

Т. А. РУДАКОВА, канд. хим. наук, ст. научный сотрудник, Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) (Россия, 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70; e-mail: tetrudakova@yandex.ru)

Ю. М. ЕВТУШЕНКО, д-р хим. наук, ст. научный сотрудник, Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) (Россия, 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70; e-mail: evt-yuri@mail.ru)

Ю. А. ГРИГОРЬЕВ, научный сотрудник, Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) (Россия, 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70; e-mail: ggriha@mail.ru)

А. А. БАТРАКОВ, канд. техн. наук, ст. научный сотрудник, Национальный исследовательский университет "МЭИ" (НИУ "МЭИ") (Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14; e-mail: batrakovaa@mail.ru)

УДК 536.2.022;541.11.118;544.427

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИФОСФАТ АММОНИЯ – ПЕНТАЭРИТРИТ В ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрены пути снижения температуры пенообразования и особенности пенококсообразования типичного вспучивающегося огнезащитного покрытия, что необходимо для создания материалов с более высокой эффективностью. Методами ДСК, ТГА, ИКС, РЭС изучено поведение динамических моделей интумесцентных систем полифосфат аммония (ПФА) – пентаэритрит (ПЭр) при нагревании до 350 °С. Показано, что снижение температуры коксообразования интумесцентных систем возможно при увеличении соотношения ПФА:ПЭр от 3:1 до 4,2:1; при этом выделение летучих продуктов происходит преимущественно в области пенообразования. Установлено, что избыток ПФА способствует термическому разложению источников углерода при более низких температурах. Методами РЭС и ИК-спектроскопии охарактеризованы продукты термического разложения образцов при нагревании до 350 °С.

Ключевые слова: полифосфат аммония; пентаэритрит; интумесцентный состав; пенообразование; пенокок; летучие продукты.

Введение

Одним из наиболее эффективных видов огнезащитных покрытий (ОЗП) для изделий из металла, дерева и других материалов являются интумесцентные (вспучивающиеся при нагревании) композиции [1, 2]. В настоящее время наиболее подробно исследованы и разработаны ОЗП на основе полифосфата аммония (ПФА) и пентаэритрита (ПЭр). Эти компоненты являются ключевыми в композициях, поскольку от их соотношения во многом зависят свойства ОЗП. ПФА выполняет функцию вспенивающего агента и высокотемпературного связующего при формировании пенококка. ПЭр на начальной стадии газы выделения образует огнестойкий фосфорорганический полимер — прекурсор пенококка, а при повышении температуры становится источником диоксида углерода CO₂ и углерода [3]. Для повышения эксплуатационных свойств ОЗП используются различные функциональные добавки — диоксид титана, меламин, мочевины и др. [1].

Взаимодействие ПЭр с ПФА при повышенных температурах изучено в ряде работ [4–10]. Анали-

зируя представленные в литературе данные, авторы обзора [1] пришли к выводу, что в данных условиях протекают два процесса: а) отщепление от ПФА аммиака с последующей этерификацией и освобождением воды; б) фосфорилирование ПЭр по реакции поликонденсации с ПФА. В работе [11] показано, что поликонденсация может сопровождаться полиперэтерификацией фосфорорганического полимера. Автор работы [12] полагает, что выделение летучих продуктов связано с термодеструкцией ПЭр с выделением формальдегида и ацетальдегида, отрицая возможность образования фосфорорганических эфиров.

Полимерные и композиционные материалы находят все более широкое применение в качестве альтернативы металлам. Однако входящее в состав композитов полимерное связующее делает их горючими, а конструкции из них нетермостойкими. Этим обуславливается необходимость использования для этих материалов огнезащитных покрытий, в частности вспучивающихся.

Рассматривая типичные ОЗП, авторы [9] выделяют три основные стадии превращений в системе ПФА–ПЭр при их соотношении 3:1: при 280–350 °С образуется пенококс, при 350–430 °С пенококс разлагается, при 430–560 °С происходит образование новых углеродсодержащих продуктов. Очевидно, что температура формирования ОЗП на основе указанного соотношения ПФА и ПЭр не обеспечивает достаточно надежной защиты пластиков и композиционных материалов от пожара.

Математическое моделирование процесса работы вспучивающихся ОЗП [13–16] показало, что их огнезащитная эффективность в значительной степени зависит от условий формирования пенококса, кратности и температуры вспучивания. Для повышения эффективности ОЗП необходимо увеличить толщину слоя пенококса (кратность вспучивания), обеспечить его сохранность и снижение температуры вспучивания. Это особенно важно для конструкций из полимерных композитов [17].

