

УДК 691.57 + 698.1: 622.61

М.Н. Абдикаримов, Б.А. Жубанов

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА И ГОРЮЧЕСТИ КРАСОК  
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА**

Определены термогравиметрические и термомеханические кривые, скорости горения и потери веса красок на основе сополимеров винилацетата, предназначенных для огнезащиты металлических и деревянных конструкций. Изучено влияние природы полимерных связующих, используемых для изготовления красок, лаков, эмалей и различных добавок на механизм, скорость горения и сняты кинетические кривые изменения температуры на металлической подложке при пиролизе под воздействием пропан – воздушного пламени. Установлено, что при введении фосфорной кислоты в краску на основе сополимера винилацетата с винилхлоридом фосфор остается в конденсированной фазе и способствует изменению механизма горения, а хлор обуславливает процессы осмоления в конденсированной фазы с переходом в карбонизованный остаток с мелкоячеистой структурой и ингибирование горения преимущественно в пламени, т.е. в газовой фазе.

В целом, при ингибировании горения краски на основе сополимера ВА-ВХ с фосфорсодержащими добавками реализуется симбатный механизм ингибирования смеси Р+С1. Вязко-упругие свойства сополимера ВА-ДМ проявляются на всем интервале температур 0–90 °С, что обуславливает возможность его использования в качестве полимерного связующего для монолитных покрытий. В температурном интервале (43–46 °С), равном температуре стеклования сополимера ВА-ДМ, имеется перегиб, соответствующий 80 %-ной деформации. Для поливинилацетата наблюдаются три физических состояния: стеклообразное (28–190 °С), высокоэластическое (190–370 °С) и вязкотекучее (370–430 °С). Дифференциально-термическим анализом установлено, что дериватограмма характеризуется экзотермическими пиками при 30° (стеклование ПВА), 50° (температура размягчения ПВА), окисления-230°, 250°, 330°, 390°, 420° и 540° и экзотермическими пиками при 120 °С (температура текучести ПВА), 170 °С (температура деструкции), глубокого пиролиза при 260 °С, 300°, 400° и 440 °С. Сополимеры ВА-ВХ и ВА-ДМ отличаются от поливинилацетатной краски наличием максимума экзотермического эффекта при 580 °С, по-видимому, это сопровождается выделением значительного количества тепла при термоокислительной деструкции, что и обуславливает наибольшую потерю веса при этой температуре.

Цель данной работы – изучение механизма горения и создание огнезащитных лакокрасочных покрытий на основе эмульсии поливинилацетата (ПВА) и сополимеров винилацетата с винилхлоридом (ВА-ВХ), винилацетата с дибутилмалеинатом (ВА-ДМ) марки ДПМ 50 35Б для полиграфической промышленности (ОСТ 6-05-637-78, а также лака метилакрилатного (МАК) с метилметакрилатом (ММА) – (МАК-ММА), латекса хлоропренового (ХП) с трихлорбутадиеном (ТХБ) – (ХП-ТХБ) с различными добавками.

Задачи исследования – исследование процессов пиролиза при горении в зависимости от природы красок. Проведение огневых испытаний при температуре 1100 °С в пропан-воздушном пламени и по методу «Керамической трубы» (КТ) (ГОСТ 745-73) с измерением кинетических характеристик и потери веса образцов сополимерных винилацетатных красок с добавками для оценки огнестойкости в качестве огнезащитных покрытий для металлических и деревянных подложек. Термогравиметрические исследования образцов в потоке воздуха и инертного газа при скорости нагрева 10 °/мин. Термомеханические испытания для пластин толщиной 2±0,1 мм при нагрузке 10 кг/см<sup>2</sup> и скорости нагрева 5–10 °/мин.

Краткие выводы. Изучены процессы пиролиза в конденсированной фазе и горения в пропан-воздушном пламени с температурой пламени 1100 °С и по методу «Керамической трубы», впервые показана возможность получения трудногорючих огнезащитных красок на основе сополимера винилацетата с винилхлоридом. Найдено, что на деревянной подложке скорость горения и потеря веса краски ВА-ВХ уменьшаются при введении различных модифицирующих добавок. Установлено, что скорость горения лака МАК-ММА снижается в 4,

потеря веса – в 5 раз при введении вспенивающих добавок. Латекс хлоропреновый с трихлорбутадиеном становится трудногорючим в присутствии соединений фосфорсодержащих соединений и вспенивателя. Натрий вольфрамвокислый обуславливает появление твердого мелкопористого кокса. Разработаны огнезащитные вспенивающиеся краски на основе сополимеров винилацетата для деревянных и металлических покрытий.

