артуын ғимараттардың құрылысында, пәтерлерді әшекейлеуде, киімдерде, автокөліктердің интерьерінде полимерлік материалдарды кеңінен пайдаланумен байланыстырады.

Полимерлік материалдардың табиғаты сондай — оларды толығынан өртке қауіпсіз қылып жасау мүмкін емес. Қолдан келетін бір ғана мүмкіндік бар — ол полимерлік материалдардың тұтануды және жануды қолдау қабілеттерін төмендету. Осы себептерден полимерлік материалдардың тұтанғыштығын және жаңғыштығын төмендету тәсілдерін іздестіру өзекті мәселелердің бірі болып табылады және осы мәселені шешуге әлемдегі ғалымдардың көпшілігі назар аударған.

Полимерлік материалдардың жаңғыштығын төмендететін заманауи құралдарға галогенқұрамды пластификаторларды қолдану, толтырғыштарды енгізу немесе беттеріне өрттен сақтайтын жабындар қондыру жатады [1]. Бірақ бұл әдістер материалдың механикалық қасиеттерін, термотұрақтылығын және сыртқы кескінін төмендетеді. Сонымен қатар базалық полимерлер, соның ішінде поливинилхлорид (ПВХ) негізіндегі полимерлік материалдардың жаңғыштығын төмендету оларды химиялық немесе физикалық түрлендіру нәтижесінде іске асырылады. Әдетте, ол жануды шектейтін қоспаларды (минералдық толтырғыштар, жаңғыштығы төмен пластификаторлар және антипирендер (жануды бәсеңдетушілер) енгізу арқылы орындалады [2].

Қазіргі кезде жану үрдістерін тиімді бәсеңдетудің негізгі тәсілі болып антипирендерді қолдану табылады. Әсіресе тиімді болып құрамында фосфоры бар жанудың бәсеңдетушілері табылады [2–4].

ПВХ материалдардың басқа түрлерінен пластификаторлардың максималды құрамымен ерекшеленетін поливинилхлоридті пластизолдер ең жоғары жаңғыш материалдар болып табылады. Осы қосылыстардың жануын бәсеңдету үшін, элементтік фосфордан және аллилгалогенидтерден синтезделген, үшіншілік фосфиноксидтер зерттелген [4]. Композициялардың құрамына

фосфорорганикалық қосылыстар 0,1-ден 2,0 массалық бөлшек мөлшерінде енгізілген, пластификатор диоктилфталат (ДОФ) — 65 масс.б., стабилизатор барий және кадмий стеараты — 2 масс.б. Композициялардың құрамына фосфиноксидтерді енгізу тұтану динамикасының өзгеруіне әкелетіні анықталған. Құрамында осы фосфиноксидтері бар үлгілердің тұтану және өздігінен тұтану температуралары қоспалары жоқ ПВХ пластизольдердікінен жоғарылайды.

Тұтану уақытының кешігуін зерттеу барысында трифенилфосфиноксидтің (ТФО) өте аз мөлшерін енгізгеннің өзінде қоспалары жоқ пластизольдермен салыстырғанда осы параметрдің біршама артқаны (18 с) байқалған. Құрамында ТФО қоспалары бар пластизольдердің тұтануы төмендейтін, себебі енгізілген қоспалар ДОФ булануын төмендетуге бейімдейді және сонысымен газдық фазадағы тұтанғыш компоненттер концентрациясының төмендеуіне, сонымен қатар жалын температурасының төмендеуіне әкеледі. Осының бәрі жалын зонасында жүретін тотығу реакциясының бәсеңдеуі жүретінін және түгін тұзу коэффициентінің төмендеуін көрсетеді.

Жаңғыштығын төмендетудің нақты әдісін таңдау көп фактордан тәуелді болады: қабық түзушінің табиғатынан, қаптауды алу технологиясынан, қаптауларды пайдалану облысынан және оны пайдалану жағдайынан, жаңғыштығын төмендетудің қажетті деңгейінен, экологиялық және экономикалық жағдайдан.

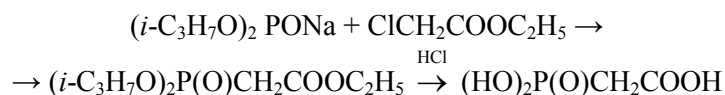
Қаптаулардың басқа қасиеттеріне зиян келтірмей жаңғыштығын төмендетудің қажетті дәрежесіне жету үшін әр түрлі антипирендер немесе біреуінің әр түрлі мөлшерін енгізуге тура келеді.