Целью настоящей работы является изучение особенностей протекания реакций и формирования пенококса и оценка возможности реализации реакции ПФА с ПЭр при более низких температурах.

Экспериментальная часть

В работе использовали полифосфат аммония марки АРР-4 (форма II) фирмы “БТЭ”, пентаэритрит технический “в. с.” с температурой плавления $t_{пл} = 531 \div 532$ К (по ГОСТ 9286–2012) и *трис*-гидроксиэтилизоцианурат фирмы “BASF” с $t_{пл} = 406 \div 410$ К. Температуры плавления определяли на приборе Mettler DL 40 RC.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) записывали на приборе STA 449F3 Jupiter фирмы NETZSCH, ИК-спектры — на Фурье-спектрофотометре ФТ-801 фирмы “Симекс”.

Рентгенофотозлектронные спектры (РЭС) записывали на сверхвысоковакуумном аналитическом модуле электронно-ионной спектроскопии (ЭИС) на базе платформы “НаноФаб 25”. Для облучения образцов использовали рентгеновский источник SPECS X-ray Source XR 50 Al/Mg (1486,6 эВ/1253,6 эВ) со спаренным анодом.

Обсуждение результатов

В литературе приводятся довольно противоречивые данные о фазовых переходах и термическом разложении ПФА в форме II [3, 6, 7, 10], однако полагают, что конечным продуктом деструкции ПФА при нагревании до 450 °С является фосфорная кислота [1].

При нагревании смеси ПФА и ПЭр выделяются аммиак и вода, что предполагает образование поли-

фосфорных эфиров в результате этерификации, с одной стороны, и гомоконденсационного процесса ПФА — с другой. Гомоконденсация, в свою очередь, должна обеспечить образование полимера, который бы обладал высокоэластическими свойствами при температуре формирования пены и последующего коксообразования. Действительно, учет высокоэластических свойств позволил авторам [18] предложить наиболее адекватную модель теплопереноса в интумесцентных системах.

Соотношению ПФА:ПЭр = 3:1 (масс. ч.) соответствует эквивалентное соотношение реагентов 4:2. Это означает, что в процессе взаимодействия реагентов образуются преимущественно фосфорорганические олигомеры линейного типа. Следует полагать, что увеличение мольной доли ПФА будет способствовать разветвлению образующегося фосфорорганического полимера. Этот эффект должен сопровождаться повышением вязкости расплава полимера в результате увеличения молекулярной массы и повышением адгезии расплава полимера к субстрату. Одновременно следует ожидать снижения температуры термоокислительного процесса в условиях повышенного содержания образующихся фосфорной кислоты и ее производных. Известно, что фосфорная кислота в ряде случаев используется для “мокрой” минерализации природных объектов для аналитических целей [19].

На рис. 1 представлены фотографии образцов в виде таблеток массой 0,1 г с различным соотношением ПФА и ПЭр после выдержки их в пламени газовой горелки в течение 1 мин на металлической подложке. Из рис. 1 видно, что кратность пены повышается с увеличением доли ПФА. Этот эффект очевиден потому, что ПФА является основным источником выделения газов, необходимых для формирования пены. Ранее было показано, что при соотношении ПФА и ПЭр 3:1 образуется эвтектика, температура плавления которой более чем на 30 °С ниже температуры плавления самого легкоплавкого компонента (ПФА), а при соотношении 1:1 температура плавления снижается на 65 °С [11]. Аналогичные результаты были получены ранее при изучении смеси ПФА:ПЭр = 1:1, причем снижение температуры оказалось еще более существенным [5]. Нами установлено, что при соотношении ПФА и ПЭр 4,2:1 температура плавления смеси на 5 °С выше, чем при их соотношении 3:1.

Учитывая существенное различие в кратности пены для сравнения характера пенообразования изучены два образца состава с соотношением ПФА и ПЭр 3:1 (образец № 1) и 4,2:1 (образец № 2).

