

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.6.3>

УДК 678.7:
661.1:615.4

¹ВАХІТОВА Л. М., ¹КАЛАФАТ К. В.,

¹ТАРАН Н. А., ²БЕССАРАБОВ В. І.

¹Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна

²Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ПОРІВНЯННЯ ПОЛІОЛІВ ЯК КАРБОНІЗУЮЧИХ АГЕНТІВ ВОГНЕЗАХИСНИХ КОМПОЗИЦІЙ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПУ

Мета. Дослідження впливу структури карбонізуючого агента на процеси побудови теплоізоляційного коксового шару інтумесцентної системи донор кислоти/поліол та на вогнезахисну ефективність цієї системи в умовах високих температур.

Методика. За модельну інтумесцентну систему обрано вогнезахисну суміш донор кислоти (фосфати амонію, карбаміду, меламіну). Як полімерну складову використовували дисперсію співполімеру вінілацетату з етиленом. В дослідженні застосовано вивчення характеристик коксового шару інтумесцентної композиції, яке полягає в аналізі характеристик утвореного коксу після витримки зразків інтумесцентної системи при певній температурі. Як основні оціночні параметри вогнезахисного ефекту пропонуються об'ємний коефіцієнт спучення ($K, \text{см}^3/\text{г}$), маса коксового залишку ($m, \%$), структура та густина утвореного коксового шару. Для ідентифікації продуктів термолізу інтумесцентних систем використано метод ІЧ-спектроскопії. Визначення вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів проводили в міні-печі в умовах стандартної пожежі.

Результати. Досліджено вплив структури поліолів на процеси побудови теплоізоляційного коксового шару інтумесцентної системи донор кислоти/поліол та на прогнозування вогнезахисної ефективності цієї системи в умовах високих температур.

Доведено, що в умовах теплового удару ефективність вогнезахисту в більшій мірі залежить від реакційної нуклеофільної здатності поліолу по відношенню до ненасиченого атому фосфору донору кислоти, а не від його режиму терморозкладання. Встановлено, що найбільш ефективними карбонізуючими агентами, незалежно від структури донору кислоти, є пентаеритрит, дипентаеритрит, крохмаль, декстрин, ксиліт та сорбіт. Методом ІЧ-спектроскопії доведено, що при високих температурах в результаті розкладання пентаеритриту одними з продуктів реакції є альдегіди, які взаємодіють з пентаеритритом з утворенням олігомерних сполук з простим ефірним зв'язком $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. При цьому пентаеритрит може вважатися універсальним джерелом вуглецевого каркасу для інтумесцентного вогнезахисту незалежно від будови та властивостей фосфатів, що використовуються.

Наукова новизна. Показано, що важливим фактором підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних систем є використання поліолів з підвищеною нуклеофільністю в реакції етерифікації між поліолом та фосфатною кислотою.

Практична значимість. Визначено оптимальні поліоли, як карбонізуючі агенти, для розробки рецептур інтумесцентних покриттів з підвищеними вогнезахисними властивостями.

Ключові слова: вогнезахист; інтумесцентна система; поліфосфат амонію; меламін; пентаеритрит; амін; поліол.

Вступ. Практично всі будівельні конструкції – металеві [1], дерев'яні [2], полімерні [3], бетонні та залізобетонні [4] тощо потребують захисту від пожежі, оскільки більшість з них втрачають несучу здатність та нестійкі до руйнівної дії вогню. Одним із способів підвищення вогнестійкості будівельних конструкцій є вогнезахисне оброблення покриттями реактивного типу [5, 6]. Такі покриття, основою яких є інтумесцентна система (ІС), під тепловим впливом пожежі спучуються, різко збільшують свій об'єм з утворенням коксового шару з низькою теплопровідністю та високою стійкістю до дії вогню. Традиційна ІС складається з трьох основних складових [7–9]:

а) карбонізуючий агент, яким, як правило, є багатоатомні спирти або полііоли – органічні гідроксилвмісні сполуки з високим вмістом вуглецю;

б) донор кислоти (каталізатор) – неорганічна кислота або речовина, що виділяє кислоту при 100–250 °С;

с) газоутворювач, яким є органічний амін або амід; деякі неорганічні солі, що здатні виділяти значну кількість негорючих газів при термічному розкладанні – карбонати лужних металів та солі амонію.

