

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СКЛАДОВОЇ В ІНТУМЕСЦЕНТНІЙ СИСТЕМІ ПОЛІФОСФАТНОГО ТИПУ

**Калафат К.В.¹, Таран Н.А.², Бессарабов В.І.^{1,2}, Вахітова Л.М.², Редько А.М.²,
Попов А.А.², Попов А.Ф.²**

¹Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра промислової фармації, м Київ, Україна, e-mail: drvib500@gmail.com

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ досліджень нуклеофільних реакцій, відділ хімії гетероциклічних сполук, м. Київ, Україна, e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

У статті розглядаються механізми термічного розкладання двох типів інтумесцентних покриттів, утворених з водно-дисперсійної вогнезахисної фарби, яка містить співполімер етилену з вінілацетатом (EVA), та фарби, у склад якої входить розчин співполімеру стиролу з ізобутилметакрилатом (SA) у сольвенті. Показано, що співполімер вінілацетату з етиленом утворює просторові структури за рахунок утворення амідних зв'язків між карбонільним атомом вуглецю полімеру та аміном інтумесцентної системи. Композиції на основі EVA мають більшу термостабільність, ніж на основі SA, якому властива термічна деструкція з утворенням горючих амінів.

Ключові слова: вогнезахист, інтумесцентне покриття, співполімер етилену з вінілацетатом, співполімер стиролу з ізобутилметакрилатом.

CHEMICAL CONVERSIONS OF THE POLYMER COMPONENT IN AN INTUMESCENT POLYPHOSPHATE TYPE SYSTEM

**Kalafat K.V.¹, Taran N.A.², Bessarabov V.I.^{1,2}, Vakhitova L.M.², Redko A.M.²,
Popov A.A.², Popov A.F.²**

¹Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Industrial Pharmacy, Kyiv, Ukraine, e-mail: drvib500@gmail.com

²L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Nucleophilic Reaction Research, Department of

The mechanisms of thermal decomposition of two types of intumescent coatings formed from a water-dispersible fire-retardant paint containing a copolymer of ethylene with vinyl acetate (EVA) and a paint comprising a solution of a styrene copolymer with isobutyl methacrylate (SA) are considered in the article. It has been shown that the vinyl acetate copolymer with ethylene forms spatial structures due to the formation of amide bonds between the carbonyl carbon atom of the polymer and the amine of the intumescent system. EVA-based compositions have greater thermal stability than SA-based compositions, which exhibit thermal degradation with the formation of combustible amines.

Keywords: flame retardant, intumescent coating, ethylene copolymer with vinyl acetate, styrene copolymer with isobutyl methacrylate.

Найбільш поширеною і вивченою теоретично, а також застосованою в промислових масштабах, є вогнезахисна інтумесцентна система складу поліфосфат амонію (APP)/пентаеритрит (PER)/меламін (МА) [1, 2]. Важливим компонентом інтумесцентної системи виступає полімерна складова вогнезахисного покриття. Крім забезпечення властивостей, необхідних для більшості лакофарбових матеріалів, полімер має розкладатися в необхідному температурному діапазоні, щоб забезпечити побудову теплоізоляційного коксового шару. Більш того, полімерна матриця повинна мати належну в'язкість розплаву в умовах високих температур, щоб не призвести до сповзання розплавленого вогнезахисного покриття в процесі коксоутворення та не заважати розвитку піни. Від термостабільності зв'язуючого полімерної інтумесцентної композиції безпосередньо залежить механізм формування коксу, міцність його зчеплення з підкладкою та інтенсивність вигорання в умовах вогневого впливу [3, 4].

Мета дослідження: вивчення механізму термічних перетворень співполімерів EVA та SA в інтумесцентній системі APP/PER/МА.

Матеріали і методи дослідження.

В дослідженні використовували 50%-ну дисперсію співполімеру

етиленвінілацетату Mowilith LDM 1780 (Clariant, Німеччина), співполімер стиролакрилату Pliolite AC 80 (Omnova Solutions, США), поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 (Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай), пентаеритрит мікронізований марки RN-P40, меламін RN-M40 (Roshal Group, РФ), карбамід (ПАТ «Азот», Україна). ІЧ-спекроскопічні дослідження проводили на приладах Specord 75 IR та Bruker Tensor37 FT-IR в області $4000-400\text{ см}^{-1}$. Термогравіметричні дослідження здійснювали на приладі «Thermoscan-2».

