

УДК 678.644: 678.027

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-94-98

*А. А. Захарченко, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, С. В. Борисов,  
Д. Г. Нилидин, Д. В. Демидов, И. А. Новаков*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФОРАЗОТСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ\***

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: aliona.ryzhkina@mail.ru

В работе исследовано влияние полифосфатов меламина и аммония на особенности термодеструкции и огнестойкость пенополиуретанов (ППУ), полученных на основе фосфорсодержащего полиола. Установлено, что модификация полиуретанообразующих композиций добавками фосфоразотсодержащих антипиренов обеспечивает эффект повышения кислородного индекса от 27,5 до 31,5 об. %. По данным термогравиметрического анализа, такие ППУ обладают повышенной термостабильностью, а также относятся к материалам с наивысшей категорией стойкости к горению.

**Ключевые слова:** пенополиуретан, фосполиол, полифосфат аммония, полифосфат меламина, термодеструкция, кислородный индекс.

Известно [1], что существенной проблемой для пенополиуретановых материалов является высокая горючесть. Анализ научно-технической информации свидетельствует о том, что один из эффективных методов снижения горючести базируется на использовании фосфорсодержащих полиолов, которые благодаря наличию гидроксильных реакционноспособных групп способны участвовать в реакции уретанообразования и «встраиваться» в сетку ППУ [2]. В частности, авторами в работе [3] показано, что применение фосфорсодержащего полиола (ФП II) позволяет достичь для пенополиуретанов значений кислородного индекса (КИ) в пределах 26,0–27,5 % об. Такой уровень огнестойкости ППУ не отвечает современным требованиям. Это предопределило необходимость модификации вспененных полиуретанов на основе ФП II путем введения в рецептуру фосфоразотсодержащих антипиренов - полифосфата меламина (ПФМ) и полифосфата аммония (ПФА). При выборе компонентов в первую очередь учитывали содержание фосфора и азота в этих продуктах, сумма которых в ПФМ составляет 56,7, а в ПФА 45 масс. % (рис. 1). Важным обстоятельством является также то, что при разложении полифосфата аммония образуется фосфорная кислота, которая является эффективным замедлителем горения [5]. Целесообразность использования ПФМ обусловлена его высокой температурой разложения 350 °С

(ТУ 20.13.42-03767017122-2020), образованием негорючих газов при малой плотности дыма и токсичности. Принималось во внимание также то, что данные фосфоразотсодержащие антипирены относятся к IV классу опасности по ГОСТ 12.1.007 (вещества малоопасные).

На основании вышеизложенного цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния полифосфатов меламина и аммония на огнестойкость и термостабильность пенополиуретанов.

### **Экспериментальная часть**

В качестве гидроксилсодержащего компонента уретанообразующей композиции использовали продукт марки фосполиол II, характеризующийся в соответствии с ТУ 2226-037-82006400-2010 наличием 10–15 % гидроксильных групп и содержанием фосфора  $\geq 10$  % масс [4]. Наряду с фосполиолом II рецептуры содержали также простые олигоэфиры (лапролы марок 373 и 4003) в вариантах. Последняя цифра в маркировке лапролов указывает на функциональность продуктов по гидроксильным группам. Введение обозначенных олигоэфиров в исследованных соотношения мотивировано возможностью регулирования структуры ППУ с целью повышения эластичности материала. Изоцианатный компонент (Desmodur 44V20L) брали в эквимольном количестве к сумме ОН-групп. В качестве катализатора применяли

© Захарченко А. А., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Борисов С. В., Нилидин Д. Г., Демидов Д. В., Новаков И. А., 2021.

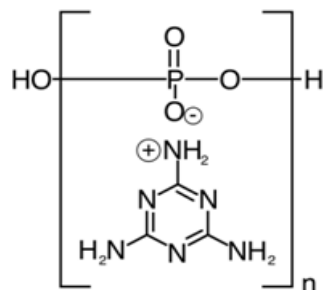
\* Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ВолгГТУ «Физико-химические методы анализа».

Работа проведена в рамках Государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-03-2021-147/3).

10 %-ный раствор дибутилдилаурата олова (ДБДЛО) в уайт-спирите.

