

УДК 667.637.4:699.81

Л.Н. Вахитова, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **Н.А. Таран**, канд. хим. наук, **М.П. Лапушкин**, **В.В. Рыбак**, канд. хим. наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк), **В.Л. Дрижд** (Донецкий национальный университет), **Я.Ф. Бурдина**, канд. хим. наук (Одесский национальный медицинский университет)

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИНА НА ОГНЕЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ ПОЛИФОСФАТ АММОНИЯ/ПЕНТАЭРИТРИТ/АМИН

Исследовано влияние структуры аминных газообразователей на огнезащитную эффективность интумесцентной системы состава полимер/полифосфат аммония/пентаэритрит/газообразователь в интервале температур 100 – 700 °С. Показано, что наиболее эффективными являются смеси, в которых происходит образование фосфамидной связи между пятикоординационным фосфором и амином с образованием термостойкого коксового остатка. Предложен механизм химических превращений в интумесцентной системе в интервале температур 100 – 300 °С. Продемонстрировано, что традиционная интумесцентная система (полифосфат аммония, полиол, амин) является универсальной огнезащитной добавкой для полимеров различной химической природы, а все пути оптимизации огнезащитного действия интумесцентной системы сводятся к гармонизации химических процессов между компонентами системы и полимером на начальных стадиях воздействия температур.

Ключевые слова: интумесцентная система, огнезащита, антипирены, аминные газообразователи, коэффициент вспучивания, сополимеры, аминолиз.

Огнезащитные вспучивающиеся композиции - это класс материалов, повышающих предел огнестойкости строительных конструкций и понижающих горючесть полимеров. Обычно огнезащитная интумесцентная система включает три основных составляющих: кислотный компонент (необходимый для кислотного каталитического воздействия), полиспирты (карбонизирующиеся соединения) и вспенивающий агент, которые при взаимодействии между собой образуют теплоизолирующий пенококсовый слой [1-3]. Бесспорно, что эффективность огнезащиты будет зависеть от состава интумесцентной системы как по признакам химических свойств ингредиентов, так и по соотношениям последних в конкретной полимерной системе.

Целью настоящего исследования является изучение влияния структуры газообразователя (амин) на огнезащитную эффективность интумесцентной системы состава полимер/полифосфат аммония (ПФА)/пентаэритрит (ПЭ)/амин в интервале температур 100 – 700 °С. В качестве газообразователей были изучены амины, часто применяемые в практике огнезащиты посредством интумесценции [1] – карбамид (I), меламин (II), дициандиаמיד (III), а также их близкие аналоги – гуанидин (IV), тиокарбамид (V), формилтиосемикарбазид (VI), тиосемикарбазид (VII), фенилэтилкарбамид (VIII). Как полимеры были исследованы сополимер винилацетата и этилена (IX, DLP 210 производства Dow Chemical Company) и сополимер стирола с бутилакрилатом (X, Pliolite AC 80 фирмы Eliokem).

Огнезащитную эффективность композиций оценивали путем определения объемного коэффициента вспучивания K (см³/г) и потери массы образцов Δm (%) в интервале температур 100–700°С. Соотношение $\alpha = K/\Delta m$ использовалось для оценки эффективности интумесцентных систем [3]: значение параметра α в пределах $3 < \alpha < 4$ является основанием ожидать высокую огнезащитную эффективность интумесцентной системы, при значениях $\alpha < 3$ огнезащитные свойства смеси пропорционально уменьшаются по мере снижения величины α . Механизм химических взаимодействий между компонентами системы изучали

методом ИК-спектроскопии при 100–400°C. Методика эксперимента подробно описана в работе [3].

Система ПФА/ПЭ/амин. Зависимости объемного коэффициента вспучивания K ($\text{см}^3/\text{г}$) интумесцентных систем полифосфат аммония/пентаэритрит/ амин (I) – (VIII) от температуры представлены на рис. 1. Согласно этим данным изученные интумесцентные смеси условно могут быть разделены на две группы: системы, которые характеризуются продолжительным стабилизационным участком при относительном постоянстве коэффициента вспучивания K в интервале температур 300–600°C (рис. 1, а) и системы с экстремальной зависимостью коэффициента вспучивания K от температуры (рис. 1, б).