Результати дослідження.

Інтумесцентні системи APP/PER/амін (МА та карбамід – КА) були випробувані, як антипірени для EVA та SA. Зразки для випробувань готували перемішуванням компонентів на бісерному млині. Висушені плівки композицій піддавали дії температур від 200 до 700°C та визначали об'ємний коефіцієнт спучування K ($\text{см}^3/\text{г}$), а також масу коксового залишку зразків m (%) [5].

Порівняння значень об'ємного коефіцієнта спучування для досліджених ІС систем (рис. 1), демонструє зменшення значення K при переході від співполімера EVA до співполімеру SA. Однак при цьому зберігаються загальні тенденції впливу аміну на величину спучування, характерні для потрійних інтумесцентних систем APP/PER/амін [6]. Втрати маси зразків є мінімальними, коли в якості аміну в ІС використовується меламін, і максимальними при використанні карбаміду (рис. 2).

Однією з основних причин відмінності дії амінів (газоутворювачів) є ймовірність перетворення ефірної групи (-C(O)-O-) полімерів в амідну (-C(O)-NH-) внаслідок амінолізу по карбонільній групі (рис. 3).

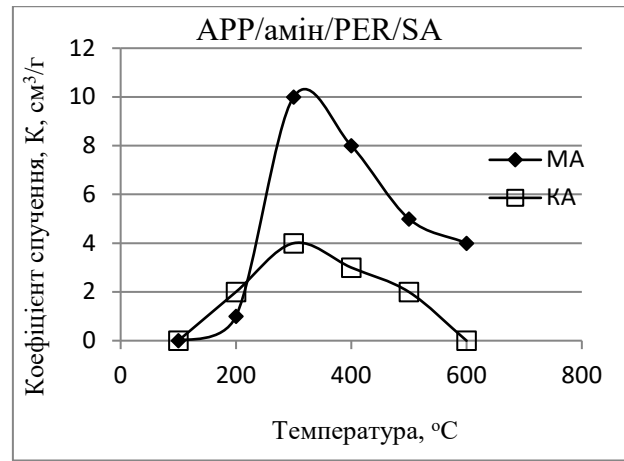
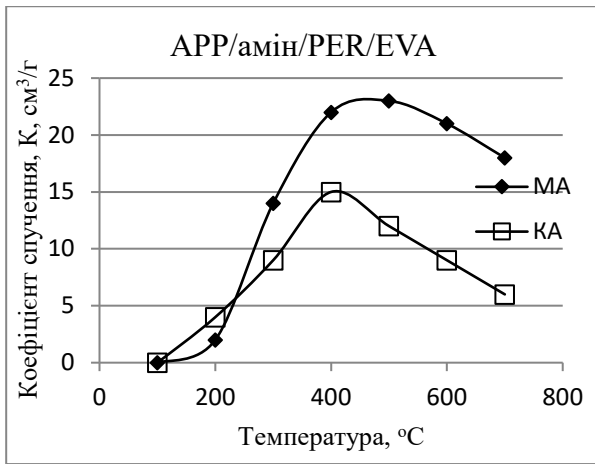


Рисунок 1. Значення коефіцієнтів спучення для інтумесцентних систем.