Відомо [5, 6, 9], що комбінація поліфосфат амонію (APP)/меламін (МА)/пентаеритрит (РЕ) є однією з ефективних та розповсюджених основ для інтумесцентних засобів вогнезахисту. Рекомендоване, емпірично перевірене співвідношення APP:МА:РЕ становить 3:1:1 та забезпечує створення ефективного покриття, що спучується [10]. Тим не менш, сучасні вимоги до пожежної безпеки потребують подальших досліджень щодо підвищення ефективності, строку експлуатації, екологічних характеристик, що спонукає дослідників [9] використовувати принципи різних аналогій із заміною кожного із зазначених вище інгредієнтів.

Як джерела вуглецю (карбонізуючі агенти) найчастіше використовують гідроксилвмісні вуглеводні [11]: крохмаль, декстрин, поліфункціональні спирти, зокрема моно-, ді- та трипентаеритрит або їх суміші [12], сорбіт, резорцин, триметилломеламін, триетилєнґліколь, фенолформальдегіди та феноли [9]. Однак, незважаючи на такий широкий асортимент замінників РЕ, в літературі відсутні систематичні вивчення та порівняння цих речовин в ідентичних інтумесцентних тріадах та в умовах, а також не існує єдиної науково-обґрунтованої думки щодо напрямків хімічних процесів за участю карбонізуючих агентів. Тому є необхідність подальшого вивчення механізмів інтумесцентної дії компонентів реактивних вогнезахисних систем з варіацією близьких за складом аналогів, які мають у своєму складі гідроксигрупи.

Постановка завдання. Результати літературного огляду з впливу полііолів та їх аналогів на вогнезахисну ефективність ІС дозволяють констатувати про обмеженість досліджень щодо цього питання [9–11]. Це пов'язано, насамперед, з наявністю в основному патентної інформації щодо застосування тих чи інших карбонізуючих компонентів в різноманітних інтумесцентних системах. Для формування узагальнених теоретичних висновків необхідне накопичення експериментальних досліджень з питань розширення компонентів ІС без втрати вогнезахисної ефективності.

Метою цього дослідження є вивчення впливу структури карбонізуючого агента на процеси побудови теплоізоляційного коксового шару інтумесцентної системи донор кислоти/поліол та на вогнезахисну ефективність цієї системи в умовах високих температур.

Результати дослідження. Для виконання експериментальної частини роботи залучено такі основні реактиви та матеріали: водні дисперсії етилену з вінілацетатом (EVA), поліфосфат амонію з кристалічною фазою II і ступенем полімеризації більше 1000, меламін, пентаеритрит, диоксид титану, інші матеріали з доведеною ідентичністю та класифікацією чистоти не менше «ч». Для ідентифікації покриттів та продуктів їх термолізу використано методи ІЧ-спектроскопії із застосуванням приладів Bruker Tensor 37 FT-IR. Визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій К (см³/г) та значення маси коксового залишку (Δm, %) докладно описані у роботі [13], а приготування фарб та визначення вогнезахисної ефективності – в роботі [14].

Для визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій К (см³/г) та значення маси коксового залишку (Δm, %) подвійних ІС фосфат/поліол (співвідношення 3:1) відповідну суміш перемішували на вібраційному млині протягом 2 хв, 1 г цієї суміші ущільнювали в коробочці з алюмінієвої фольги й витримували у термошафі при 500 °С протягом 15 хв. Визначали об'єм та масу утвореного коксового залишку.

Як поліоли досліджували пентаеритрит (1), дипентаеритрит (2), триметилпропан (3), крохмаль (4), декстрин (5), ксиліт (6), глюкозу (7), цукрозу (8), сорбіт (9). Донорами кислоти виступали моноамоній фосфат (АМР), поліамоній фосфат (АРР), меламін фосфат (МР), карбамід фосфат (СР). Результати цих досліджень наведені у табл. 1.

Вибір компонентів подвійної ІС не є випадковим. Було обрано речовини із відповідних компонентів типової ІС, які максимально розрізняються за температурами початку деструкції: карбонізуючі агенти (поліоли) – від 58°C для триметилпропану до 260°C для пентаеритриту; донори кислоти – від 180°C для фосфату карбаміду до 335°C для поліфосфату амонію. Такий підхід до обрання модельних сполук було застосовано для перевірки загальноприйнятого тезису, що вогнезахисна ефективність ІС є найвищою для компонентів з найбільш близькими температурами початку деструкції. Послідовність хімічних процесів, що відбуваються в ІС залежить від температурного режиму (Т, °C) і в загальному випадку виглядає наступним чином:

а) Т = 150–215°C, з джерела кислоти, наприклад АРР, вивільняється поліфосфорна кислота та аміак;

б) Т = 215–280°C, відбувається реакція етерифікації карбонізуючого агента поліфосфорною кислотою, яка приводить до формування структур майбутнього фосфор-вуглецевого каркасу;

в) Т = 280–350°C, починається перегрупування поліфосфорних ефірів з утворенням теплоізоляційного каркасу.