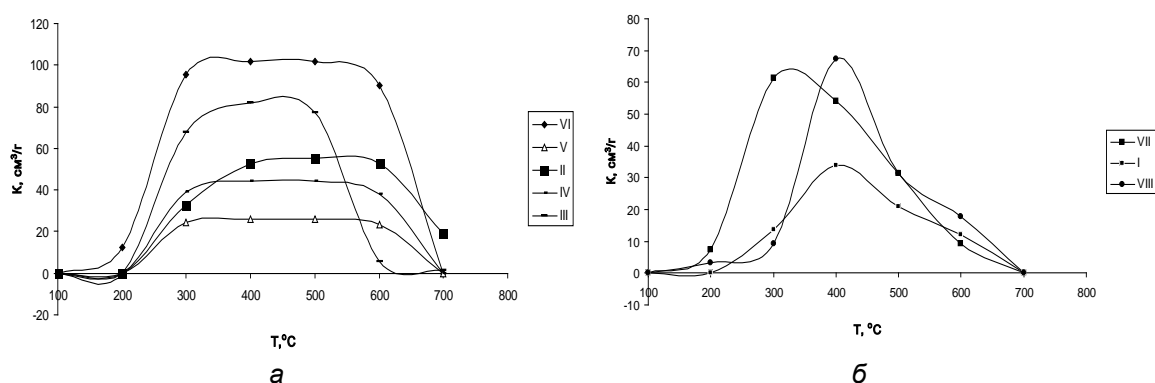


Рис. 1. Зависимость коэффициента вспучивания K ($\text{см}^3/\text{г}$) от температуры T ($^{\circ}\text{C}$): ПФА/ПЭ/амин.

Здесь и далее: карбамид (I), меламин (II), дициандиамид (III), гуанидин (IV), тиокарбамид (V), формилтиосемикарбазид (VI), тиосемикарбазид (VII), фенилэтилкарбамид (VIII)

Системы первого типа (рис. 1, а) обеспечивают более высокую огнезащитную эффективность по сравнению с системами, представленными на рис. 1, б. Анализ данных табл.1 показывает, что наименьшим огнезащитным эффектом ($\alpha < 3$) обладают системы ПФА/ПЭ/амин, представленные на рис. 1,б.

В качестве одной из гипотез высокой эффективности интумесцентных систем считается образование устойчивых P–N-связей вследствие реакции нуклеофильного замещения между фосфорной кислотой и амином [4]. Для контроля наличия P–N-связей в продуктах интумесцентных систем ПФА/ПЭ/амин после выдержки их при определенной температуре был использован метод ИК-спектроскопии. Как было показано ранее [5], наиболее информативной для установления образования фосфамидной связи является ИК-область 1300–900 см^{-1} , где фиксируются поглощения групп $(\text{RNH})_3\text{P}=\text{O}$ (1240–1200 см^{-1}), P–N–C (1070–1050 см^{-1}) и P–N (980 – 950 см^{-1}).

Представленные в табл. 2 данные ИК-спектров продуктов реакции интумесцентных систем ПФА/ПЭ/амин в интервале температур 200 – 500 $^{\circ}\text{C}$, позволяют сделать ряд заключений относительно образования связи P–N. На первой стадии воздействия температуры на интумесцентную смесь (200 – 300 $^{\circ}\text{C}$) во всех исследованных продуктах (№ 1 – 8, табл.2) обнаружены полосы поглощения, подтверждающие протекание реакции нуклеофильного замещения между фосфорной кислотой и амином: 1239–1195 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям группы P=O (O=P–N–C).

Таблица 1. Значения объемного коэффициента вспучивания K ($\text{см}^3/\text{г}$), потери массы образцов Δm (%) и параметра α для интумесцентных систем при разных температурах

№	Амин	T , °C	K , $\text{см}^3/\text{г}$	Δm , %	α
1	Карбамид	300	14	14	1,00
		400	34	26	0,74
		500	21	29	0,28
		700		70	
2	Меламин	300	33	11	3,10
		400	53	16	3,36
		500	55	24	2,26
		700		61	
3	Дициандиамид	300	61	26	2,33
		400	80	34	2,41
		500	76	46	1,64
		700		61	
4	Гуанидин	300	39	17	2,19
		400	44	24	1,83
		500	44	25	1,76
		700	0	70	
5	Тиокарбамид	300	24	27	0,95
		400	24	29	0,91
		500	26	45	0,80
		700	0	70	
6	Формилтиосемикарбазид	300	95	9	10,6
		400	102	13	7,84
		500	102	31	3,29
		700	0	75	
7	Тиосемикарбазид	300	61	36	1,69
		400	54	41	1,32
		500	31	45	0,68
		700	0	93	
8	Фенилэтилмочевина	300	9	24	0,43
		400	67	40	1,68
		500	31	36	0,73