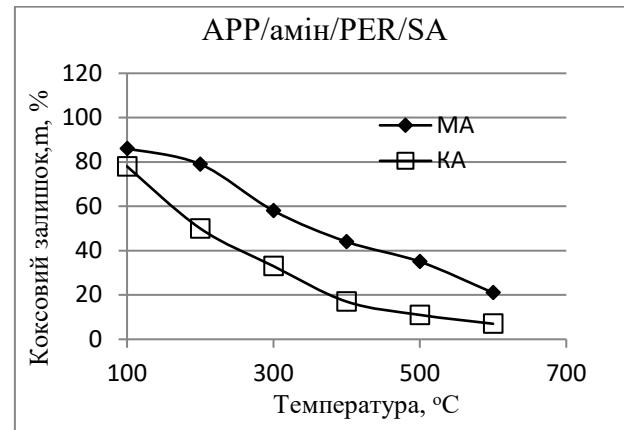
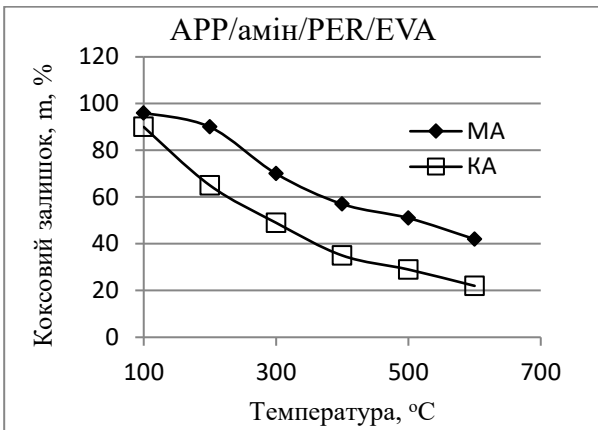


Рисунок 2. Значення коксового залишку інтумесцентних систем m (%) при різних температурах T (°C).

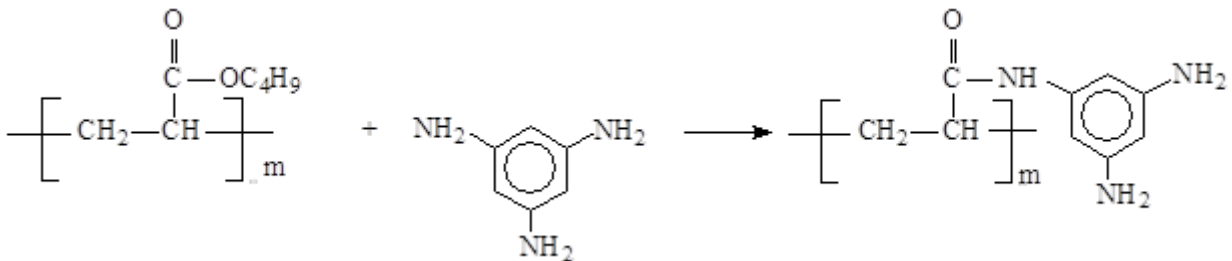
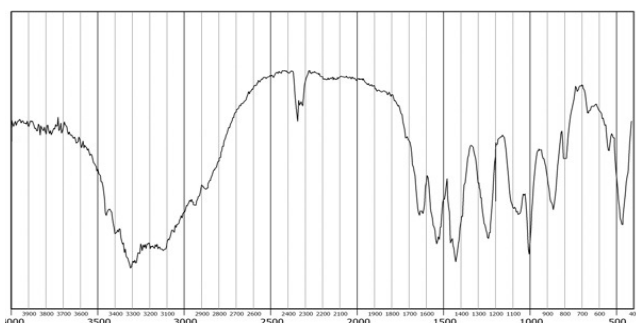
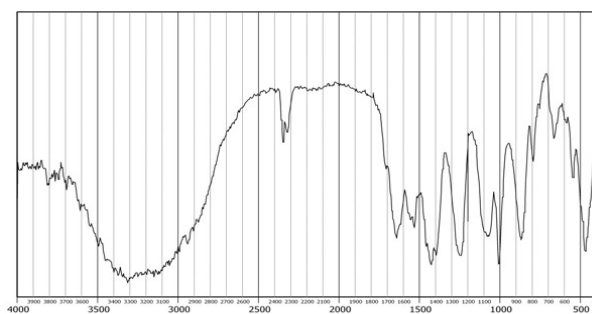


Рисунок 3. Перетворення ефірної групи (-C(O)-O-) полімерів в амідну (-C(O)-NH-) внаслідок амінолізу по карбонільній групі.