Термогравиметрические и термомеханические кривые; краски сополимерные винилацетата; пиролиз; скорость горения; потеря веса.

**M.N. Abdikarimov, B.A. Zhubanov**

### **STUDY OF THE PYROLYSIS PROCESS AND COMBUSTIBILITY, PAINTS BASED ON VINYL ACETATE COPOLYMERS**

*The thermogravimetric and thermomechanical curves, the rate of burning and weight loss were determined for vinylacetate copolymer paints. These paints are applied for fire protection purpose on metal and wooden structures. The study was carried on the influence of the polymeric binders and various additives that are used for manufacturing of paints, varnishes and enamels on the mechanism and the rate of combustion. The kinetic curves of temperature change on a metallic substrate during the pyrolysis under propane/air flame were obtained. The observation has showed that adding the phosphoric acid to the vinylacetate – vinyl chloride copolymer paint leads the phosphorus remains in the condensed phase and enables the change in the combustion mechanism. At the same time the chlorine supports the tarring process in the condensed phase with the transform to the carbonized residue of fine structure as well as inhibition of combustion mainly in the flare, i.e. in the gas phase. In general, when combustion inhibiting paints based on VA-VCl copolymer with phosphorus-containing additives inhibiting mechanism is realized symbatically mixture P + Cl. Visco-elastic properties of the copolymer of VA-DM appear on the whole temperature range 0–90 °C, which leads to the possibility of its use as a polymeric binder for monolithic coatings. In the temperature range (43–46 °C) is equal to the glass transition temperature of the copolymer, BA-DM has inflection corresponding to 80 % strain. For polyvinylacetate observed three physical states: the glass (28–190 °C), highly elastic (190–370 °C) and visco flow (370–430 °C). Differential thermal analysis showed that derivatogram characterized exothermic peaks at 300 (glass PVA), 500 (softening temperature of PVA), oxidation-230°, 250°, 330°, 390°, 420° and 540° and exothermic peaks at 120 °C (temperature strength PVA) 170 °C (decomposition temperature) deep pyrolysis at 260 °C, 300°, 400° and 440 °C. Copolymers VA-VCl and VA-DM differ from PVA having high ink exo effect at 580 °C, apparently, this is accompanied by a significant amount of heat during oxidative degradation, which causes the greatest weight loss at this temperature.*

*The goal of this work – the study of the combustion mechanism and creation of fire-retardant coatings based on polyvinyl acetate emulsion (PVA), and copolymers of vinyl acetate and vinyl chloride (VA-VCl), vinyl acetate and dibutylmaleate (BA-DM), grade 50 PD 35B for the printing industry (OST 6-05-637-78, and methylacrylate lacquer (MAC) with methyl methacrylate (MMA) – (MAC-MMA), chloroprene latex (XI) with trihlorbutadienom (THB) – (XI-THB) with various additives.*

*Tasks of research – study pyrolysis combustion according to the nature of paint. Conducting fire tests at 1100 °C in a propane-air flame on a "Ceramic pipes" (CT) (GOST 745-73) with the measurement of the kinetic characteristics and weight loss samples vinylacetate copolymer paints with additives to assess the fire as fire protective coatings for metal and wood substrates. Thermogravimetric studies of samples in a stream of air and an inert gas at a heating rate of 10°/min. Thermomechanical test plates to a thickness of  $2 \pm 0,1$  mm at a load of 10 kg/cm<sup>2</sup> and a heating rate 5–10 °/min.*

*Brief conclusions. The processes in the condensed phase pyrolysis and combustion of propane-air flame with a temperature of 1100 °C and flame on a "Ceramic pipes" for the first time the possibility of obtaining slow-burning fire-retardant paints based on a copolymer of vinyl acetate and vinyl chloride. It was found that on a wooden substrate burning rate and weight loss of paint VA-VCl decrease with the introduction of various modifiers. Found that the rate of combustion nail MAC-MMA decreases in 4, loss of weight – 5 times with the introduction of blowing agents.*

*Latex with chloroprene trihalorbutadien becomes slow-compounds in the presence of phosphorus compounds and the blowing agent. Sodium tungstate causes the appearance of a solid finely porous coke. Developed fire retardant foaming paint based on a copolymer of vinyl acetate for wood and metal surfaces.*

*The thermogravimetric and thermomechanical curves; vinylacetate copolymer paints; the pyrolysis; the rate of burning, weight loss.*

Особое внимание ученых и практиков привлекают вопросы придания свойств высокой негорючести лакокрасочным покрытиям для огнезащиты металлических и деревянных конструкций [1–4].