На рис. 2 видно, что кривые ДСК изучаемых образцов существенно различаются. Эндотермические пики при 185 °С на обоих кривых относят к пере-

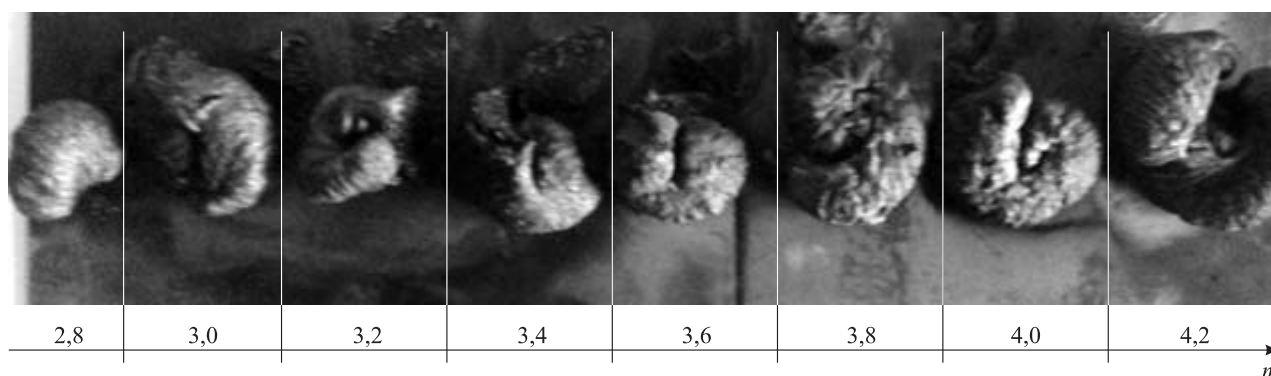


Рис. 1. Вид образцов с различным соотношением в них ПФА:ПЭр = 1: t после их термообработки

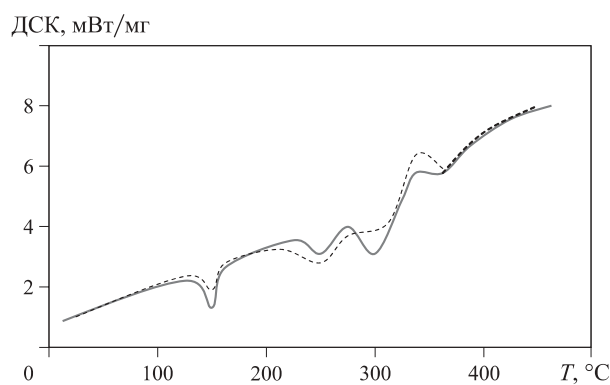


Рис. 2. Кривые ДСК смесей ПФА – ПЭр при их соотношении 3:1 (---) и 4,2:1 (—)

ходу тетрагональной модификации пентаэритрита в кубическую [10]. Комплексные пики для состава № 1 (252 °C, потеря массы $\Delta m = 8\%$) и № 2 (244 °C, $\Delta m = 5\%$) соответствуют плавлению эвтектики ПФА – ПЭр. Для состава № 2 характерен дополнительный эндотермический пик при 303 °C, который, по всей видимости, обусловлен избытком ПФА. Поскольку эндотермический пик плавления чистого ПФА обнаруживается при 354 °C, следует полагать, что образуется вторая эвтектика, плавление которой сопровождается интенсивным газовыделением ($\Delta m = 10\%$). Для образца № 1 соответствующая потеря массы несколько больше ($\Delta m = 13,7\%$). При нагревании образцов до 500 °C общая потеря массы составляет: для образца № 1 — $\Delta m = 28\%$, № 2 — $\Delta m = 26\%$.

В работе [4] на основании данных ДСК и ТГА представлена последовательность процессов пре-

вращения композиции на основе ПФА и ди-ПЭр: плавление → растворение в расплаве → растворение газов и паров в расплаве → конденсационно-коалесцентный рост пены → гелеобразование → синерезис и схлопывание пены.

Нами в сочетании с методами ДСК и ТГА разработаны и использованы методики визуального изучения последовательности превращения образцов композиций на полимеризационной плитке (рис. 3) и в трубчатой печи (см. таблицу). Из рис. 3 видно, что визуальное наблюдение дает возможность отслеживать процессы плавления, изменения цвета, гелеобразования и образования пены (см. таблицу), причем до образования пены наиболее удобно использовать полимеризационную плитку, а в области пенообразования — трубчатую печь.

При использовании полимеризационной плитки образец массой 0,1 г помещали в ее цилиндрическую ячейку и нагревали со скоростью 3–5 °C/мин при постоянном перемешивании стеклянной палочкой с момента начала плавления. В данном эксперименте нагревание образца осуществляли только со стороны его основания. Температуру контролировали ртутным термометром, встроенным в центр стальной плиты.

Для испытаний в трубчатой печи образцы композиции массой 0,1 г в виде таблетки диаметром 5 мм помещали в трехстенную кювету из алюминиевой фольги. Кювету располагали в непосредственной близости от хромель-алюмелевой термопары в центре печи. В этом случае нагревание образца осуществлялось со всех сторон.