Таблиця 1

Параметри спучення подвійної системи донор кислоти/поліол

№	Поліол	Т _{дестр.} поліолу, °C	К, см ³ /г	Δm, %	R, хв
1	2	3	4	5	6
Моноамоній фосфат Т _{дестр} 190°C					
1	Пентаеритрит	261	58	65	18
2	Дипентаеритрит	205	50	68	
3	Триметилпропан	58	12	50	
4	Крохмаль	200	43	81	
5	Декстрин	210	40	83	
6	Ксиліт	94	55	65	
7	Глюкоза	146	17	60	
8	Цукроза	186	20	50	
9	Сорбіт	112	60	71	
Поліамоній фосфат Т _{дестр} 335°C					
1	Пентаеритрит	261	60	85	24
2	Дипентаеритрит	205	58	87	
3	Триметилпропан	58	5	50	
4	Крохмаль	200	25	90	
5	Декстрин	210	31	91	
6	Ксиліт	94	56	75	
7	Глюкоза	146	10	62	
8	Цукроза	186	6	59	
9	Сорбіт	112	35	61	
Фосфат карбаміду Т _{дестр} 180°C					
1	Пентаеритрит	261	20	65	12
2	Дипентаеритрит	205	28	70	
3	Триметилпропан	58	20	82	

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6
4	Крохмаль	200	80	70	
5	Декстрин	210	60	74	
6	Ксиліт	94	70	65	
7	Глюкоза	146	48	75	
8	Цукроза	186	40	76	
9	Сорбіт	112	50	60	
Фосфат меламіну T _{дестр} 305°C					
1	Пентаеритрит	261	70	74	21
2	Дипентаеритрит	205	78	72	
3	Триметилпропан	58	18	60	
4	Крохмаль	200	30	65	
5	Декстрин	210	20	50	
6	Ксиліт	94	25	68	
7	Глюкоза	146	15	85	
8	Цукроза	186	10	88	
9	Сорбіт	112	50	70	

Звичайно, що випадковий вибір сполук ІС донор кислоти/карбонізуючий агент лише за аналогіями хімічних класів речовин не забезпечує належного спучення. Очевидно, що газоутворювач повинен бути дієздатним до розширення каркасу при температурі вище тієї, при якій відбуваються основні процеси, а карбонізуючий агент має бути мінімально деструктурованим до моменту початку етерифікації донором кислоти.

Тим не меш, аналіз даних, що наведені у табл. 1 не дозволяє визначити чіткі відповідності між коефіцієнтом спучення інтумесцентних композицій K (см³/г) і значенням маси коксового залишку (Δm , %) подвійних ІС фосфат/поліол та різницею в температурах деструкції відповідних фосфатів і поліолів. Цей факт приводить до висновку, що в умовах теплового удару (яким і є умови реальної пожежі) ефективність вогнезахисту залежить, перш за все, від реакційної нуклеофільної здатності поліолу по відношенню до ненасиченого атому фосфору фосфорної кислоти. На рис. 1 наведено профілі зміни коефіцієнта спучення досліджених ІС залежно від структур фосфату та поліолу. По осі абсцис відображено номера поліолів згідно з табл. 1.

Результати рис. 1 демонструють неочікуваний результат – для всіх досліджених фосфатів, незалежно від їх структури та температури деструкції спостерігається практично однотипний розподіл поліолів за впливом на значення коефіцієнта спучення системи. Це дозволяє в першому приближенні визначити ефективні та нефективні поліоли для інтумесцентного вогнезахисту. До першої групи відносяться – пентаеритрит (1), дипентаеритрит (2), крохмаль (4), декстрин (5), ксиліт (6) та сорбіт (9); до другої – триметилпропан (3), глюкоза (7), цукроза (8).

Отримані експериментальні дані певною мірою суперечать усталеному постулату щодо необхідності максимальної близькості температур деструкції поліолу і донору кислоти, але, перш за все, вони констатують наявність дуже складного механізму інтумесценції, який неможливо однозначно вписати в рамки запропонованих хімічних перетворень. Проте обробка даних табл. 1 за кореляційним рівнянням [15]:

$$K = A + B\Delta m + C [\text{ОН}], \quad (1)$$

де $[\text{ОН}]$ – вміст (%) гідроксильних груп у поліолі, призвела до позитивних, судячи з коефіцієнтів кореляції, наведених в табл. 2.