При горении полимерных материалов в глубине фазы и на поверхности конденсированной фазы имеют место проходят физико-химические процессы: фазовые переходы, термо- и термоокислительное разложение, образование новых фаз [5]. Таким образом, горение полимеров включает совокупность различных физико-химических процессов, в результате которых исходное вещество превращается в нагретые до высокой температуры продукты сгорания.

Сополимеры винилацетата представляют собой аморфные нетоксичные полярные полимеры, легко растворимые в доступных растворителях. Вследствие высоких адгезионных свойств к различным поверхностям (стеклу, коже, дереву, бумаге), бесцветности и относительно хорошей светостойкости поливинилацетатные пластики широко используются в качестве пленкообразующих и клеящих материалов, которые находят применение в строительстве, лакокрасочной и полиграфической промышленности.

Исключение токсичных растворителей из состава красок позволит также улучшить экологическую обстановку и оздоровить воздушный бассейн жилых массивов и промышленных регионов. Большое количество пожаров обусловлено широким применением синтетических материалов высокой горючести, выделяющих токсичные газы. Особенно актуальной проблемой является создание огнезащитных красок из-за пожароопасности большинства деревянных материалов и синтетических покрытий.

Агрегативная устойчивость (стабильность) водных дисперсий зависит от размера частиц, типа эмульгатора, модификаторов, стабилизаторов, ПАВ (поверхностно-активных веществ) и других факторов, влияющих на поверхностное натяжение, силы сцепления и огнезащитные свойства красок, наносимых на металлические и деревянные конструкции.

Целью данной работы является изучение горючести и создание огнезащитных лакокрасочных покрытий на основе эмульсии поливинилацетата (ПВА) и сополимеров винилацетата с винилхлоридом (ВА-ВХ), винилацетата с дибутилмалеинатом (ВА-ДМ) марки ДПМ 50 35Б для полиграфической промышленности (ОСТ 6-05-637-78, а также лака метилакрилатного (МАК) с метилметакрилатом (ММА) – (МАК-ММА), латекса хлоропренового (ХП) с трихлорбутадиеном (ТХБ) – (ХП-ТХБ) с различными добавками. Добавки измельчали, просеивали через сито с диаметром отверстий 0,1 мм и на пропеллерной мешалке перемешивали с различными лакокрасочными материалами, наносили на металлические и деревянные подложки слоем 4 мм [4]. Температуры подложек измеряли хромель-алюмелевыми термопарами с диаметром проволоки 200 мкм. Через 48 часов проводили огневые испытания при температуре 1100 °С в пропан-воздушном пламени и по методу «Керамической трубы» (КТ) (ГОСТ 745-73) в пожарно-исследовательской лаборатории МВД (Министерства внутренних дел) Республики Казахстан с измерением кинетических характеристик и потери веса образцов сополимерных винилацетатных красок с добавками для оценки огнестойкости в качестве огнезащитных покрытий для металлических и деревянных подложек соответственно.

Термогравиметрические кривые образцов снимали в потоке воздуха и инертного газа на специально сконструированной установке при скорости нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ . Термомеханические кривые определяли для пластин толщиной  $2 \pm 0,1$  мм при нагрузке  $10 \text{ кг}/\text{см}^2$  и скорости нагрева  $5\text{--}10^\circ/\text{мин}$  на этой же установке.

На рис. 1 представлены термогравиметрические кривые красок на основе сополимера ВА-ВХ с добавками.

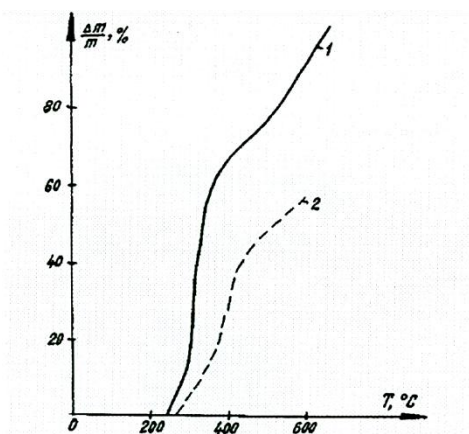


Рис. 1. Термогравиметрические кривые красок на основе сополимера ВА-ВХ с добавками в потоке воздуха.  $V_{\text{нагр}} = 10^\circ/\text{мин}$  где:  $V_{\text{нагр}}$  – скорость нагревания.  $\Delta m/m, \%$  – потеря веса, %;  $T, ^\circ\text{C}$  – температура,  $^\circ\text{C}$ . 1. ВА-ВХ=36:64 мольный %. 2. ВА-ВХ + 40 в.ч. ФС.