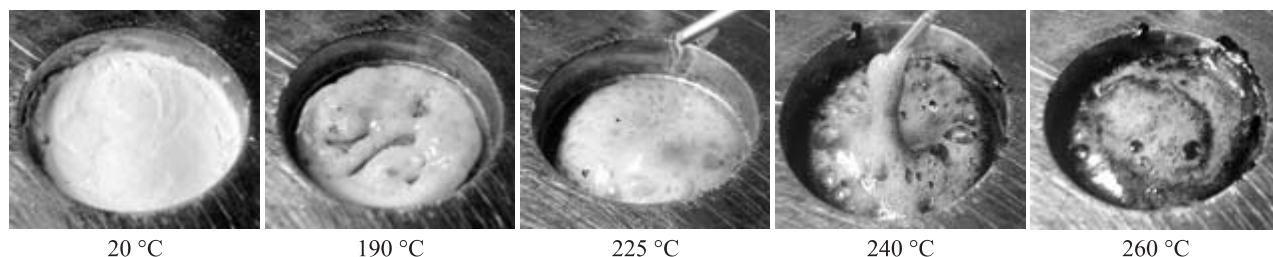


Рис. 3. Вид образца № 1 при нагревании его на полимеризационной плитке

Последовательность процессов превращения композиций при нагревании образцов на полимеризационной плитке и в трубчатой печи

Образец № 1 (3:1)			Образец № 2 (4,2:1)		
$t, ^\circ\text{C}$	Плитка	Печь	$t, ^\circ\text{C}$	Плитка	Печь
180	Плавление		190		Изменение цвета
225	Вспенивание	Плавление	200		Плавление
230		Вспенивание	220	Плавление	
235	Уменьшение пены		225		Изменение цвета
265	Изменение цвета	Уменьшение пены	240	Изменение цвета	Черный тиксо- тропный гель
270	Черный гель		245	Вспенивание	
280	Вспенивание геля	Вспенивание геля	250	Черный тиксотропный гель	
320	Черный тиксо- тропный гель		255		Вспенивание геля
325		Активное вспучивание	260	Повышение скорости вспенивание геля	
345	Прекращение вспенивания	Прекращение вспенивания	295	Прекращение вспенивания	Прекращение вспенивания

Из таблицы видно, что несмотря на различные способы нагревания образцов (на полимеризационной плитке и в трубчатой печи) результаты визуального наблюдения за образцами при одном и том же соотношении ПФА и ПЭр удовлетворительно коррелируют между собой. Однако при нагревании их на полимеризационной плитке наблюдение за пенообразованием затруднено, поэтому в этом случае предпочтительно использование трубчатой печи.

Характерной особенностью образца № 1 является выделение летучих в процессе его плавления при 225–230 $^\circ\text{C}$. При этой температуре образец существует в виде бесцветного расплава, который не образует устойчивой пены. При дальнейшем повышении температуры пена исчезает, и только при 265–270 $^\circ\text{C}$ начинается процесс карбонизации (изменение цвета) и образование геля, который вспенивается при 280 $^\circ\text{C}$. Максимальная скорость пенообразования наблюдается при 325 $^\circ\text{C}$. Таким образом, пенообразование на первом этапе носит пассивный характер и не участвует в дальнейшем формировании устойчивой пены.

Сопоставление температур наблюдаемых процессов для образцов № 1 и 2 позволяет сделать вывод о значительном снижении температуры ряда процессов для последнего. При этом газовыделение из образца № 2 в процессе его плавления несколько меньше по сравнению с образцом № 1 (по данным ТГА 5 и 8 % соответственно). Хотя температура плавления образца № 2 по сравнению с № 1 в трубчатой печи повышается на 20 $^\circ\text{C}$, вспенивание и карбонизация имеют место при более низких (на 25–30 $^\circ\text{C}$) температурах, а максимальная скорость пенообра-

зования наблюдается при 320–325 $^\circ\text{C}$ (образец № 1) и 255–260 $^\circ\text{C}$ (образец № 2).

Нами не установлено каких-либо доказательств, свидетельствующих о разложении ПЭр на формальдегид и ацетальдегид при нагревании в присутствии ПФА. По мнению авторов [5], ПЭр способен возгораться при нагревании только в отсутствие ПФА.