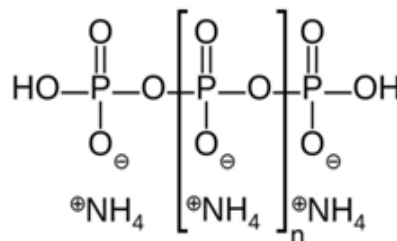
На рис. 1 представлены формулы использо-

ванных фосфоразотсодержащих антипиренов ПФМ и ПФА и приведена информация по содержанию атомов фосфора и азота в них.



*a*

[P, масс. %] = 12,0-14,0  
[N, масс. %] = 42,7



*б*

[P, масс. %] = 31  
[N, масс. %] = 14

Рис. 1. Структурные формулы полифосфатов меламина (*a*) и аммония (*б*)

Шифры рецептур, а также содержание ингредиентов в исследованных материалах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры изученных ППУ

| Ингредиент                    | Шифр рецептуры и содержание ингредиентов (масс. ч) |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               | 1                                                  | 2     | 3     | 4     | 5    | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
| Фосполиол II                  | 100                                                | –     | –     | –     | 100  | 100   | –     | –     | –     | 100   | 100   |
| Лапрол 373                    | –                                                  | 20    | 20    | 50    | –    | –     | 50    | 50    | 50    | 50    | –     |
| Лапрол 4003                   | 40                                                 | 80    | 80    | 50    | 50   | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
| Полиизоцианат Desmodur 44V20L | 69,0                                               | 29,4  | 29,4  | 64,6  | 78,2 | 70,4  | 64,6  | 64,6  | 64,6  | 70,0  | 70,0  |
| Полифосфат аммония            | –                                                  | 20    | 50    | 100   | 20   | 50    | –     | –     | –     | –     | –     |
| Полифосфат меламина           | –                                                  | –     | –     | –     | –    | –     | 20    | 50    | 100   | 20    | 50    |
| ДБДЛО                         | 0,8                                                | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8  | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   |
| Вода                          | 1                                                  | 1     | 1     | 1     | 1    | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Итого                         | 210,8                                              | 151,2 | 181,2 | 266,4 | 250  | 272,2 | 186,4 | 216,4 | 266,4 | 291,8 | 271,8 |

### Обсуждение результатов

Предварительно исследовали особенности термодеструкции отдельно взятых фосфорсодержащих антипиренов методом термогравиметрического анализа в воздушной среде на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдеи» в условиях динамического режима нагрева (10 °С/мин). Результаты анализа в виде термогравиметрических (ТГ) кривых представлены на рис. 2. В табл. 2 приведены численные дан-

ные обработки кривых ТГ, которые включают температуры 5 % ( $T_{5\%}$ ) и 50 % ( $T_{50\%}$ ) потери массы.

Из характера кривых ТГ видно, что сами по себе антипирены ПФМ и ПФА (кривые 1 и 2) по сравнению с фосполиолом II (кривая 3) являются термически более стойкими продуктами. Температура начала активной термодеструкции отличается примерно в 2,3 раза (табл. 2).