Этот факт в совокупности с присутствием в спектрах полос $1070\text{--}1053\text{ см}^{-1}$ (P–N–C), а также $982\text{--}953\text{ см}^{-1}$ (P–N) однозначно свидетельствуют в пользу образования в системе фосфамидной связи. Необходимо при этом отметить, что в спектрах интумесцентных систем с участием карбамида (I), тиосемикарбазида (VII), фенилэтилкарбамида (VII) после выдержки при 300°C характеристические полосы связи P–N–C ($1080\text{--}975\text{ см}^{-1}$) имеют слабую интенсивность. А при

повышении температуры смеси ПФА/ПЭ/ амин до 400 °С (см. № 1, 7, 8 в табл.2), данные спектров демонстрируют исчезновение полос 1234–1200 см⁻¹ (N–P=O) и очень слабую интенсивность полос, соответствующих связи P–N–C. Дальнейшее нагревание смесей до 500°С и выше приводит к полному разрушению фосфамидного каркаса. Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектре колебаний, характерных для P–N– связи, и появление пиков в области 1270 см⁻¹ (C–O–P=O), 1020 см⁻¹ (P–O–C), свидетельствующих о термическом окислении связей P–N (табл.2, № 1, 5, 7, 8).

Таблица 2. Полосы поглощения в ИК-спектрах смесей ПФА/ПЭ/амин в интервале температур 200 – 400°С

№	Амин	Волновое число, см ⁻¹			
		200°С	300°С	400°С	500°С
1	I	1239, 1059, 980	1234, 1053, 975 ¹⁾	1070, 980 ²⁾	–
2	II	1229, 1077, 992	1219, 1071, 970	1218, 1059, 955	1220, 1045, 972
3	III	1220, 1060, 960	1229, 1069, 965	1220, 1060, 960	1219, 1063, 975 ¹⁾
4	IV	1198, 1070, 968	1195, 1070, 965	1208, 1060, 960	1209, 1058, 988 ¹⁾
5	V	1200, 1060, 990	1210, 1050, 977	1205, 1059, 975 ¹⁾	–
6	VI	1205, 1070, 982	1210, 1064, 953	1210, 1050, 977	1219, 1063, 975 ¹⁾
7	VII	1195, 1070, 965	1200, 1054, 972 ¹⁾	1080, 980 ²⁾	–
8	VIII	1219, 1065, 982 ¹⁾	1229, 1061, 970 ¹⁾	1070, 975 ²⁾	–

¹⁾ Интенсивность полос слабая.
²⁾ Интенсивность полос очень слабая.

На наш взгляд, основной причиной различия в огнезащитной эффективности интумесцентных систем, представленных на рис. 1 является то обстоятельство, что линейные диамины не образуют с фосфатами стабильных пространственно разветвленных фосфамидных соединений, как основы термостойкого теплоизолирующего каркаса (рис. 2, б – амины (I), (V), (VII), (VIII)). При воздействии высоких температур в области 200–400°С происходит быстрое образование теплоизолирующего слоя с интенсивным газовыделением (высокие коэффициенты вспучивания K) и такое же быстрое его разрушение с существенными потерями масс (Δm , табл.1).

Несколько иная ситуация наблюдается для аминов (II) – (IV), процессы вспучивания которых в составе интумесцентных систем характеризуются постоянством значения коэффициента K при минимальных потерях массы на протяжении довольно широкого интервала температур, как показано на рис. 1, а и в табл.1. При этом как свидетельствуют данные табл. 2, № 2–4, 6, в ИК-спектрах продуктов этих систем наблюдаются полосы поглощения P–N-связи вплоть до 500°С, хотя их интенсивность и ослабевает в области высоких температур.

Интересные результаты получены при использовании в качестве газообразователя формилтиосемикарбазида (VI), который содержит в своем составе амино- и альдегидные группы и является бифункциональным соединением.