По данным РЭС вспененный образец № 1 (О — 49 %; С — 31 %; N — 3,7 %; Р — 15 %) представляет собой дисперсию углерода (64 %) и кислородсодержащих соединений углерода (36 %) в расплаве P_2O_5 (рис. 4,а) [20]. Однако спектр линии Р 2р носит довольно сложный характер. Интенсивность линии энергии связи P_2O_5 (134,8 эВ) составляет 85 %, а отнесение сигналов 137,07 эВ (9,3 %) и 139,87 эВ (4,9 %) затруднено ввиду аномально высокой энергии для связи Р–О (Р=О). Возможно, наличие этих сигналов связано с образованием связи $\text{P}\equiv\text{N}$. Для линии С 1s (рис. 4,б) получены два значения энергии связи — 285,1 эВ (64,0 %, графит) [16] и 286,2 эВ (36,0 %, С–ОН-связи непрореагировавшего ПЭр и углеводородных фрагментов, образующихся в результате термодеструкции).

В ИК-спектрах образцов присутствуют широкие полосы поглощения в области от 2000 до 3400 см^{-1} . Плечо в области 2350 см^{-1} отнесено к абсорбированному CO_2 , широкое плечо при 2700 см^{-1} — к карбоксильным группам окисленных фрагментов полимера (указанное отнесение подтверждается наличием сигнала карбонильной группы ν_{CO} при 1713 см^{-1}). Узкий интенсивный пик при 1402 см^{-1} отнесен к деформационным колебаниям δ_{NH} , широкий интенсивный сигнал при 997 см^{-1} — к валентным колебаниям

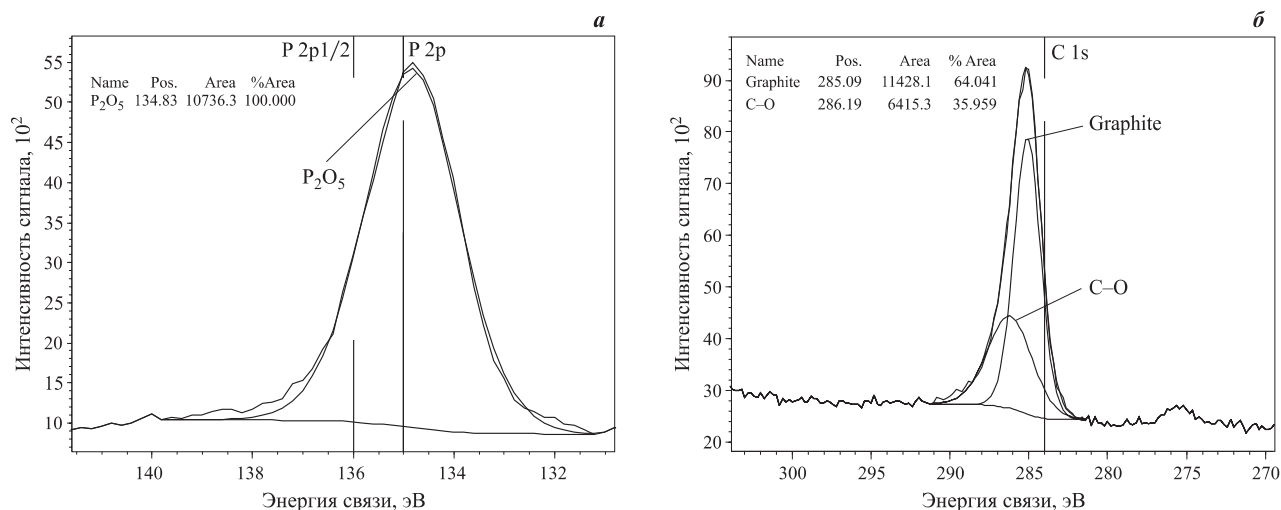


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные спектры образца № 1: а — линия P 2p; б — линия C 1s

ν_{PN} , а широкое плечо при 1250 см^{-1} — к валентным колебаниям связи ν_{PO} [21]. ИК-спектры образцов № 1 и 2 практически идентичны, что свидетельствует о достаточно схожих термохимических процессах.

Данные ИК-спектроскопии в целом соответствуют данным РЭС. Однако наличие широкой интенсивной полосы поглощения при 997 см^{-1} , отнесенной к колебаниям $\text{P}=\text{N}$ -связи, не согласуется с присутствием соответствующих малоинтенсивных сигналов в РЭС. Эта особенность может быть объяснена рядом причин, однако для этого необходимы дальнейшие исследования. Образование нитридов (оксонитридов) имеет важное практическое значение при пенообразовании, поскольку в отличие от P_2O_5 указанные соединения довольно термостойки и не взаимодействуют с водой [23].