Полимерлер жануы үрдісінің ең тиімді ингибиторларының біреуі болып фосфор және оның қосылыстары табылады. Фосфорорганикалық антипирендердің әсерлерін әдетте келесідей түсіндіріледі [5]. Құрамында фосфордың қосылыстары бар полимерлердің пиролизі нәтижесінде фосфор қышқылының және оның ангидридінің түзілуі жүреді. Олар дегитратацияны және дегидрлеуді катализдейді және карбонизациялау үрдісіне бейімдейді. Соңғы жылдары тек кішімолекулалықты ғана емес, полимерлі жоғарымолекулалық антипирендерді қолдана бастады. Бұл полимерлік қоспалар негізгі полимермен жақсы үйлеседі, полимерлік материалдар аздап көшеді, әр түрлі сыртқы әрекеттерге жоғары тұрақтылығымен ерекшеленеді және фосфордың салыстырмалы аз мөлшерінде тиімді антипирендер болып табылады.

Тиімді антипирендер ретінде соңғы кезде әр түрлі металдардың оксидтері және гидроксидтері, органикалық және бейорганикалық қышқылдардың тұздары, хелатты кешендер қолданылады. Бұл антипирендердің басты басымдылығына, фосфор- және галогенқұрамды антипирендермен салыстырғанда, оларды аз концентрацияларда қолдану мүмкіндігі табылады.

Жоғары реакциялық қабілетке ие болатын және үлкен теориялық және практикалық қызығушылық туғызатын фосфорорганикалық заттардың белгілі класы фосфорлы қышқылдар, олардың эфирлері мен эфирамидтері болып келеді. Алайда әр түрлі фосфиттер мен фосфонаттардың антипиренді қасиеттерін зерттеу аз зерттелген сала болып табылады. Жаңа антипирендерді іздеу және олардың оттан қорғау тиімділігін бағалау мақсатында зерттеу нысаны ретінде бұл мақалада фосфонсірке қышқылы пайдаланылды және біздің зертханада синтезделді [6].

Біз сол зерттеулерімізде белгілі әдістер бойынша диизопропилфосфорлы қышқылдың натрийлық тұзын монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен әрекеттестіріп, диизопропилфосфонсірке қышқылының этилді эфирін алғанбыз, соңынан оны қышқылдық гидролиздеу нәтижесінде фосфонсірке қышқылын синтездегенбіз:



Фосфонсірке қышқылының тазалығы хроматографиялық әдіспен тексерілген, ал құрамы мен құрылысы — физика-химиялық тұрақтыларын әдебиеттегі мәліметтермен салыстыру арқылы және ИҚ-спектроскопия әдісінің көмегімен. Қосылыстың ИҚ-спектрінде келесі топтарға сәйкес жолақтар бар: ОН (3331 см^{-1}), Р–О–С (1070 см^{-1}), Р=О (1190 см^{-1}).

Фосфонсірке қышқылының отқа қарсы белсенділігі МЕСТ 16363–76 сәйкес бағаланған болатын.

Бұл әдістеме бойынша, құрғақ және салмағы өлшенген сынамаларға жан-жақтан сіңіру ерітінділерін жағу қажет. Сіңіру ерітінділері ретінде болжамалы өрт бәсеңдетуші қасиет көрсететін заттардың әр түрлі концентрациялардағы ерітінділері қолданылады. Концентрациялар мәндерін таңдау төмен концентрацияларда тиімді болатын оңтайлы оттан қорғаушы затты іздеуге негізделген.

Сіңіру ерітінділері тәжірибесінде белгілі және кеңінен қолданылатын антипирендер ерітінділерінің концентрациялары негізінде 50 %-дан аспайды. Концентрациялар мәндері жоғарылау антипирен ерітінділерін пайдалану экономикалық тиімді емес, нысандарды кептіру қиындайды, пайдаланушылық қасиеттері төмендейді, улылығы артады.

МЕСТ 16363–76 сәйкес, ағаш салмағының жоғалуы 9 %-дан артық болмаса, заттарды оттан қорғаушы тиімділігінің I тобына жатқызады. Егер салмақтың жоғалуы 9 %-дан артық, бірақ 30 %-дан төмен болса, заттарды оттан қорғаушы тиімділігінің II тобына жатқызады. Егер салмақтың жоғалуы 30 % және одан артық болса, бұл заттар оттан қорғауды қамтамасыз етіп, III топқа жатқызылады.

Сол зерттеулерді жалғастыру мақсатымен, осы мақалада тәжірибені жүргізу үшін келесі концентрациялы ерітінділер қолданылды: 5, 10, 20, 30, 40 және 50 %. Ағаш сынамаларының салмағын жоғалтуы жайлы мәліметтер төмендегі кестеде келтірілген.

К е с т е

Сіңіруге дейінгі, сіңіруден кейінгі, жанудан кейін ағаш сынамаларының салмағы және әр түрлі фосфонсірке қышқылы концентрацияларында ағаш сынамаларының салмағын жоғалтуы, %

Концентрация, %	Сіңіруге дейінгі ағаш сынамаларының салмағы, г	Сіңіруден кейінгі ағаш сынамаларының салмағы, г	Жанудан кейінгі ағаш сынамаларының салмағы, г	Салмақтың жоғалуы, %	
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	
40	2,0549	2,0681	1,6401	22,7	23
	2,0998	2,1183	1,6628	21,5	
	2,0834	2,0971	1,6609	23,8	
50	2,0109	2,1184	1,6674	23,3	23
	2,0657	2,0795	1,6490	22,7	
	2,0759	2,0897	1,6508	21	

Кестеде көрсетілгендей, фосфонсірке қышқылының ерітіндісі сіңірілген ағаш сынамасының салмағын жоғалтуы 30 %-дан төмен құрайды, яғни ерітіндіні II топ антипирендеріне жатқызуға болатынын көрсетеді.