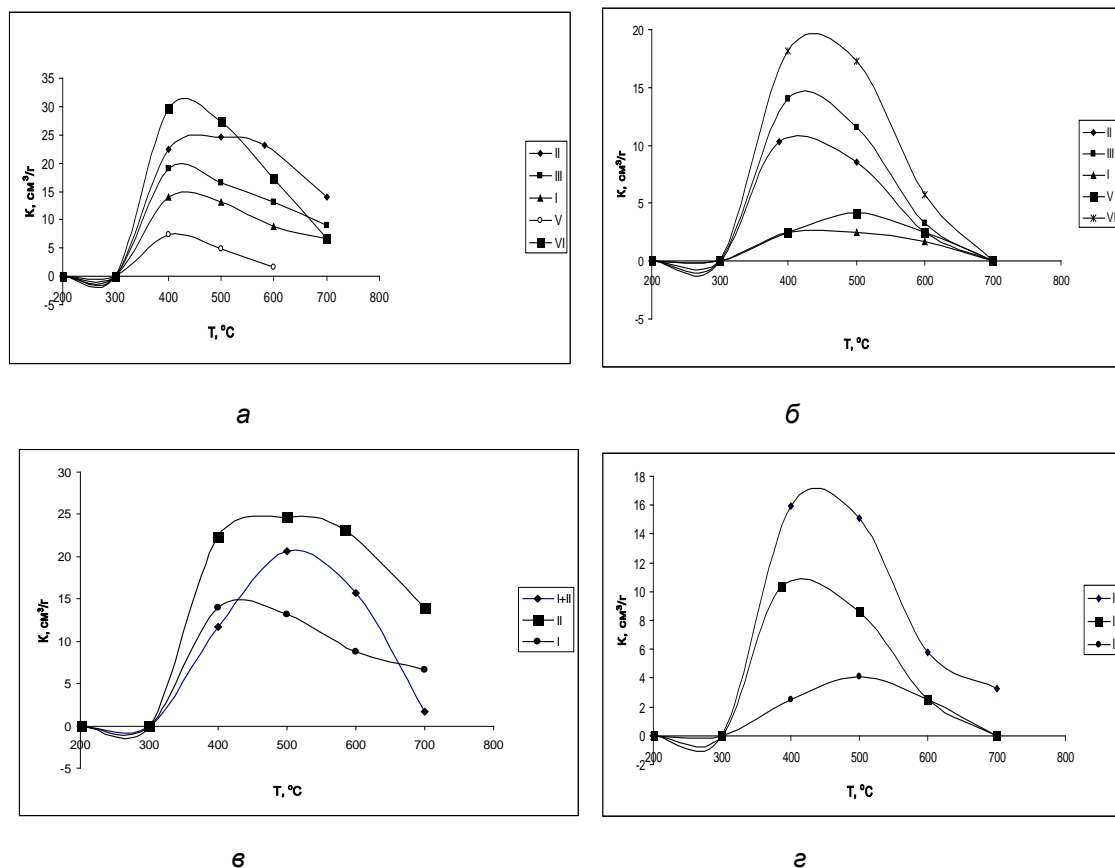
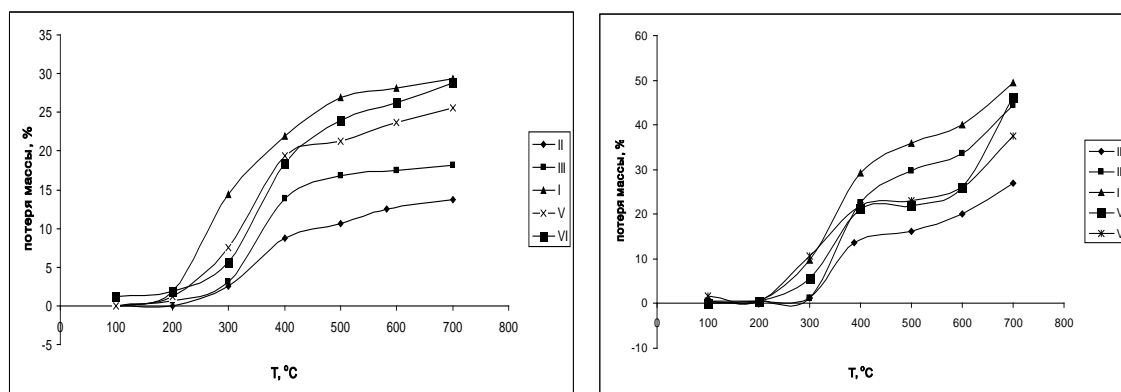


Рис. 2. Зависимость коэффициента вспучивания K (cm^3/r) от температуры T ($^{\circ}\text{C}$) Системы: ПФА/ПЭ/амин/сополимер (IX) (а, в) и ПФА/ПЭ/амин/сополимер (X) (б, г).