Выводы

Показано, что снижение температуры коксообразования интумесцентных систем возможно при уве-

личении соотношения ПФА и ПЭр от 3:1 до 4,2:1. При этом выделение летучих продуктов происходит преимущественно в области пенообразования. Избыток ПФА способствует термическому разложению источников углерода при более низких (на $25\text{--}30^\circ\text{C}$) температурах, и, как следствие, формирование пенококса наблюдается при температурах на $60\text{--}65^\circ\text{C}$ ниже, чем при соотношении ПФА:ПЭр = 3:1. Методами РЭС и ИК-спектроскопии охарактеризованы продукты термического разложения образцов при нагревании последних до 350°C . Показано, что основными компонентами продуктов термодеструкции являются P_2O_5 , аморфный углерод, продукты неполной деструкции фосфорорганического полимера и предположительно оксонитрид фосфора.

Представленные результаты могут использоваться при создании новых, более эффективных огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония и пентаэритрита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ненахов С. А., Пименова В. П. Физикохимия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 8. — С. 11–58.
2. Weil E. D. Fire-protective and flame-retardant coatings. A state-of-the-art review // J. Fire Sci. — 2011. — Vol. 29. — P. 259–296. doi: 10.1177/0734904110395469.
3. Levchik G. F., Selevitch A. F., Levchik S. V. et al. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate — inorganic compound mixtures. Part I: Talk // Thermochimica acta. — 1994. — Vol. 239. — P. 41–49. doi: org/10.1016/0040-6031(81)85139-8.2.
4. Vandersall H. L. Intumescent coating systems. Their development and chemistry // J. Fire and Flamm. — 1971. — No. 2. — P. 97–140.
5. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of mechanism of intumescence of fire retardant polymers. Part I: Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol system // Polymer Degradation and Stability. — 1984. — Vol. 6. — P. 243–252.
6. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of mechanism of intumescence of fire retardant polymers. Part II: Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures // Polymer Degradation and Stability. — 1984. — Vol. 7. — P. 25–31.

7. Camino G., Costa L., Trossarelli L., Costanzi F., Pagliari A. Study of mechanism of intumescence of fire retardant polymers. Part IV: Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures // *Polymer Degradation and Stability*. — 1985. — Vol. 12. — P. 213–228.
8. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Carbonization mechanism resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // *Carbon*. — 1993. — Vol. 31, No. 8. — P. 1219–1294.
9. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Carbonization mechanism resulting from intumescence. Part II. Association with an ethylene terpolymer and ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // *Carbon*. — 1995. — Vol. 33, No. 3. — P. 283–294.
10. Pagella C., Raffaghello F., De Favary D. M. Differential scanning calorimetry of intumescent coatings // *Polymers Paint Colour Journal*. — 1998. — Vol. 188, No. 4402. — P. 16–18.
11. Евтушенко Ю. М., Григорьев Ю. А., Озерин А. Н., Страшинов П. В., Батраков А. А. Динамическая модель огнезащитного состава // *Химическая технология*. — 2014. — № 12. — С. 746–755.
12. Чернова Н. С. Химические превращения и механизм огнезащитного действия вспучивающихся композиций : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — СПб, 2010.
13. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Рудзинский В. П. Математическое моделирование работы и определение комплекса характеристик вспучивающейся огнезащиты // *Пожаровзрывобезопасность*. — 1997. — Т. 6, № 3. — С. 21–30.
14. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Кузнецов Г. В., Рудзинский В. П. Тепломассообмен в тепло- и огнезащите с учетом процессов термического разложения, испарения-конденсации, уноса массы и вспучивания-усадки // *Математическое моделирование*. — 2000. — Т. 12, № 5. — С. 107–113.
15. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Кузнецов Г. В., Рудзинский В. П. Математическое моделирование теплофизических и термохимических процессов при горении вспучивающихся огнезащитных покрытий // *Физика горения и взрыва*. — 2001. — № 2. — С. 43–47.
16. Гаращенко А. Н., Кульков А. А., Васин В. П. и др. Влияние состава и особенностей поведения вспучивающихся огнезащитных покрытий на их эффективность // В сб.: *Вопросы оборонной техники*. Сер. 15. — № 4. — С. 135–136.
17. Гаращенко А. Н., Суханов А. В., Гаращенко Н. А. и др. Пожаробезопасность конструкций из полимерных композиционных материалов // *Конструкции из композиционных материалов*. — 2010. — № 2. — С. 45–59.
18. Антонов А. В., Решетников И. С., Халтуринский Н. А. Горение коксообразующих полимерных систем // *Успехи химии*. — 1999. — Т. 68, № 7. — С. 663–673.
19. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. — М. : Химия, 1984. — 432 с.
20. Briggs D., Seah M. P. (eds.). *Practical surface analysis*. Vol. I. Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. — 2nd ed. — New York : Wiley & Sons, 1990. — 657 p.
21. Singamsetty C. S. K., Pittman C. U., Booth G. L. et al. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS // *Carbon*. — 1995. — Vol. 33, No. 5. — P. 587–595.
22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М. : Мир, 1976. — 541 с.
23. Некрасов Б. В. Основы общей химии. — М. : Химия, 1973. — Т. 1. — 656 с.