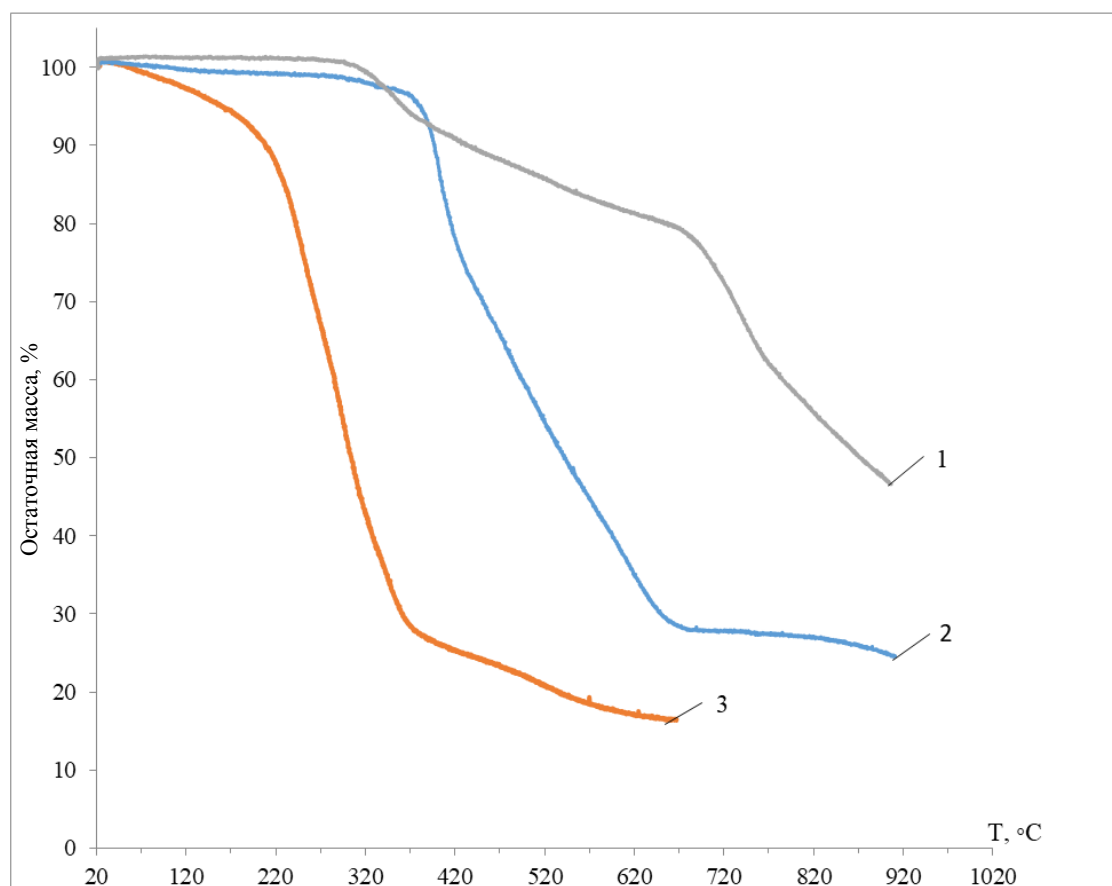


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа антипиренов:  
1 – ПФА, 2 – ПФМ, 3 – ФП II

Таблица 2

**Температура потери массы образцов  
ФП II, ПФА и ПФМ**

| Фосфоразотсодержащий компонент | Температура потери массы, °C |                  |
|--------------------------------|------------------------------|------------------|
|                                | T <sub>5%</sub>              | T <sub>50%</sub> |
| Фосполиол II                   | 161                          | 304              |
| Полифосфат аммония             | 363                          | 870              |
| Полифосфат меламина            | 380                          | 406              |

Это следует также из данных табл. 2 при сопоставлении, в частности, значений T<sub>50%</sub>. Три исследованных продукта по увеличению T<sub>50%</sub> можно расположить в следующий ряд: ФП II < ПФМ < ПФА. Другими словами, по этому параметру использованные в качестве модификаторов фосфоразотсодержащие антипирены имеют преимущество.

С учетом вышеизложенного, в развитие исследований проведена термогравиметрия образцов ППУ под шифрами 1, 4 и 9 (рис. 3).

Судя по температуре начала термодеструкции, наиболее термостойким является образец с полифосфатом меламина (кривая 2). Значение T<sub>5%</sub> составляет 273 °C. В то же время образцы, содержащие ФП II и ПФА, характеризуются значениями T<sub>5%</sub> 214 и 249 °C, соответственно. По мере повышения температуры характер термодеструкции, если о ней судить по кривым ТГА и ДТА, несколько меняется. В частности, образцы ППУ, модифицированные полифосфатом аммония, теряют 50 % массы при температуре 471 °C, в то время, как для материалов, содержащих ФП- II и ПФМ, это характерно при 426 и 381 °C. Сказанное следует из данных табл. 3. В ней приведены также значения коксового остатка.