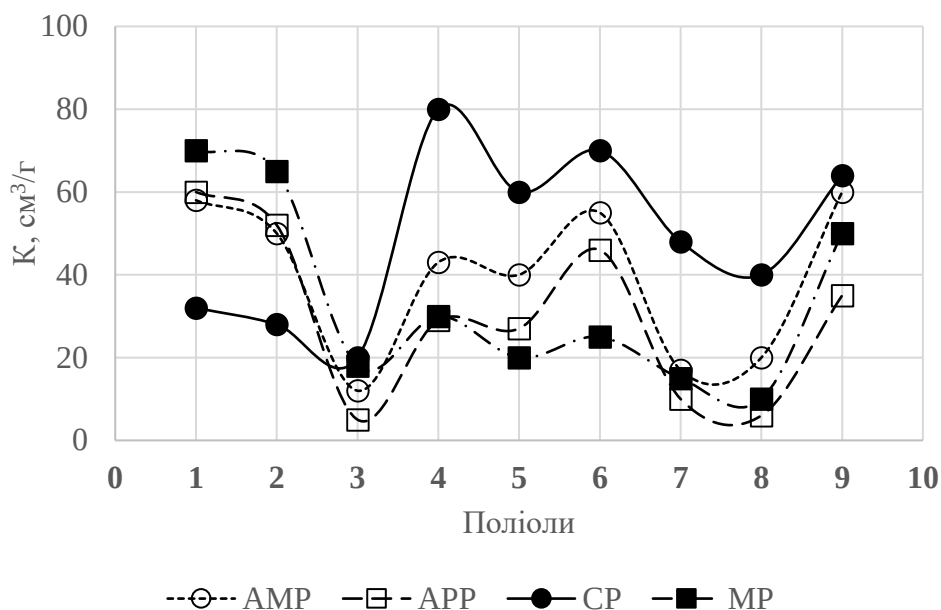


Рис. 1. Значення коефіцієнта спучення (K , $\text{см}^3/\text{г}$) для різних поліолів: система донор кислоти/поліол при співвідношенні 3:1 (за мас.); поліол: пентаеритрит (1), дипентаеритрит (2), триметилпропан (3), крохмаль (4), декстрин (5), ксиліт (6), глюкоза (7), цукроза (8), сорбіт (9); донор кислоти: моноамоній фосфат (AMP), поліамоній фосфат (APP), меламін фосфат (MP)

Таблиця 2

Параметри кореляційного рівняння (1)

Донор кислоти	A	B	C	R
APP	10 ± 8	$-0,57 \pm 0,17$	$1,86 \pm 0,31$	0,956
MP	8 ± 5	$-0,80 \pm 0,30$	$1,50 \pm 0,36$	0,965
AMP	15 ± 11	$-0,55 \pm 0,20$	$1,05 \pm 0,20$	0,930
CP	73 ± 21	$-1,81 \pm 0,48$	$0,13 \pm 0,52$	0,924

Джерело: за даними роботи [15].

Значення параметра відповідає коефіцієнту мимовільного термічного спучування донора кислоти й характеризує ступінь його непродуктивної витрати внаслідок передчасного піролізу. Параметр B свідчить про вклад величини втрати маси в значення коефіцієнта спучування системи донор кислоти/поліол. Таким чином, негативний знак значення цього параметра для застосованих фосфорвмісних сполук однозначно свідчить, що зменшення маси призводить до зменшення коефіцієнта спучування (зростання вкладу непродуктивного газоутворення). У свою чергу, параметр характеризує реакційну здатність донора кислоти по відношенню до поліолів в реакції етерифікації карбонізуючого агента фосфорною кислотою.

Аналіз параметрів A, B та C (табл. 2) дозволяє визначити APP, як універсальний кислотний агент в інтумесцентній парі з поліолом. Значно відстають за своїми властивостями фосфати меламіну і моноамонію, а карбамід фосфат взагалі не можна рекомендувати як донор кислоти у складі ІС. Цей висновок підтверджено даними з визначення межі вогнестійкості сталевих пластин (R, хв, табл. 1) шляхом вогневих випробувань у міні печі. Для цього гомогенізовану суміш (60 г фосфату, 20 г поліолу, 20 г дисперсії ЕВА та 20 г води) наносили на металеву пластину розміром 10x10 см товщиною 2 мм і визначали вогнезахисну ефективність покриття. За межу вогнестійкості покриття приймали час (t, хв) досягнення значення температури $T = 500^\circ\text{C}$ на звороті металевій пластині. Наведені у табл. 1 значення R

демонструють, що фосфат карбаміду у складі інтумесцентного покриття забезпечує межу вогнестійкості (12 хв) у два рази нижчу, аніж аммоній поліфосфат (24 хв).