Материал поступил в редакцию 2 февраля 2015 г.

English

WAYS OF REDUCING THE TEMPERATURE OF FOAMING IN THE SYSTEM AMMONIUM POLYPHOSPHATE – PENTAERYTHRITOL IN INTUMESCENT SYSTEMS

RUDAKOVA T. A., Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
N. S. Enicolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy
of Sciences (Profsoyuznaya St., 70, Moscow, 117393, Russian Federation;
e-mail address: tetrudakova@yandex.ru)

YEVTUSHENKO Yu. M., Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher,
N. S. Enicolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy
of Sciences (Profsoyuznaya St., 70, Moscow, 117393, Russian Federation;
e-mail address: evt-yuri@mail.ru)

GRIGORYEV Yu. A., Researcher, N. S. Enicolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences (Profsoyuznaya St., 70, Moscow, 117393, Russian Federation; e-mail address: ggricha@mail.ru)

BATRAKOV A. A., Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, National Research University "Moscow Power Engineering Institute" (NRU "MPEI") (Krasnokazarmennaya St., 14, Moscow, 111250, Russian Federation; e-mail address: batrakovaa@mail.ru)

ABSTRACT

Polymer and composite materials are increasingly used in technology as an alternative to metals. One of the key components of the composites is a polymeric binder, usually not having fire-resistant properties, there is a need to use the fire-protective coatings (FPC). However, the temperature of the coke formation known FPC quite high and does not provide reliable fire protection of polymers.

The aim of this work is to study the possible implementation of the response of the ammonium polyphosphate (APF) with pentaerythritol (PER) at lower temperatures and to study process flow.

It is established that the decrease in the temperature of the coke formation intumescent systems is possible by increasing the ratio APF:PER = 4,2:1. Thus, volatile products form in the fields of foaming. The excess of the APF promotes thermal decomposition of carbon sources at a lower temperature (25–30 °C lower) and as a consequence the formation of foam coke observed at 60–65 °C lower than when the ratio APF:PER = 3:1. Methods of XPS and IR spectroscopy characterized products of thermal decomposition of the samples when heated to 350 °C. It is shown that the main components of the products of thermal decomposition are P₂O₅, amorphous carbon, the products of incomplete degradation of phospho-organic polymer and presumably phosphorus oxinitride.

Keywords: ammonium polyphosphate; pentaerythritol; intumescent composition; foaming; char; volatile products.

REFERENCES

1. Nenakhov S. A., Pimenova V. P. Fizikokhimiya vspenivayushchikhsya ogneshchitnykh pokrytiy na osnove polifosfata ammoniya [Physical chemistry of foaming fire-retardant coatings based on ammonium polyphosphate]. *Pozharovzryvobesopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 8, pp. 11–58.
2. Weil E. D. Fire-protective and flame-retardant coatings. A state-of-the-art review. *Journal of Fire Science*, 2011, vol. 29, pp. 259–296. doi: 10.1177/0734904110395469.
3. Levchik G. F., Selevitch A. F., Levchik S. V. et al. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate — inorganic compound mixtures. Part I: Talk. *Thermochimica Acta*, 1994, vol. 239, pp. 41–49. doi: org/10.1016/0040-6031(81)85139-8.2.
4. Vandersall H. L. Intumescent coating systems. Their development and chemistry. *Journal of Fire and Flammability*, 1971, no. 2, pp. 97–140.
5. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of mechanism of intumescence of fire retardant polymers. Part I: Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol system. *Polymer Degradation and Stability*, 1984, vol. 6, pp. 243–252.
6. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of mechanism of intumescence of fire retardant polymers. Part II: Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, 1984, vol. 7, pp. 25–31.
7. Camino G., Costa L., Trossarelli L., Costanzi F., Pagliari A. Study of mechanism of intumescence of fire retardant polymers. Part IV: Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, 1985, vol. 12, pp. 213–228.
8. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Carbonization mechanism resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*, 1993, vol. 31, no. 8, pp. 1219–1294.
9. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Carbonization mechanism resulting from intumescence. Part II. Association with an ethylene terpolymer and ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 3, pp. 283–294.
10. Pagella C., Raffaghello F., De Favary D. M. Differential scanning calorimetry of intumescent coatings. *Polymers Paint Color Journal*, 1998, vol. 188, no. 4402, pp. 16–18.