Это позволяет соединению (VI), с одной стороны, участвовать в образовании фосфамидного каркаса, а, с другой, быть источником для образования аминоформальдегидных смол [9], которые являются эффективными компонентами вспучивающихся систем.

Система ПФА/ПЭ/амин/полимер. Рассмотренные интумесцентные системы были испытаны как антипирены для сополимеров винилацетата с этиленом (IX) и стирола с бутилакрилатом (X). Сопоставление значений объемного коэффициента вспучивания K (рис. 2) для систем ПФА/ПЭ/амин/сополимер (IX) и ПФА/ПЭ/амин/сополимер (X) демонстрирует уменьшение значения K при переходе от сополимера (IX) к сополимеру (X). Однако при этом сохраняются общие тенденции влияния амина на величину вспучивания, характерные для тройных интумесцентных систем ПФА/ПЭ/амин (рис.1 и табл.1): в некотором приближении значение K снижается в ряду – формилтиосемикарбазид > дициандиамид \geq меламина > карбамид \geq тиокарбамид.

При этом потери массы образцов являются минимальными, когда в качестве амина в системе ПФА/ПЭ/амин/сополимер используется меламина, (рис. 3, II) и максимальными при использовании карбамида (рис.3, I). Одной из основных причин различия действия аминов (газообразователей) является вероятность преобразования сложноэфирной группы ($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) полимера (X) в амидную ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$) вследствие аминолиза по карбонильной группе.