Как видно из рис. 1, введение 40 весовых частей ФС (фосфорсодержащей добавки) обуславливает образование термостойкого соединения в виде коксового остатка, поэтому ход кривых разложения замедляется.

На рис. 2 приведены сравнительные термогравиметрические кривые разложения сополимеров ВА-ДМ, ВА-ВХ и эмульсии ПВА в потоке воздуха. По данным ДТА установлено, что температура начала разложения сополимера ВА-ДМ равна  $80^\circ\text{C}$ .

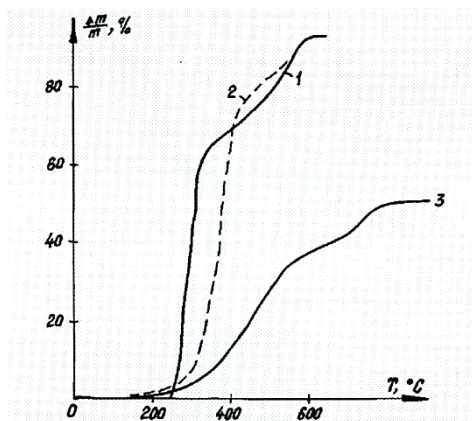


Рис. 2. Термогравиметрические кривые образцов красок на воздухе.  $V_{\text{нагр}} = 10^\circ/\text{мин}$ , где:  $V_{\text{нагр}}$  – скорость нагревания.  $\Delta m/m, \%$  – потеря веса, %;  $T, ^\circ\text{C}$  – температура,  $^\circ\text{C}$ . 1. ВА-ВХ; 2. ВА-ДМ; 3. Эмульсия ПВА

На рис. 3 приведены термомеханические кривые образцов красок.

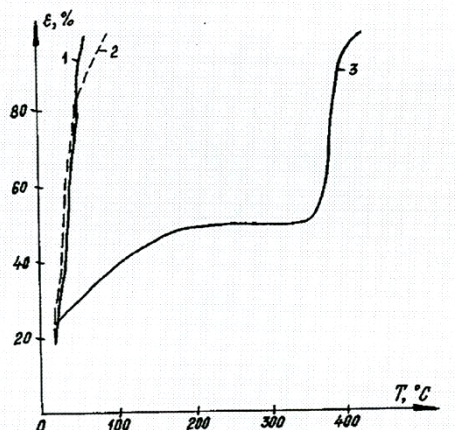


Рис. 3. Термомеханические кривые водно-дисперсионных красок  $P=10 \text{ кг/см}^2$ ,  $V_{\text{нагр}}=5^\circ/\text{мин}$ , где:  $P$  – давление,  $\text{кг/см}^2$ ,  $V_{\text{нагр}}$  – скорость нагревания,  $\varepsilon$  – деформация, %;  $T, ^\circ\text{C}$  – температура. 1. ВА-ВХ (100 в.ч.) + 40 в.ч. 85 % ФС + 15 в.ч. ПЭР+15 в.ч. АФ+15 в.ч. МЕ; 2. ВА-ДМ. 3. ПВА

Как следует из рис. 3, деформация сополимера ВА-ВХ с добавками ФС, ПЭР, АФ (однозамещенного) и МЕ протекает по прямолинейной зависимости (кривая 1). Вязко-упругие свойства сополимера ВА-ДМ (кривая 2) проявляются на всем интервале температур 0–90 °С, что обуславливает возможность его использования в качестве полимерного связующего для монолитных покрытий. В температурном интервале (43–46 °С), равном температуре стеклования сополимера ВА-ДМ имеется перегиб, соответствующий 80 %-ной деформации. Для поливинилацетата (кривая 3) наблюдаются три физических состояния: стеклообразное (28–190 °С), высокоэластическое (190–370 °С) и вязкотекучее (370–430 °С).