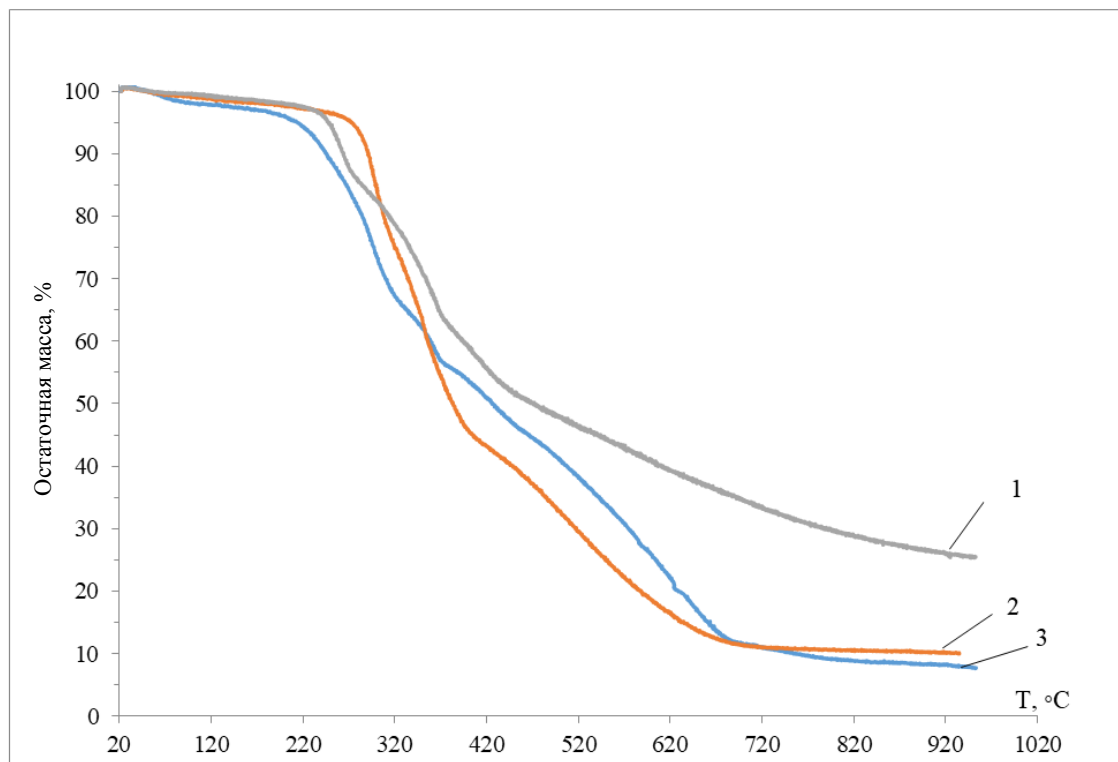


Рис. 3. Термогравиметрические кривые образцов ППУ, модифицированных 100 масс. ч ПФА (1); ПФМ (2) и фосполиола II (3)

Таблица 3

Температура потери массы и количество коксового остатка образцов ППУ на основе ФП- II, ПФА и ПФМ

| Шифр рецептуры ППУ         | $T_{5\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{50\%}, ^\circ\text{C}$ | Коксовый остаток, % |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|
| 1 (модификатор ФП II)      | 214                       | 426                        | 8,2                 |
| 4 (модификатор ПФА)        | 249                       | 471                        | 26,0                |
| 9 (модификатор ПФМ)        | 273                       | 381                        | 10,2                |
| 6 (100 % ФП II +50 % ПФА)  | 221                       | 524                        | 23,0                |
| 11 (100 % ФП II +50 % ПФМ) | 223                       | 425                        | 14,0                |

Определенный синергетический эффект, заключающийся в смещении значения  $T_{50\%}$  в более высокотемпературную область, обеспечивает использование комбинации фосфорсодержащего полиола ФП II с полифосфатом аммония (рецептура 6). В данном случае  $T_{50\%}$  фиксируется при 524 °C. Количество коксового остатка, образу-

ющегося в результате термогравиметрического анализа, также относительно высокое (23 %).

Сравнительная оценка горючести ППУ методом определения кислородного индекса (КИ) проведена в соответствии с ГОСТ 12.1.044–89. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты испытаний определения КИ

| Шифр рецептуры     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Значение КИ, % об. | 27,5 | 22,0 | 23,0 | 31,5 | 28,5 | 31,5 | 23,0 | 25,0 | 28,0 | 30,0 | 31,0 |

Из данных табл. 4 следует, что проведенная модификация ППУ полифосфатами меламина и аммония обеспечивает технический эффект, заключающийся в повышении значений КИ от 27,5 об. % (материал сравнения под шифром 1 с максимальным содержанием фосполиола II) до 30,0–31,5 об. % в зависимости от количества и соотношения введенных ПФА и ПФМ. Следует выделить материал по рецептуре 4, не содержащий дорогостоящего фосполиола II. В данном варианте сравнительно высокое значение КИ (31,5 об. %) достигается в присутствии только полифосфата аммония, взятого в количестве 100 масс. ч.