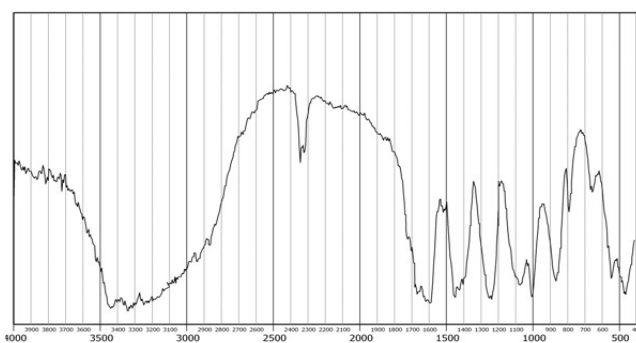
Аналіз ІЧ-спектрів ІС APP/PER/MA/EVA (SA), що представлені на рисунку 4, дозволяє визначити чіткі смуги поглинання амідних груп для систем, що містять MA: 1650 cm^{-1} та 1550 cm^{-1} . Ці смуги є характеристичними і однозначно вказують на протікання реакції (1) між меламіном і полімерами вже при 300°C .



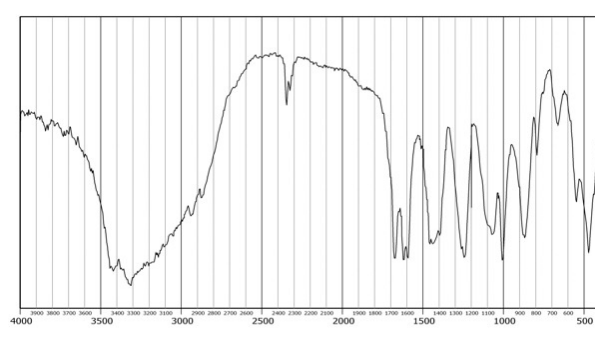
APP/PER/MA/EVA, 300°C



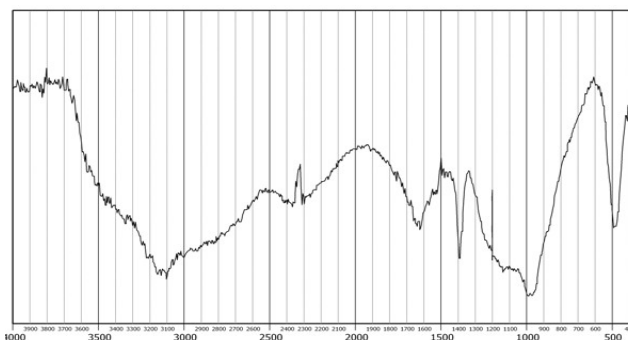
APP/PER/MA/SA, 300°C



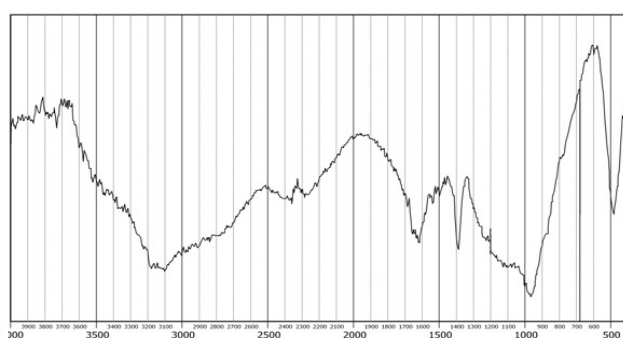
APP/PER/KA/EVA, 300°C



APP/PER/KA/SA, 300°C



APP/PER/MA/EVA, 450°C



APP/PER/MA/SA, 450°C

Рисунок 4. ІЧ-спектри коксових залишків інтумесцентних систем.