Дифференциально-термическим анализом установлено, что дериватограмма характеризуется экзотермическими пиками при 30° (стеклование ПВА), 50° (температура размягчения ПВА), окисления–230°, 250°, 330°, 390°, 420° и 540° и экзотермическими пиками при 120 °С (температура текучести ПВА), 170 °С (температура деструкции), глубокого пиролиза при 260 °С, 300°, 400° и 440 °С. Сополимеры ВА-ВХ и ВА-ДМ отличаются от поливинилацетатной краски наличием максимума экзоэффекта при 580 °С, по-видимому, это сопровождается выделением значительного количества тепла при термоокислительной деструкции, что и обуславливает наибольшую потерю веса при этой температуре.

Н. Грасси, изучая термическую деструкцию поливинилацетата [6, 7], заметил появление уксусной кислоты при температуре выше 190 °С в вакууме. Реакция протекает внутримолекулярно с образованием промежуточного шестичленного циклического продукта. Водородный атом остатка спирта связывается с карбонильным кислородом кислоты.

При более высоких температурах выше 250 °С термическая деструкция поливинилацетата сопровождается образованием значительного количества бензола и других ароматических углеводородов. В этом проявляется отличие процесса термической деструкции поливинилацетата от деструкции полиэтилена, при пиролизе которого образуются лишь низкомолекулярные вещества линейного строения.

Основному процессу деацетилирования сопутствуют вторичные процессы сшивания макромолекул в нерастворимые трехмерные структуры [8].

В [9] показано, что для аморфной структуры полимера поливинилацетата, наблюдаются три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее, что подтверждает хорошую корреляцию независимых методов исследований: термомеханической деструкции и дифференциально-термического анализа.

Поливинилацетат устойчив в вакууме до 190 °С растворителях [9]. При нагревании до 200–300 °С он распадается с выделением уксусной кислоты – основного летучего продукта и образованием нелетучего углеводородного окрашенного остатка полиеновой структуры. Деацеталирование – это цепной процесс без участия свободных радикалов. Этот процесс сопровождается рядом явлений, осложняющих общую схему термодеструкции. Согласно Н. Грасси [10] количество уксусной кислоты обратно пропорционально молекулярной массе образца.

ПВА пластики проявляют самую высокую устойчивость к термоокислению. Окисленные при 200 °С образцы ПАВ имеют ИК-спектры, полностью совпадающие со спектрами исходных образцов, и почти не содержат гидропероксидов.

Установлено, что при введении фосфорной кислоты в краску на основе сополимера винилацетата с винилхлоридом фосфор остается в конденсированной фазе и способствует изменению механизма горения, а хлор обуславливает процессы осмоления в конденсированной фазе с переходом в карбонизованный остаток с мелкоячеистой структурой и ингибирование горения преимущественно в пламени, т.е. в газовой фазе.

На рис. 4 предлагается схема пиролиза [1, 2] при горении сополимерной краски ВА-ВХ при добавлении фосфорной кислоты. Первой стадией является замещение ацетатной группы на остаток фосфорной кислоты с выделением уксусной кислоты. Это совпадает с данными Н. Грасси [6, 7]. Вторая стадия – элиминирование хлороводорода с внедрением в фрагментарную цепь дигидрофосфат аниона и таким образом до полной замены остатков кислот: ацетатной и хлоридной.

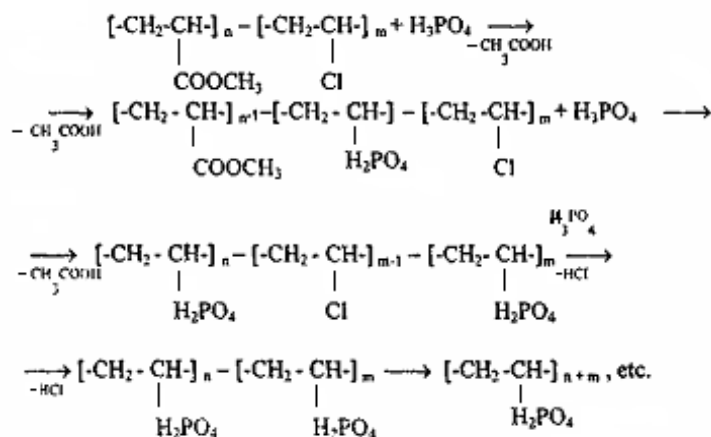


Рис. 4. Схема разложения сополимерной краски ВА-ВХ при добавлении фосфорной кислоты

Впервые показано влияние различных добавок на механизм термической деструкции водно-дисперсионных красок и разработаны трудногорючие составы. Хлор, остающийся в структуре краски ВА-ВХ, также способствует процессу осмо-

ления, который в дальнейшем превращается в мелкопористый кокс, как показано в [13] при горении эпоксидной смолы при введении гидразиндигидрохлорида (ГДХ). В целом, при ингибировании горения краски на основе сополимера ВА-ВХ с фосфорсодержащими добавками реализуется симбатный механизм ингибирования смеси P+Cl.