Що стосується РЕ, як універсального поліолу для досліджених фосфатів (табл. 1) за виключенням фосфату карбаміду, то його ефективність в ІС пов'язана, перш за все з особливостями перетворень РЕ в умовах високих температур, а саме здатністю утворювати активні до інтумесцентних процесів проміжні продукти.

ІЧ-дослідження подвійної системи АРР/РЕ після нагрівання до 350 °С, підтверджує наявність у системі температурної деструкції поліфосфату амонію з виділенням фосфорної кислоти та аміаку та процесу кислотної дегідратації пентаеритриту з утворенням необмежених сполук: 3052 (NH₃), 2840 (O=C-H), 1716 (C=O), 1634 (C=C), 1431 (H₃PO₄), 1212–1156 (C–O–C), 995 (NH₃). Поява в спектрі смуг груп O=C-H, і C=O дозволяє припустити, що перетворення РЕ в альдегідні похідні та подальше їх окислення у відповідні кислоти є ймовірним. Цю точку зору підтверджують дані ІЧ-спектрів потрійної інтумесцентної системи АРР/РЕ/МА (рис. 2), в яких були виявлені сполуки з амідною групою O=C-NH- (3170 см⁻¹, 1732 см⁻¹, 1550 см⁻¹) при 300 та 350 °С.

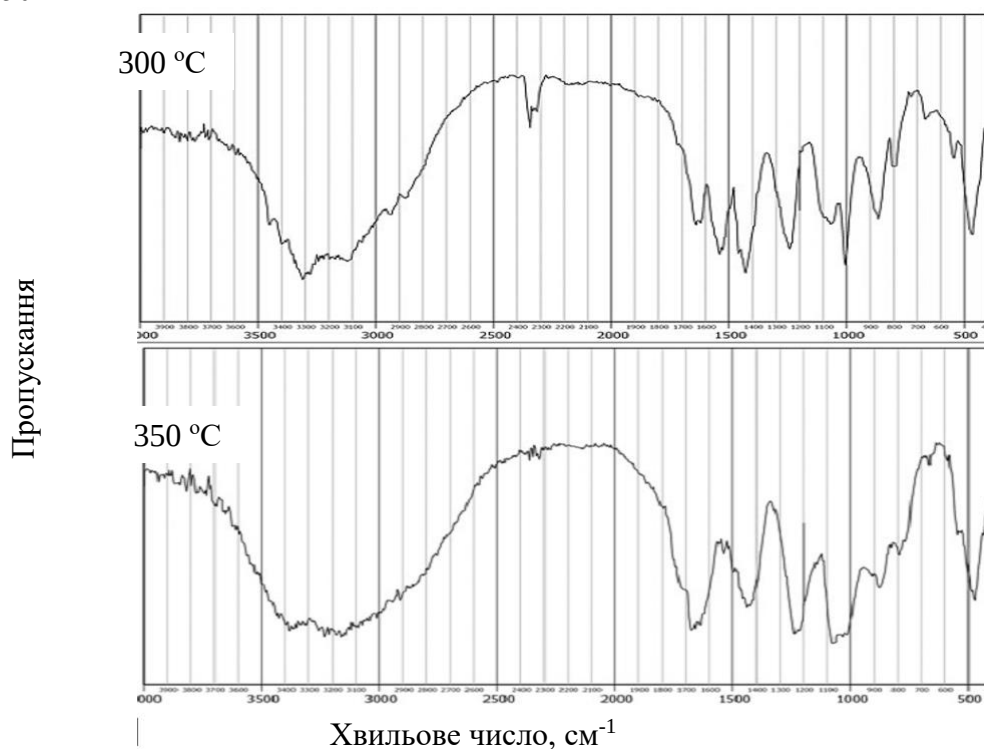


Рис. 2. ІЧ-спектри коксових залишків інтумесцентних систем при різних температурах: система АРР/МА/РЕ при співвідношенні 3:1:1 (за мас.)

Одним із пояснень появи нових смуг поглинання є гіпотеза, що меламін при високих температурах реагує з альдегідами або їх окисленими похідними, утворюючи відповідні іміди (аміди) з піком поглинання – C=N- (1610 см⁻¹). У свою чергу, продукти полімеризації формальдегіду з меламіном, утворення яких у системі узгоджується з даними ІЧ-спектрів, є відомими компонентами систем, що спучуються. Вони можуть бути основою теплоізолюючого коксового шару, а при розкладанні служити джерелами негорючих газів.

