

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.4.7>

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 АМІНІВ ЯК ГАЗОУТВОРЮВАЧІВ ВОГНЕЗАХИСНИХ КОМПОЗИЦІЙ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПУ

Мета. Дослідження впливу структури амінних газоутворювачів на процеси побудови теплоізоляційного коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/пентаеритрит/амін та на вогнезахисну ефективність цієї системи в умовах високих температур.

Методика. За модельну інтумесцентну систему обрано вогнезахисну суміш поліфосфат амонію/пентаеритрит/амін. Як полімерну складову використовували дисперсію співполімеру вінілацетату з вініловим ефіром версатикової кислоти. В дослідженні застосовано поетапне вивчення характеристик коксового шару інтумесцентної композиції, яке полягає в аналізі характеристик утвореного коксу після витримки зразків ІС при певній температурі від 100 до 800 °С: Як основні оціночні параметри вогнезахисного ефекту пропонуються об'ємний коефіцієнт спучення (K , см³/г), маса коксового залишку (Δm , %), структура та густина утвореного коксового шару. Для ідентифікації продуктів термолізу інтумесцентних систем використано метод ІЧ-спектроскопії. Визначення вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів здійснювали в міні-печі в умовах стандартної пожежі.

Результати. Досліджено вплив структури амінних газоутворювачів на утворення коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/пентаеритрит/амін. Визначено фізико-хімічні параметри коксового шару, утвореного у процесі високотемпературного спучення компонентів інтумесцентної системи при варіюванні аміну: карбамід, меламін, дициандіамід, гуанідин, тіокарбамід, формілтіосемикарбазид, тіосемикарбазид, фенілетилкарбамід). В інтервалі температур 200–400 °С для систем з лінійними амінами (карбамід, тіокарбамід, тіосемикарбазид), відбувається швидке утворення теплоізолюючого шару з інтенсивним газовиділенням (високі коефіцієнти спучення K) і таке ж швидке його руйнування з істотними втратами маси коксового залишку (Δm). Присутність в інтумесцентній системі меламіну, дициандіаміду та гуанідину забезпечує сталість коефіцієнта спучення при мінімальних втратах маси. Методом ІЧ-спектроскопії вивчені хімічні перетворення інтумесцентних систем за варіювання амінів, що досліджуються. Встановлено, що лінійні діаміни не утворюють з фосфатами стабільних просторово-розгалужених фосфамідних сполук, як основи термостійкого теплоізолюючого каркасу. В той же час в ІЧ-спектрах коксових залишків систем з меламіном, дициандіамідом та гуанідином спостерігаються смуги поглинання зв'язків Р-Н-С (1070–1050 см⁻¹) та Р-Н (980–950 см⁻¹) до температури 600–700 °С. Вогневими випробуваннями доведено, що меламін, дициандіамід та гуанідин є амінними газоутворювачами, що забезпечують максимальний захист металу від дії вогню та можуть бути застосовані для конструювання рецептур засобів вогнезахисту для сталевих конструкцій.

Наукова новизна. Доведено, що аміни в інтумесцентній поліфосфатній системі виконують мінімум, дві функції: газоутворювача шляхом термодеструкції до негорючих газів та нуклеофільної сполуки, яка шляхом амінолізу електрофільних субстратів приймає участь у побудові коксового шару.

Практична значимість. Встановлено оптимальні амінні газоутворювачі для розробки рецептур інтумесцентних покриттів з підвищеними вогнезахисними властивостями.

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

Вступ. Вогнезахист сталевих конструкцій є необхідною частиною заходів з пожежної безпеки у будівництві та полягає в підвищенні їх несучої здатності шляхом застосування вогнезахисних покриттів, які уповільнюють досягнення критичних станів конструкцій в умовах пожежі [1]. Необхідність до проведення вогнезахисного оброблення визначається

відповідно до діючих в Україні норм, зокрема, ДБН В.1.1-7:2016, ДБН В.1.2-7:2008 [2]. Залежно від ступеня вогнестійкості будівлі та необхідних класів вогнестійкості будівельних конструкцій розглядається питання щодо застосування вогнезахисту на об'єкті будівництва. Одним з основних методів підвищення вогнестійкості конструкцій з металу є застосування пасивного вогнезахисту – матеріалів та конструктивів, що збільшують час збереження несучої здатності будівельних конструкцій в умовах пожежі [1–3]. Вирішення наукових завдань з пошуку нових вогнезахисних засобів з підвищеною ефективністю, пролонгованим терміном експлуатації, поліпшеною стійкістю до дії зовнішніх чинників та помірним ціноутворенням є актуальним напрямком хімічної технології та інженерії у галузі пожежної безпеки.