Определены термогравиметрические и термомеханические кривые, скорости горения и потери веса красок на основе сополимеров винилацетата, предназначенных для огнезащиты металлических и деревянных конструкций. Изучено влияние природы полимерных связующих, используемых для изготовления красок, лаков, эмалей и различных добавок на механизм, скорость горения, и сняты кинетические кривые изменения температуры на металлической подложке при пиролизе под воздействием пропан-воздушного пламени.

**Выводы:**

1. Изучены процессы пиролиза в конденсированной фазе и горения в пропан-воздушном пламени с температурой пламени 1100 °С и по методу «Керамической трубы», впервые показана возможность получения трудногорючих огнезащитных красок на основе сополимера винилацетата с винилхлоридом.
2. Найдено, что на деревянной подложке скорость горения и потеря веса краски ВА-ВХ уменьшаются при введении различных модифицирующих добавок.
3. Установлено, что скорость горения лака МАК-ММА снижается в 4, потеря веса – в 5 раз при введении вспенивающих добавок.
4. Латекс хлоропреновый с трихлорбутадиеном становится трудногорючим в присутствии соединений фосфорсодержащих соединений и вспенивателя.
5. Натрий вольфрамвокислый обуславливает появление твердого мелкопористого кокса.
6. Разработаны огнезащитные вспенивающиеся краски на основе сополимера винилацетата для деревянных и металлических покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Abdikarimov M.N.* The Research of Fire-Resistant Characteristics of Varnish-Paint Materials on the Basis of Vinylacetate CoPolymer // International Symposium «Chemistry of Flame Front». Almaty, Kazakstan. 1997. October 6-9. – P. 43-45.
2. *Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А.* Огнезащитные краски на основе поливинилацетата // Известия АН РК, серия химическая. – 1999. – № 5. – С. 100-107.
3. А.С. ЧССР 5124-75 в РЖПО 6Б 322 П, 1983 г.
4. *Абдикаримов М.Н., Султанбеков Т.К., Жубанов Б.А., Турзумбаева Р. Х. Непронекин С.А., Сыздыков М.И., Хан З.И.* Исследование механизмов горения водно-дисперсионных красок // Химическая физика процессов горения и взрыва. Тезисы докл. XII симпозиума по горению и взрыву. – Черногловка, 2000. – Ч. III. – С. 74-76.
5. *Берлин Ал.Ал.* Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57-63.
6. *Grassie N.* The thermal degradation of polyvinyl acetate // I. Products and Reaction Mechanism at Low Temperatures. Trans Faraday Soc. – 1952. – Vol. 48. – part 4. – P. 379-387.
7. *Grassie N.* Determination of the Rate Constants of the Primary // Processes involved in the Elimination of Acetic Acid. – Trans Faraday Soc. – 1953. – Vol. 49, part 7. – P. 835-842.
8. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967. – 326 с.
9. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
10. *Грасси Н.* Химия процессов деструкции полимеров. – М.: ИЛ. 1959. – 263 с.
11. *Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А., Гибов К.М.* Пиролиз и горение эпоксидной смолы в присутствии гидрохлоридов и сульфатов аминов // Известия АН Каз. ССР, серия химическая. – 1980. – № 2. – С. 42-46.

Статью рекомендовал к опубликованию д.х.н. А.А. Кузнецов.

**Абдикаримов Малик Ныгманович** – Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева; e-mail: mn.abdikarimov@mail.ru; 050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 13; тел.: +77273092226; доцент.

**Жубанов Болат Ахметович** – Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова; 050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Уалиханова, 106; тел.: +77272912475; академик АН РК; д.х.н.; профессор; почетный директор.

**Abdikarimov Nygmanovich Malik** – Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev; e-mail: mn.abdikarimov @ mail.ru; 22, Satpaeva street, Almaty, 050013, Republic of Kazakhstan; phone: +77273092226; associate professor.

**Zhubanov Bolat Akhmetovich** – Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov, Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov; 106, Ualihanov street, Almaty, 050010, Republic of Kazakhstan; phone: +77272912475; academician of sciences of the Republic of Kazakhstan; dr. of chem.; professor; honorary director.