

Р.М. Асеева, А.М. Сахаров, П.А. Сахаров,
Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Проблема разработки эффективных средств огнезащиты для древесины в настоящее время не потеряла своей актуальности. Оригинальный, не имеющий аналогов в мировой практике метод модификации полисахаридов, разработанный в Институте биохимической физики РАН, позволил получить высокоэффективные огнезащитные составы вспучивающегося типа [1, 2, 3].

В данной работе была поставлена задача исследовать макрокинетические закономерности термического разложения и температурные характеристики тепловых переходов модифицированных полисахаридов (МПС) из стеклообразного в вязкотекучее состояние, а также механизм образования вспененного карбонизованного продукта при разложении МПС.

Объектом исследования служил образец МПС со степенью модификации $\alpha = 0,5$, полученный окислением картофельного крахмала молекулярным кислородом в щелочном геле в водной среде при температуре 75 °С в присутствии в качестве катализатора соединений двухвалентной меди.

Для изучения макрокинетики термического разложения МПС применяли термоаналитический прибор "Derivatograph-C". Масс-спектры летучих продуктов термического разложения МПС при температуре 200-300 °С снимали на масс-спектрометре "Kratos MS 890".

Температурные переходы МПС из одного физического состояния в другое определяли термомеханическим методом при постоянной нагрузке на образец 0,08 МПа и скорости нагрева 2 град/мин. ИК-спектры образцов до и после нагрева в изотермических условиях в течение 5 минут снимали на Фурье ИК-спектрометре Magna IR 750 Nicolet с разрешением 2 см⁻¹ в области 500-4000 см⁻¹. Элементный состав образцов определяли с помощью автоматического прибора – Карло Эрба 1106 С-, Н-, N-, S-анализатора.

Исследование закономерностей термического разложения МПС при динамическом нагреве в интервале температур 25-950 °С показало, что образование вспененного кокса происходит на самой первой стадии при температуре 150-280 °С в результате синхронных процессов уменьшения вязкости полимера при переходе его из стеклообразного в вязко-текучее состояние и химических реакций декарбоксилирования и дегидратации.

Реакции межмолекулярной дегидратации способствуют образованию

сшитой пространственно-сетчатой структуры и стабилизации, упрочнению вспененного кокса. Вспенивающими агентами являются газообразные продукты разложения – вода и диоксид углерода. Механизм термического разложения МПС на этой стадии контролируется процессом зарождения и роста ядер по закону случая, $R(n = 1)$. Эффективная энергия активации термического разложения МПС на этой стадии составляет $116,4 \pm 2$ кДж/моль.

В работе термомеханическим методом было установлено, что температура стеклования составляет $T_g = 187,7$ °С, а температура текучести, выше которой полимер находится в вязкотекучем состоянии, $T_f = 209$ °С.

Как показал элементный анализ, нагрев МПС при 200 °С приводит к практически полному испарению воды. В результате образец по соотношению углерода и водорода в своем составе адекватен сухому МПС. При нагревании до температуры 220 °С помимо испарения адсорбированной влаги, вероятно, протекает внутримолекулярная дегидратация с участием гидроксильных групп, без сшивания макромолекул полисахарида. Выделяющаяся вода служит вспенивающим агентом для МПС. Ужесточение теплового режима обработки МПС до 235 °С сопровождается снижением вязкости системы, ускорением выделения адсорбированной воды и дегидратацией гидроксильных групп. Уменьшение величины С/Н с 0,701 до 0,684 может служить указанием на то, что при этой температуре уже начинается реакция декарбоксилирования карбоксилатных групп полимера. Выделение газообразных продуктов на этом этапе вполне достаточно для достижения 8-кратного коэффициента вспенивания полимера.

Методом инфракрасной спектроскопии также было установлено, что с повышением температуры до 235 °С начинается реакция декарбоксилирования, сопровождающаяся образованием в окисленных звеньях МПС фрагментов типа -O-CH₂-O-. Это объясняет фиксируемые изменения в ИК-спектре образца, уменьшение отношения С/Н в элементном составе продукта термообработки, увеличение коэффициента его вспенивания. Для стабилизации и упрочнения образующегося вспененного полимера необходимы более жесткие тепловые воздействия, при которых должны реализовываться межмолекулярные реакции сшивания и карбонизации МПС.

Литература

1. Skibida I.P., Sakharov An.M, Sakharov Al.M. Process for the production of oxuacids from carbohydrates // US Patent 5,484, 914, 1996.
2. Сивенков А.Б., Серков Б.Б., Сахаров А.М., Асеева Р.М., Сахаров П.А., Скибида И.П. Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов. Часть 1. Исследование горючести и воспламеняемости // Пожаровзрывобезопасность, 2002, № 1. –С. 39–44.
3. Сивенков А.Б., Серков Б.Б., Сахаров А.М., Асеева Р.М., Сахаров П.А., Скибида И.П. Огнезащитные покрытия на основе модифицированных полисахаридов.

Часть 3. Характеристики тепловыделения при пламенном горении и теплофизические свойства // Пожаровзрывобезопасность, 2002, № 3. –С. 13–19.