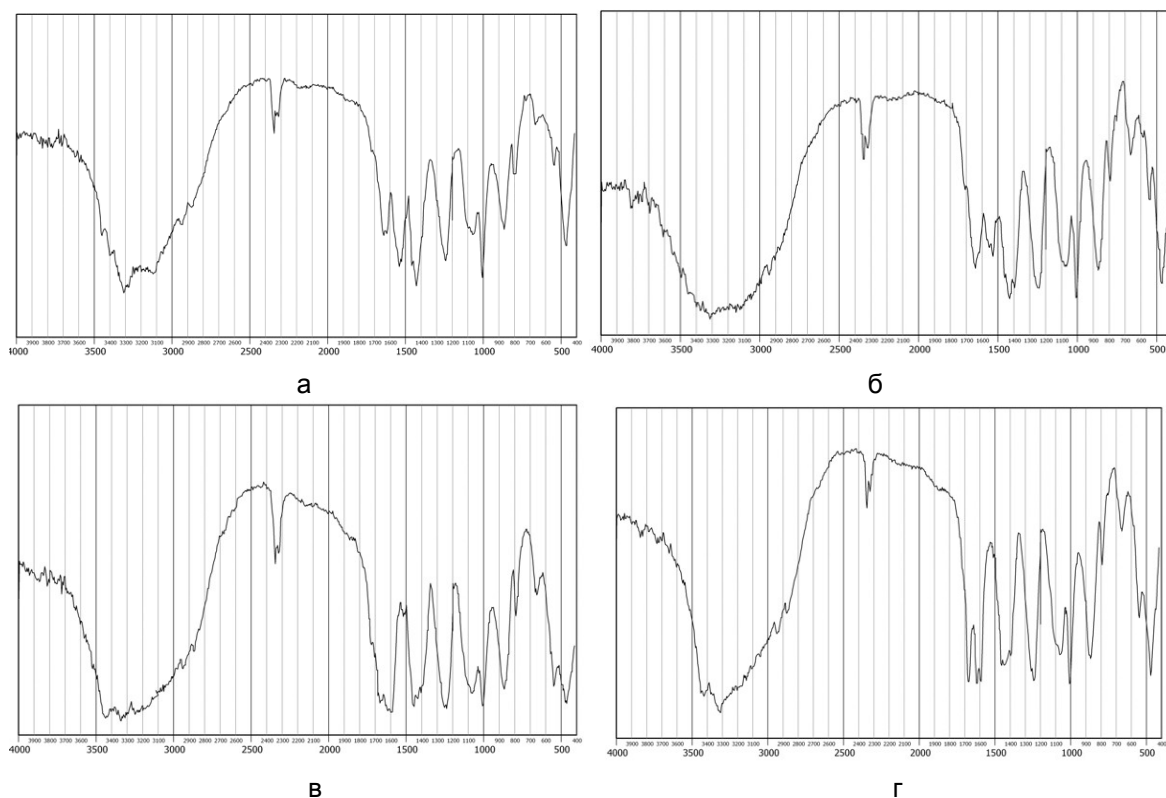


а

б

Рис.3. Значение потерь массы Δm (%) при различных температурах T (°C)
Системы: ПФА/ПЭ/амин/сополимер (IX) (а) и ПФА/ПЭ/амин/сополимер (X) (б)

Анализ ИК-спектров интумесцентных систем ПФА/ПЭ/меламин/сополимер, представленных на рис. 4, а и б, позволяет определить отчетливые полосы поглощения амидных групп при 300°C — 1650 см^{-1} и 1550 см^{-1} . Эти полосы являются характеристическими и однозначно указывают на протекание реакции аминолита между меламином и полимерами (IX) и (X) уже при 300°C .



в

г

Рис.4. ИК-спектры интумесцентных систем при различных температурах
Системы: ПФА/ПЭ/меламин/сополимер X (а); ПФА/ПЭ/меламин/сополимер IX (б);
ПФА/ПЭ/карбамид/сополимер X (в); ПФА/ПЭ/карбамид/сополимер IX (г)

В то же время в спектрах систем с участием карбамида (рис. 4, в и г) отсутствуют полосы, соответствующие реакции аминолита между карбамидом и карбонильным атомом углерода полимеров. При этом наблюдается смещение интенсивной полосы группы $-\text{C}=\text{O}$ полимеров в область

1710 cm^{-1} -1700 cm^{-1} , что может быть следствием высокотемпературного образования амидных $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ и карбоксильных $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ фрагментов в структуре полимера.

Деструкция полимеров может происходить под действием аммиака, выделяющегося из карбамида и как результат кислотного гидролиза сложноэфирной группировки полимеров в присутствии фосфорной кислоты H_3PO_4 , которая выделяется при термической деструкции ПФА. Провести более строгую идентификацию продуктов преобразования полимера по ИК-спектрам в области 3300–3000 cm^{-1} не представляется возможным, поскольку в исследуемой системе изначально присутствуют амино- и гидроксилсодержащие компоненты, а в результате воздействия тепла выделяется вода.

Малоинформативными в плане однозначного определения состава коксового остатка являются и ИК-спектры полученных при нагревании интумесцентных систем при 450°C. Данные этих спектров не противоречат высказанным ранее предположениям о формировании связей из С, Р, N-атомов, содержащихся в полимерном каркасе: в спектрах присутствуют характеристические полосы групп С–N (1220–1020 cm^{-1}), С–Р (3300–3000 cm^{-1}), Р–N (1220–950 cm^{-1}), С–С (1250–1200 cm^{-1}), С=C (1670–1620 cm^{-1}). Однако, основным выводом из анализа ИК-спектров коксовых остатков при 450°C всех исследованных интумесцентных систем, следует считать тот факт, что химическая структура кокса однотипна по своей химической природе и не зависит от применяемого полимера и амина. Аналогичный результат описан в работе [3], где было показано, что коксовые остатки интумесцентных систем ПФА/ПЭ/меламин/полимер (полимер – полипропилен, полиэтилен, полистирол) имеют одинаковую структуру, а содержание С и Р элементов в коксовом остатке соответствует их количеству в самой интумесцентной добавке.

Таким образом, можно констатировать, что традиционная интумесцентная система (полифосфат аммония, полиол, амин) является универсальной огнезащитной добавкой для полимеров различной химической природы, а все пути оптимизации огнезащитного действия интумесцентной системы сводятся к гармонизации химических процессов между компонентами системы и полимером на начальных стадиях воздействия температур.