Стойкость к горению при воздействии пламени определяли по ГОСТ 28157-2018, согласно которому к наивысшей категории (ПВ-0) стойкости относится материал, который при удалении источника пламени горит не более 10 секунд. Этому требованию соответствуют ППУ под шифрами 1, 4–6, а также 9–11. Следует отметить, что для этих образцов значение КИ превышает 27,5 об. %. Остальные образцы ППУ относятся к категории ПВ-1, поскольку поддерживают горение.

Таким образом, в результате проделанной работы установлена эффективность использования полифосфатов меламина и аммония для получения ППУ на основе фосфорсодержащего полиола с повышенной термостабильностью и огнестойкостью. В лучших вариантах вспененные полиуретановые материалы характеризуются значением КИ 31,5 об.% и наивысшей категорией стойкости к горению ПВ-0.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Клемпнер, Д. Полимерные пены и технология вспенивания: пер. с англ. / Д. Клемпнер; под ред. А. М. Чеботаря. – Санкт-Петербург: Профессия, 2009. – 599 с.
2. Современное состояние исследований в области создания пенополиуретанов пониженной горючести: [обзорная статья] / А. А. Захарченко, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, Д. В. Шокова, К. А. Емельяненко, И. А. Новаков // Известия ВолГТУ: научный журнал № 5 (228) / ВолГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 7–18.
3. Исследование свойств пенополиуретановых материалов на основе фосфорсодержащего полиола / А. А. Захарченко, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, Д. В. Шокова, С. В. Борисов, И. А. Новаков // Известия ВолГТУ: научный журнал № 4 (214) / ВолГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 98–102.
4. «Волгоградпромпроект» [Электронный ресурс]. – Режим доступа. – <http://volgpp.ru/produkcija/antipireny/fospoliol-ii>
5. Ненахов, С. А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. Литературный обзор / С. А. Ненахов, В. П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – № 8. – С. 11–58.

#### REFERENCES

- 1 Klemptner, D. Polymer foams and foaming technology: trans. from English / D. Klemptner; ed. A. M. Chebotar. - St. Petersburg: Profession, 2009. – 599 p.
- 2 The current state of researchs for low-combustibility polyurethane foams: [review article] / A.A. Zakharchenko, M.A. Vaniev, A.B. Kochnov, D.V. Shokova, K.A. Emelianenkova, I.A. Novakov // Izvestiya VolgSTU. Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials. - Volgograd, 2019. - No. 5 (228) May. - S. 7-18.
- 3 Investigation on polyurethane materials properties based on phosphorus-containing polyol / A.A. Zakharchenko, M.A. Vaniev, A.B. Kochnov, D.V. Shokova, S.V. Borisov, I.A. Novakov // Izvestiya VolgSTU. Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials. - Volgograd, 2018. - No. 4 (214) April. - S. 98-102.
- 4 "Volgogradpromproekt" [Electronic resource] - access point -<http://volgpp.ru/produkcija/antipireny/fospoliol-ii>
- 5 Nenakhov, SA Physical chemistry of foaming fire protective coatings based on ammonium polyphosphate. Literary review / S. A. Nenakhov, V.P. Pimenova // Fire and explosion safety. - 2010. - No. 8. -WITH. 11-58.

**A. A. Zakharchenko, M. A. Vaniev, A. B. Kochnov, S. V. Borisov,  
D. G. Nilidin, D. V. Demidov, I. A. Novakov**

#### INVESTIGATES THE INFLUENCE PHOSPHORUS-NITROGEN-CONTAINING ANTIPYRENES ON THERMAL STABILITY AND FLAME RETARDANCY OF POLYURETHANE FOAM

Volgograd State Technical University

**Abstract.** The paper investigates the influence of melamine and ammonium polyphosphates on thermal degradation and flame retardancy of polyurethane foams (PUFs) composites, based on phosphorus-containing polyol. The limiting oxygen index of PUF was increased from 27,5 to 31,5 vol. % as compared to PUF composites based on phosphorus-containing polyol. The TGA of polyurethane foams demonstrated an increase of the thermal stability. Synthesized polyurethane foams have the highest category of combustion resistance.

**Keywords:** polyurethane foam, phosphorus-containing polyol, ammonium polyphosphate, melamine polyphosphate, thermal decomposition, limited oxygen index.