Жалпы алғанда, жаңғыштығы төмен беттерді алу белгілі дәрежеде шығындар мен күш салуды қажет етеді, алайда олар, сөзсіз, өзін растайды, себебі электронды және радиоөнеркәсібінде, көлік, кеме, темір жол және ұшақ өндірістерінде, зымыран-ғарыштық техникада, өнеркәсіптің әр түрлі салаларында өрт қауіпсіздігін арттыру, өрттер келтіретін зардапты азайту мәселелерін шешуге көмектеседі.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Плотникова Г.В., Егоров А.Р., Халиулин А.К., Малышева С.Ф., Шайхудинова С.И. Исследования огнестойкости поливинилхлоридных пластизолой с фосфорсодержащими добавками // Пластические массы. — 2002. — № 5. — С. 25–27.
- 2 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.
- 3 Плотникова Г.В., Корнилов А.В., Егоров А.Н., Халиулин А.К., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Чернышева Н.А. Воспламенение и самовоспламенение поливинилхлоридных пластизолой с добавками фосфорорганических соединений // Пожаровзрывобезопасность. — 2004. — № 4 — С. 25–27.

4 Плотникова Г.В., Корнилов А.В., Халиулин А.К., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Гусарова Н.К., Тимохин Б.В. Показатели пожарной опасности пластифицированного поливинилхлорида с добавками фосфорсодержащих замедлителей горения // Вестн. ВСИ МВД. — 2004. — № 2 (29). — С. 76–77.

5 Богданова В.В., Тихонов М.М. Влияние замедлителей горения на термические и огнестойкие свойства жесткого пенополиуретана // Изв. Южного Федерального ун-та. Сер. Техн. науки. — 2013. — № 8(145). — С. 49–53.

6 Кенжетаяева С.О., Абуляисова Л.К., Норцева М.А., Рапиков А.Р. Огнезащитные свойства фосфонуксусной кислоты // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2013. — № 12. — С. 61–64.

С.О.Кенжетаяева, А.Ш.Сарсембаева, И.К.Файзуллина

Фосфонуксусная кислота в качестве замедлителя горения

В качестве замедлителя горения была исследована фосфонуксусная кислота. В результате исследования было установлено, что фосфонуксусная кислота относится к антипиренам 2 группы, т.е. к средствам, обеспечивающим получение трудновоспламеняемой древесины. Найдено, что с ростом концентрации раствора фосфонуксусной кислоты огнезащитные свойства возрастают. Максимальные антипиреновые свойства наблюдаются при концентрации фосфонуксусной кислоты, равной 30 %. При дальнейшем повышении концентрации раствора потеря массы остается постоянной.

S.O.Kenzhetayeva, A.Sh.Sarsembayeva, I.K.Faizullina

Phosphonoacetic acid as a flame retardant

As the flame retardant was investigated fosfonuksunaya acid. The study found that phosphonoacetic acid is a flame retardant group 2, i.e. to the means for obtaining flame-resistant timber. It was found that with increasing concentration of the solution phosphonoacetic acid flame retardant properties are increasing. Maximum flame-retardant properties are observed with phosphonoacetic acid concentration of 30 %. With a further increase in the concentration of the solution remains constant weight loss.

References

- 1 Plotnikova G.V., Egorov A.R., Haliulin A.K., Malysheva S.F., Shayhudinova S.I. *Plastics*, 2002, 5, p. 25–27.
- 2 Plotnikova G.V., Egorov A.R., Haliulin A.K., Sukhov B.G., Malysheva S.F., Belogorlova N.A. *Fire and explosion safety*, 2003, 6, p. 26–29.
- 3 Plotnikova G.V., Kornilov A.V., Egorov A.N., Haliulin A.K., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Chernysheva N.A. *Fire and explosion safety*, 2004, 4, p. 25–27.
- 4 Plotnikova G.V., Kornilov A.V., Haliulin A.K., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Gusarova N.K., Timohin B.V. *Bull. of the Ministry of Interior TNI*, 2004, 2(29), p. 76–77.
- 5 Bogdanova V.V., Tikhonov M.M. *Izvestiya of SFedU. Engineering Sciences*, 2013, 8(145), p. 49–53.
- 6 Kenzhetayeva S.O., Abulaissova L.K., Nortseva M.A., Rapikov A.R. *International Journal of Applied and Fundamental research*, 2013, 12, p. 61–64.