11. Yevtushenko Yu. M., Grigoryev Yu. A., Ozerin A. N., Rudakova T. A., Strashnov P. V., Batrakov A. A. Dinamicheskaya model ogneshchitnogo sostava [The dynamic model of the flame retardant composition]. *Khimicheskaya tekhnologiya — Chemical Technology*, 2014, no. 12, pp. 746–755.
12. Chernova N. S. Khimicheskiye prevrashcheniya i mekhanizm ogneshchitnogo deystviya vspuchivayushchikhsya kompozitsiy. Dis. dokt. tekhn. nauk [Chemical transformations and mechanism of flame retardant action intumescent compositions. Dr. techn. sci. diss.] Saint Petersburg, 2010. 125 p.
13. Strakhov V. L., Garashchenko A. N., Rudzinskiy V. P. Matematicheskoye modelirovaniye raboty i opredeleniye kompleksa kharakteristik vspuchivayushcheysya ogneshchity [Mathematical modeling and identification of the complex characteristics of intumescent fire protection]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 1997, vol. 6, no. 3, pp. 21–30.
14. Strakhov V. L., Garashchenko A. N., Kuznetsov G. V., Rudzinskiy V. P. Teplomassoobmen v teplo- i ogneshchite s uchetom protsessov termicheskogo razlozheniya, ispareniya-kondensatsii, unosa massy i vspuchivaniya-usadki [Heat and mass transfer in heat and fire protection taking into account the processes of thermal decomposition, evaporation-condensation, ash weight and swelling-shrinkage]. *Matematicheskoye modelirovaniye — Mathematical Modeling*, 2000, vol. 12, no. 5, pp. 107–113.
15. Strakhov V. L., Garashchenko A. N., Kuznetsov G. V., Rudzinskiy V. P. Matematicheskoye modelirovaniye teplofizicheskikh i termokhimicheskikh protsessov pri gorenii vspuchivayushchikhsya ogneshchitnykh pokrytiy [Mathematical modeling of thermophysical and thermochemical processes during combustion intumescent fire protective coatings]. *Fizika gorennya i vzryva — Physics of Combustion and Explosion*, 2001, no. 2, pp. 43–47.
16. Garashchenko A. N., Kulkov A. A., Vasin V. P. et al. Vliyaniye sostava i osobennostey povedeniya vspuchivayushchikhsya ogneshchitnykh pokrytiy na ikh effektivnost [The influence of the composition and behavior of intumescent fire retardant coatings on their effectiveness]. *Voprosy oboronnoy tekhniki — Proc. of Defence Technology*, seria 15, no. 4, pp. 135–136.
17. Garashchenko A. N., Sukhanov A. V., Garashchenko N. A. et al. Pozharobezopasnost konstruktsey iz polimernykh kompozitsionnykh materialov [Fire safety of constructions made of composite materials]. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov — Desine of Composit Materials*, 2010, no. 2, pp. 45–49.
18. Antonov A. V., Reshetnikov I. S., Khalturinskiy N. A. Gorennye koksoobrazuyushchikh polimernykh sistem [The combustion of the coke forming polymer systems]. *Uspekhi khimii — Successes of Chemistry*, 1999, vol. 68, no. 7, pp. 663–673.
19. Bock R. *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry*. Weinheim, Chemie, 1979 (Russ. ed.: *Metody razlozheniya v analiticheskoy khimii*. Moscow, Khimia Publ., 1984. 432 p.).
20. Briggs D., Seah M. P. (eds.). *Practical surface analysis. Vol. I. Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. 2nd ed. New York, Willey & Sons, 1990. 657 p.
21. Singamsetty C. S. K., Pittman C. U., Booth G. L. et al. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS. *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 5, pp. 587–595.
22. Gordon A., Ford A. *The chemist companion*. New York — London — Sydney — Toronto, Wiley-Intersci. Publ., 1972 (Russ. ed.: Gordon A., Ford A. *Sputnik khimika*. Moscow, Mir Publ., 1976. 541 p.).
23. Nekrasov B. V. *Osnovy obshchey khimii* [Fundamentals of general chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1973, vol. 1. 656 p.