Найбільш поширеними вогнезахисними засобами, що масово застосовуються у світовій практиці, є інтумесцентні реактивні полімерні покриття, які містять три основні складові [3]: донор кислоти, карбонізуючий агент, газоутворювач (табл. 1).

Таблиця 1

Основні компоненти вогнезахисної інтумесцентної системи

Назва компонента	Призначення	Хімічні сполуки
Донор кислоти	Вивільнення кислоти під час термічного розкладання для етерифікації гідроксильних груп карбонізуючої сполуки	Фосфорна кислота, її амонійні солі та складні ефіри; фосфати меламина та сечовини; поліфосфати амонію. Борна кислота та її похідні – бура, борати амонію.
Карбонізуючий агент	Джерело значної кількості гідроксильних груп, здатних до етерифікації кислотами, а також до термодеструкції з утворенням вуглекислого газу.	Багатоатомні спирти – пентаеритрит, дипентаеритрит, трипентаеритрит, арабітол, сорбіт, сахариди (глюкоза, мальтоза, арабіноза), полісахариди (крохмаль, декстрин, целюлоза), багатоатомні феноли (резорцинол).
Газоутворювач	Утворення великої кількості негорючих газів під час теплового розкладання, формування спіненої структури вуглецевого шару.	Азотні або галогенові сполуки – меламін та його фосфорні солі, карбамід, дициандіамід, гуанідин та їх похідні, гліцин, хлоровані парафіни.

Джерело: [4–6].

Механізм вогнезахисної дії потрійної інтумесцентної системи (ІС) полягає в утворенні вуглецевого спіненого шару, що діє як бар'єр для тепла, кисню та продуктів піролізу. Хімія та вогнезахисна ефективність ІС є достатньо вивченими й існує усталена думка [2, 3], що комбінація поліфосфат амонію (APP)/меламін (МА)/пентаеритрит (PE) є однією з ефективних та розповсюджених основ як водно-дисперсійних так і органорозчинних інтумесцентних засобів вогнезахисту. Однак, як зазначається у роботах [7, 8], система APP/МА/PE не є досконалою, бо надає високі навантаження на конструкцію, має відносно низький рівень сповільнення розповсюдження полум'я та потребує поліпшення стійкості до ультрафіолетового старіння.

Слід зазначити, що зазвичай аміни в ІС розглядаються як порофори – речовини, що термічно розкладаються та, завдяки інтенсивному газоутворенню, сприяють побудові спіненого вугільного шару [9, 10]. І лише в деяких дослідженнях [11, 12] повідомляється про участь амінів чи продуктів їх терморозпаду у побудові захисного коксу шляхом участі у хімічних перетвореннях.

Відомо [11], що в інтумесцентних композиціях використовуються такі газоутворюючі агенти: органічні аміни та аміді (карбамід, бутилкарбамід, дициандіамід, казеїн, уротропін, гуанідин), сульфаміді, олігомери поліаміду та аміноформальдегіду, меламін та його похідні (меламін, меламін цианурат, меламін борат, меламін поліфосфат тощо). Але на сьогодні

меламін вважається практично незамінним та найефективнішим аміним компонентом ІС, завдяки усталеній думці, що температури терморозкладання APP, PE та газоутворювача мають бути максимально близькими за значенням [13]. Тим не менш, на підставі аналізу літературних даних про властивості речовин, які складають інтумесцентну систему [2, 3, 9–11], виникає гіпотеза про те, що традиційні уявлення про функціональний внесок газоутворювачів в інтумесцентний вогнезахист не є достатніми та вичерпними. Тому існуючий класифікаційний розподіл компонентів ІС, може бути переглянутий шляхом систематичних досліджень поведінки ІС в умовах високих температур. У зв'язку з цим необхідними та актуальними є дослідження механізмів хімічних реакцій та вогнезахисної дії ІС складу донор фосфорної кислоти/поліол/газоутворювач з використанням варіацій близьких за складом аналогів компонентів та поліфункціональних сполук, які мають у своєму складі гідрокси-, аміногрупи та фрагменти фосфорної кислоти.

Постановка завдання. Результати літературного огляду з впливу амінів на вогнезахисну ефективність ІС дозволяють констатувати про обмеженість досліджень щодо цього питання [11], а відповідно й відсутність єдиної наукової думки щодо функцій та призначення амінів в механізмі інтумесцентного вогнезахисту. Крім того, спад виробництва сировинних складових та їх суттєве подорожчання, пов'язане зі світовою кризою останніх років, робить актуальними дослідження щодо пошуку адекватних аналогів та замінників компонентів ІС. Особливо це стосується газоутворювачів, бо, як відомо, меламін є важливим напівпродуктом у промисловості пластмас та меламіноформальдегідних смол.