Висновки. Досліджено вплив структури поліолів на процеси побудови теплоізоляційного коксового шару інтумесцентної системи донор кислоти/поліол та на прогнозування вогнезахисної ефективності цієї системи в умовах високих температур.

Доведено, що в умовах теплового удару ефективність вогнезахисту в більшій мірі залежить від реакційної нуклеофільної здатності поліолу по відношенню до ненасиченого атому фосфору фосфорної кислоти, а не від його термостабільності. Встановлено, що найбільш ефективними карбонізуючими агентами незалежно від структури донору кислоти є пентаеритрит, дипентаеритрит, крохмаль, декстрин, ксиліт та сорбіт. При цьому пентаеритрит може вважатися універсальним джерелом вуглецевого каркасу для інтумесцентного вогнезахисту.

Для підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних систем донор кислоти/поліол/амін доцільним може бути вивчення впливу комбінації поліолів, які розрізняються за температурами деструкції та нуклеофільністю. Такий підхід до складання рецептур вогнезахисних покриттів може значно знизити швидкість реакції естерифікації та подовжити у часі стабілізаційну ділянку максимального спучення системи до моменту активної фази терморозкладання захисного коксового шару.

References

Література

1. Indeitsev, D. A., Semenov, B. N., Skubov, D. Yu., Vavilov, D. S. (2018). Structural transformations of the material under dynamic loading. *Adv. Struct. Mater.*, 87: 185–195.
2. Rasha, I. K., Pertseva, O. N., Lazareva, A. Yu., Martynov, G. V. (2017). Computational modeling of random stress distribution for wooden structures. *Civ. Eng. J.*, 69(1): 23–33.
3. Al Ali, M., Bajzecerova, V., Kvocak, V. (2017). Design methods of timber-concrete composite ceiling structure. *Mag. Civ. Eng.*, 5: 88–95.
4. Apostolopoulos, S., Drakakaki, A., Apostolopoulos, A., Matikas, T. E., Rudskoi, A. I., Kodzhasspirov, G. E. (2017). Characteristic defects – corrosion damage and mechanical behavior of two-phase reinforcement. *Mater. Phys. Mech.*, 30(1), 1–19.
5. Anees, S. M., Dasari, A. (2018). A review on the environmental durability of intumescent coatings for steels. *Journal of Materials Science*, 53(1): 124–145.
6. Yasir, M., Ahmad, F., Yusoff, P. S. M. M., Ullah, S., Jimenez, M. (2019). Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*, 36 (4): 334–363.
7. Mariappan, T. (2016). Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences*, 34(2): 120–163.
8. Vakhitova, L. N. (2019). Fire retardant nanocoating for wood protection. In: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*, P. 361–391.
9. Zybyna, O., Gravit, M. (2020). Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials.
1. Indeitsev D. A., Semenov B. N., Skubov D. Yu., Vavilov D. S. Structural transformations of the material under dynamic loadin. *Adv. Struct. Mater.* 2018. Vol. 87. P. 185–195.
2. Rasha I. K., Pertseva O. N., Lazareva A. Yu., Martynov G. V. Computational modeling of random stressdistribution for wooden structures. *Civ. Eng. J.* 2017. Vol. 69 (1). P. 23–33.
3. Al Ali M., Bajzecerova V., Kvocak V. Design methods of timber-concrete composite ceiling structure. *Mag. Civ. Eng.* 2017. Vol. 5. P. 88–95.
4. Apostolopoulos S., Drakakaki A., Apostolopoulos A., Matikas T. E., Rudskoi A. I., Kodzhasspirov G. E. Characteristic defects – corrosion damage and mechanical behavior of two-phase reinforcement. *Mater. Phys. Mech.* 2017. Vol. 30 (1). P. 1–19.
5. Anees S. M., Dasari A. A review on the environmental durability of intumescent coatings for steels. *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53 (1). P. 124–145.
6. Yasir M., Ahmad F., Yusoff P. S. M. M., Ullah S., Jimenez M. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*. 2019. № 36 (4). P. 334–363.
7. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences*. 2016. № 34 (2). P. 120–163.
8. Vakhitova L. N. Fire retardant nanocoating for wood protection. In: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. 2019. P. 361–391.
9. Zybyna O., Gravit M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. Springer Series on Polymer and

216 p. doi:10.1007/978-3-030-59422-0. URL: <http://www.springer.com/series/13173>.