Список использованной литературы

1. Ненахов, С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П.Пименова // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 8. — С. 11–58.
2. Рубан, Л.В. Роль интумесценции в проблеме защиты полимеров / Л.В.Рубан, Г.Е. Зайков // Пласт. массы. — 2000. — № 1. — С. 10–15.
3. Вахітова, Л.М. Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Сумісна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти / Л.М. Вахітова, К.В. Калафат, М.П. Лапушкін // Хім. пром. України. — 2007. — № 5. — С. 41–46.
4. Рубан, Л.В. Роль интумесценции в проблеме защиты полимеров / Л.В.Рубан, Г.Е. Зайков // Пласт. массы. — 2000. — № 1. — С. 10–15.
5. Toldy A. Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems *and* their use in an epoxy resin / A. Toldy, N. Toth, P. Anna, G. Marosi // Polymer Degradation and Stability. — 2006. — Vol. 91, № 3. — P. 585–592.

Надійшла до редколегії 11.03.2014.

Л.М.Вахітова, Н.А.Таран, М.П. Лапушкін, В.В. Рибак, В.Л. Дрижд, Я.Ф. Бурдіна
ВПЛИВ СТРУКТУРИ АМІНА НА ВОГНЕЗАХИСНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ СИСТЕМИ ПОЛІФОСФАТ АМОНІЮ / ПЕНТАЕРИТРИТ / АМІН

Досліджено вплив структури амінних газотворювачів на вогнезахисну ефективність інтумесцентних систем складу полімер / поліфосфат амонію / пентаеритрит / газотворювач в інтервалі температур 100 - 700 °С. Показано, що найбільш ефективними є суміші, в яких відбувається утворення фосфамідного зв'язку між п'ятикоординатним фосфором і аміном з утворенням термостійкого коксового залишку. Запропоновано механізм хімічних перетворень в інтумесцентній системі в інтервалі температур 100-300°С. Продемонстровано, що традиційна інтумесцентна система (фосфат амонію, поліол, амін) є універсальною вогнезахисною добавкою для полімерів різної хімічної природи, а всі шляхи оптимізації вогнезахисної дії інтумесцентних систем зводяться до гармонізації хімічних процесів між компонентами системи і полімером на початкових стадіях впливу температур.

Ключові слова: інтумесцентна система, вогнезахист, антипірени, амінні газотворювачі, коефіцієнт спучування, сополімери, аміноліз.

L.N.Vahytova, N.A.Taran, M.P.Lapushkyn, V.V.Rybak, V.L.Dryzhd, Y.F.Burdina
INFLUENCE STRUCTURE EFFECTS OF AMINE GAS-FORMING AGENTS ON FIRE-PROTECTIVE EFFICIENCY OF THE INTUMES-CENT SYSTEM POLYMER/ AMMONIUM POLYPHOSPHATE/ PENTA-ERYTRITOL/ AMINE

Structure effects of amine gas-forming agents on fire-protective efficiency of the intumescent system polymer/ammonium polyphosphate/pentaerythritol/amine over a temperature range 100-700°C were studied. Physicochemical properties of the coke layer formed under high-temperature intumescence of the system with change of amine (carbamide, melamine, dicyanodiamide guanidine, thiocarbamide, formyl thiosemi-carbazide, thiosemicarbazide, phenylethylcarbamide) were determined. Chemical transformations in the intumescent systems ammonium polyphosphate/pentaerythritol/amine in the presence of vinylacetate-ethylene and styrene-butylacrylate copolymers were studied by IR spectroscopy technique.

Intumescent systems with phosphamide chemical bonding between pentacoordinate phosphorus and amine to form fire-resistant coking residue were found to be the most efficient. Mechanism of the chemical transformations in the intumescent system over a temperature range 100 – 300 °C was proposed. It was shown that the well-established intumescent system (ammonium phosphate, polyol, amine) is a versatile fire-protective additive for polymers of different nature: all optimization ways of fire-protective action of the intumescent system reduce to harmonization of the chemical processes between the system components and polymer at the initial stages of the temperature exposure.

Key words: intumescent systems, fire-protective efficiency, antipyrenes, amine gas-forming agents, intumescence coefficient, copolymers, aminolysis.

Вахітова Любовь Николаевна - канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: lu5005@mail.ru

Таран Надежда Анатольевна - канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: taran5005@mail.ru

Лапушкін Максим Павлович - инженер, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: infoumax@mail.ru

Рибак Владимира Владимировна - канд. хим. наук, мл. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: myrra7575@mail.ru

Дрижд Варвара Леонидовна - студентка, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

Бурдіна Янина Федоровна - старший преподаватель кафедры медицинской химии, Одесский национальный медицинский университет, Одесса, Украина, e-mail: burdyanina@mail.ru.