У той же час в спектрах систем за участю карбаміду (APP/PER/KA/EVA (SA)) відсутні смуги, що підтверджують протікання реакції амінолізу між карбамідом і карбонільним атомом вуглецю полімерів. При цьому спостерігається зміщення інтенсивної смуги групи C=O полімерів в область 1710-1700 cm^{-1} , що може бути наслідком утворення амідних -C(O)NH₂ та карбоксильних -C(O)OH фрагментів в структурі полімеру. Така деполімеризація може відбуватися під дією аміаку, що виділяється з карбаміду, а також в результаті кислотного гідролізу складно-ефірної групи полімерів у присутності фосфатної кислоти, яка є продуктом термічної деструкції APP. Провести більш коректну ідентифікацію продуктів перетворення полімерів за ІЧ-спектрами в області 3300-3000 cm^{-1} не є можливим, бо в досліджуваній системі присутні аміно- та гідроксилвмісні вихідні компоненти, а в результаті термічного впливу виділяється вода.

Малоінформативними в сенсі однозначного визначення продуктів коксового залишку є і ІЧ-спектри сумішей, отриманих при нагріванні ІС при 450°C. Дані цих спектрів демонструють утворення нових зв'язків за участю С, Р, N-атомів, що містяться в полімерному каркасі: в спектрах присутні характеристичні смуги C-N (1220-1020 cm^{-1}), C-P (3300-3000 cm^{-1}), P-N (1220-950 cm^{-1}), C-C (1250-1200 cm^{-1}), C=C (1670-1620 cm^{-1}). Однак, основним висновком з аналізу ІЧ-спектрів коксових залишків при 450°C досліджених ІС, слід вважати той факт, що хімічна структура коксу однотипна за своєю хімічною природою де і не залежить від застосовуваного полімеру EVA чи SA. На користь цього однозначно свідчать практично ідентичні ІЧ-спектри, наведені на рис. 3 (450°C). Аналогічний результат описаний в роботі [7], де було показано, що коксові залишки інтумесцентних систем APP/PER/MA/полімер (поліпропілен, поліетилен, полістирол) мають однакову структуру, а вміст С і Р елементів в коксовому залишку відповідає їх кількості в вихідних компонентах.

Таким чином, можна констатувати, що традиційна інтумесцентна система (поліфосфат амонію, пентаеритрит, меламін) є універсальним антипіреном для

полімерів різної хімічної природи, а всі шляхи оптимізації вогнезахисного дії інтумесцентною системи зводяться до гармонізації хімічних процесів між компонентами системи та полімером на початкових стадіях впливу температур.

Висновки.

1. За даними визначення коефіцієнтів спучування, а також за результатами термогравіметричного аналізу систем APP/PER/MA(KA)/EVA (SA) показано, що композиції на основі EVA мають більшу термостабільність, ніж композиції, що містять SA, якому властива термічна деструкція.

2. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що полімер EVA є більш реакційноздатним та на відміну від SA утворює просторові структури за рахунок амідних зв'язків між карбонільним атомом вуглецю та аміном.

Список літератури.

1. Ravindra G.P., Khanna A.S. Intumescent coatings: A review on recent progress // J. Coat Technol Res. – 2016. – V.8. – P.1–20.
2. Puri R. G, Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress // Journal of Coatings Technology and Research. – 2017. – V. 14. – P. 1–20.
3. Вахитова Л.Н. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония – пентаэритрит – амин / Л.Н. Вахитова, Н.А. Таран, М.П. Лапушкин, В.Л. Дрижд, Н.В. Лахтаренко, А.Ф. Попов // ТЭХ. – 2012. – Т.48, № 3. – С. 163–167.
4. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико–химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т.19, №8. – С.11 – 58.
5. Vakhitova L. The effect of organoclays on the fire–proof efficiency of intumescent coatings / L. Vakhitova, V. Drizhd, N. Taran, K. Kalafat, V. Bessarabov // Eastern-European Journal of Enterprise technologies. – 2016. – №6. – P. 19-24.

6. Вахитова Л. Н. Влияние структуры амина на огнезащитную эффективность системы полифосфат аммония/пентаэритрит/амин / Л. Н. Вахитова, Н. А. Таран, М. П. Лапушкин, В. В. Рыбак, В. Л. Дрижд, Я. Ф. Бурдина // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер. : Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 1. – С. 142–149.
7. Wang J. The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coating applied to steel structures // J. Coating. Tech. Res. – 2016. – V. 13(1). – P. 143–157.