10. Nenakhov, S. A., Pimenova, V. P. (2010). Fiziko-khimiia vspenivaiushchikhsia ognezashchitnykh pokrytii na osnove polifosfata ammoniia [Physicochemistry of foaming fire retardant coatings based on ammonium polyphosphate]. *Pozharovzryvobezopasnost = Fire and explosion safety*, Vol. 19, № 8, P. 11–58 [in Russian].

11. Puri, R. G., Khanna, A. S., Ravindra, G. (2017). Intumescent coatings: a review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.*, 14(1): 1–20.

12. Patent 20140005298 US, МПК C09D5/185, C09K21/10. Composition for an intumescent fire protection coating, fire protection coating, its use and manufacturing process for an intumescent fire protection coating. Thewes V. (DE), Hensel R. (DE), patent holder Thewes V. (DE). № US201113695521A; statement 17.03.2011; publ. 02.01.2014. URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent>.

13. Vakhitova, L., Drizhd, V., Taran, N., Kalafat, K., Bessarabov, V. (2016). The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologie*, 6(10): 10–16.

14. Kalafat, K., Taran, N., Plavan, V., Bessarabov, V., Zagoriy, G., Vakhitova, L. (2020). Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings for steel structures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (10 (106)): 45–54.

15. Vakhitova, L. M., Kalafat, K. V., Lapushkin, M. P. (2007). Vohnezakhysna efektyvnist intumestsentnykh system. Sumisna diia karbonizuiuchoi spoluky ta donora kysloty [Fire protection efficiency of intumescent systems. Combined action of carbonizing compound and acid donor]. *Khim. prom. Ukrainy = Chemical Industry of Ukraine*, No. 5, P. 41–46 [in Ukrainian].

Composite Materials, 2020. 216 p. doi:10.1007/978-3-030-59422-0. URL: <http://www.springer.com/series/13173>.

10. Ненахов С. А., Пименова В. П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. Т. 19, № 8. С. 11–58.

11. Puri R. G., Khanna A. S., Ravindra G. Intumescent coatings: a review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.* 2017. Vol. 14 (1). P. 1–20.

12. Patent 20140005298 US, МПК C09D5/185, C09K21/10. Composition for an intumescent fire protection coating, fire protection coating, its use and manufacturing process for an intumescent fire protection coating. Thewes V. (DE), Hensel R. (DE), patent holder Thewes V. (DE). № US201113695521A; statement 17.03.2011; publ. 02.01.2014. URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent>.

13. Vakhitova L., Drizhd V., Taran N., Kalafat K., Bessarabov V. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologie*. 2016. Vol. 6 (10). P. 10–16.

14. Kalafat K., Taran N., Plavan V., Bessarabov V., Zagoriy G., Vakhitova L. Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings for steel structures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. № 10 (106). P. 45–54.

15. Вахітова Л. М., Калафат К. В., Лапушкін М. П. Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Сумісна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти. *Хім. пром. України*. 2007. № 5. С. 41–46.

VAKHITOVA LIUBOV

Department of Nucleophilic Reactions Research
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal
Chemistry of the National Academy of Sciences of
Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-1923-7895>
Scopus Author ID: 8443383300
Researcher ID: J-9402-2016;
E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

TARAN NADIYA

Department of Nucleophilic Reactions Research
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal
Chemistry of the National Academy of Sciences of
Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-1043-5596>
Scopus Author ID: 15119449100
E-mail: N.A.Taran@nas.gov.ua

KALAFAT KONSTANTIN

Department of nucleophilic reactions research
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal
Chemistry of the National Academy of Sciences of
Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-6165-0005>
Scopus Author ID: 5719302971
E-mail: kalafat@nas.gov.ua

BESSARABOV VOLODYMYR

Department of Industrial Pharmacy
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-0637-1729>
Scopus Author ID: 36917184700
Researcher ID: D-3425-2017;
E-mail: v.bessarabov@kyivpharma.eu

¹ВАХИТОВА Л. М., ¹КАЛАФАТ К. В., ¹ТАРАН Н. А., ²БЕССАРАБОВ В. И.

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
НАН Украины, Киев, Украина

²Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

СРАВНЕНИЕ ПОЛИОЛОВ КАК КАРБЕНИЗИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА

Цель. Исследование влияния структуры карбенизирующего агента на процессы построения теплоизоляционного коксового слоя интумесцентной системы донор кислоты/полиол и на огнезащитную эффективность системы в условиях высоких температур.

Методика. В качестве модельной интумесцентной системы выбрана огнезащитная смесь донор кислоты (фосфаты аммония, карбамида, меламина)/полиол. В качестве полимерной составляющей использовали дисперсию сополимера винилацетата с этиленом. В исследовании применено изучение характеристик коксового слоя интумесцентной композиции при определенной температуре. Как основные оценочные параметры огнезащитного эффекта предлагаются объемный коэффициент вспучивания (K , см³/г), масса коксового остатка (m , %), структура и плотность коксового слоя. Для идентификации продуктов термоллиза интумесцентных систем использован метод ИК-спектроскопии. Определение огнезащитной эффективности интумесцентных покрытий проводили в мини-печи в условиях стандартного пожара.

Результаты. Исследовано влияние структуры полиолов на процессы построения теплоизоляционного коксового слоя интумесцентной системы донор кислоты/полиол и прогнозирование огнезащитной эффективности этой системы в условиях высоких температур. Доказано, что в условиях теплового удара эффективность огнезащиты в большей степени зависит от нуклеофильной реакционной способности полиола по отношению к ненасыщенному атому фосфора донора кислоты, а не от его термостабильности. Установлено, что наиболее эффективными карбенизирующими агентами независимо от структуры донора кислоты являются пентаэритрит, дипентаэритрит, крахмал, декстрин, ксилит и сорбит. Методом ИК-спектроскопии доказано, что при высоких температурах в результате разложения пентаэритрита одним из продуктов реакции являются альдегиды, взаимодействующие с пентаэритритом с образованием олигомерных соединений с простой эфирной связью

C–O–C. При этом пентаэритрит может считаться универсальным источником углеродного каркаса для интумесцентной огнезащиты независимо от используемой структуры фосфата.

Научная новизна. Показано, что важным фактором повышения огнезащитной эффективности интумесцентных систем является использование полиолов с повышенной нуклеофильностью в этерификации между полиолом и фосфорной кислотой.

Практическая значимость. Определены оптимальные полиолы как карбенизирующие агенты для разработки рецептур интумесцентных покрытий с повышенными огнезащитными свойствами.

Ключевые слова: огнезащита; интумесцентная система; полифосфат аммония; меламина; пентаэритрит; амин; полиол.

¹VAKHITOVA L. M., ¹KALAFAT K. V., ¹TARAN N. A., ²BESSARABOV V. I.

¹L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

COMPARISON OF POLYOLS AS CARBONIZING AGENTS OF FLAME RETARDANT INTUMESCENT TYPE COMPOSITIONS

Purpose. To study the influence of the carbonizing agent structure on the formation of thermal insulating char layer of intumescent system acid donor/polyol and on the fire protection efficiency of the system at high temperatures.

Methodology. A fire retardant mixture of an acid donor (phosphates ammonium, urea, melamine)/polyol was chosen as a model intumescent system. Dispersion of vinyl acetate copolymer with ethylene was used as a polymeric component. The study applied the characteristics of the char layer of the intumescent composition at a certain temperature. The volumetric intumescent coefficient (K , cm³/g), mass of char residue (m , %), structure and density of the char layer are proposed as the main estimated parameters of flame retardant effect. IR spectroscopy was used to identify products of thermolysis of intumescent systems. Determination of fire protection efficiency of intumescent coatings was carried out in a mini-oven under standard fire conditions.

Findings. The influence of polyol structure on the formation of thermal insulating char layer of intumescent acid donor/polyol system and the prediction of fire protection efficiency of this system under high temperature conditions has been investigated. It has been shown that under conditions of thermal shock the fire protection efficiency is more dependent on the nucleophilic reactivity of the polyol towards the unsaturated phosphorus atom of the acid donor than on its thermal stability. It has been found that pentaerythritol, dipentaerythritol, starch, dextrin, xylitol and sorbitol are the most effective carbonizing agents, regardless of the structure of the acid donor. It has been proved by infrared spectroscopy that at high temperatures as a result of the decomposition of pentaerythritol one of the reaction products is the aldehydes interacting with pentaerythritol with the formation of oligomeric compounds with a simple ether bond C-O-C. At the same time, pentaerythritol can be considered as a universal source of carbon framework for intumescent flame retardants regardless of the phosphate structure used.

Originality. It has been shown that an important factor to increase the fire protection efficiency of intumescent systems is the use of polyols with an increased nucleophilicity in the esterification between polyol and phosphoric acid.

Practical value. The optimal polyols as carbonizing agents for formulation of intumescent coatings with enhanced fire protection properties have been determined.

Keywords: flame retardant; intumescent system; ammonium polyphosphate; melamine; pentaerythritol; amine; polyol.