Спираючись на принципи ощадливого виробництва у сфері промислового вогнезахисту, актуальним є підхід до вибору компонентів інтумесцентного покриття відповідно до ступеню вогнестійкості, строків експлуатації, екологічних характеристик покриття тощо. В зв'язку з цим постає необхідність у перегляді основних складових реактивного вогнезахисту з виявленням особливостей хімічних перетворень, порівнянням вогнезахисної ефективності та технологічної привабливості, цінкових витрат.

Метою цього дослідження є вивчення впливу структури аміних газоутворювачів на процеси побудови теплоізоляційного коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/пентаеритрит/амін та на вогнезахисну ефективність цієї системи в умовах високих температур.

Результати дослідження. В дослідженні використовували матеріали та речовини, наведені у табл. 2.

Для ідентифікації покриттів та продуктів їх термолізу використано методи ІЧ-спектроскопії із застосуванням приладів Bruker Tensor 37 FT-IR. Визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій K ($\text{см}^3/\text{г}$) та значення маси коксового залишку (m , %) докладно описані у роботі [14], а приготування фарб та визначення вогнезахисної ефективності – в роботі [15].

При розробці нових матеріалів для підвищення вогнестійкості будівельних конструкцій необхідні попередні випробування для прогнозування вогнезахисного ефекту покриттів. Як правило, в наукових джерелах висновки щодо властивостей засобів вогнезахисту здійснюються на основі метода конусної калориметрії та вогневих тестів із застосуванням пальника Бунзена. В контексті останніх досліджень [16] щодо критичного впливу умов температурного режиму (поступовий нагрів, тепловий удар) на вогнезахисну ефективність ІС застосовані методи слід віднести до проміжних непрямих методів випробування на вогнестійкість. В цьому дослідженні було застосовано поетапне вивчення характеристик коксового шару інтумесцентної композиції [14, 15]. Суть методики полягає в аналізі характеристик утвореного коксу після витримки зразків ІС при певній температурі від 100 до 800 °С. Як основні оціночні параметри вогнезахисного ефекту пропонуються об'ємний коефіцієнт спучення (K , $\text{см}^3/\text{г}$), маса коксового залишку (Δm , %), структура та густина

утвореного коксового шару. Співвідношення $\alpha = K/\Delta m$ використовувалося для оцінки ефективності інтумесцентних систем [17]: значення параметра α в межах $3 < \alpha < 4$ є підставою очікувати на високу вогнезахисну ефективність ІС, при значеннях $\alpha < 3$ вогнезахисні властивості ІС пропорційно зменшуються зі зниженням величини α . Якщо $\alpha \gg 4$, то, ІС характеризується інтенсивним спученням та вигоранням коксового залишку з утворенням крихкого недієздатного каркасу.

Таблиця 2

Реактиви та матеріали

1	Дисперсія співполімеру вінілацетату з вініловим ефіром версатикової кислоти Mowilith DM 230 (Celanese, США)	ч	51000-52-3
2	Поліфосфат амонію Exolit AP 422 (Clariant, Німеччина)	ч	68333-79-9
3	Пентаеритрит мікронізований Charmor PM40 (Perstorp Holding AB, Швеція)	ч	115-77-5
4	Меламін (Borealis Agrolinz Melamine GmbH, Австрія)	ч	108-78-1
5	Диціандіамід (Merck K GaA, Німеччина)	хч	461-58-5
6	Карбамід (Дніпроазот, Україна)	ч	57-13-6
7	Гуанідин гідрохлорид (Fengchen group CO., LTD, Китай)	ч	113-00-8
8	Тіокарбамід (Fengchen group CO., LTD, Китай)	ч	62-56-6
9	Формілтіосемикарбамід (Merck K GaA, Німеччина)	хч	2302-84-3
10	Тіосемикарбазид (Merck K GaA, Німеччина)	хч	79-19-6
11	Фенілетилкарбамід (Merck K GaA, Німеччина)	хч	40589-84-2
12	Діоксид титану Ti-Pure R-902 (DuPont, США)	ч	13463-67-7

На рис. 1 представлені залежності об'ємного коефіцієнта спучення K інтумесцентних композицій АРР/МА/амін від температури при варіюванні структури аміну. Як аміні-газоутворювачі вивчали карбамід (1), меламін (2), диціандіамід (3), гуанідин гідрохлорид (4, далі – гуанідин), тіокарбамід (5), формілтіосемикарбазид (6), тіосемикарбазид (7), фенілетилкарбамід (8).

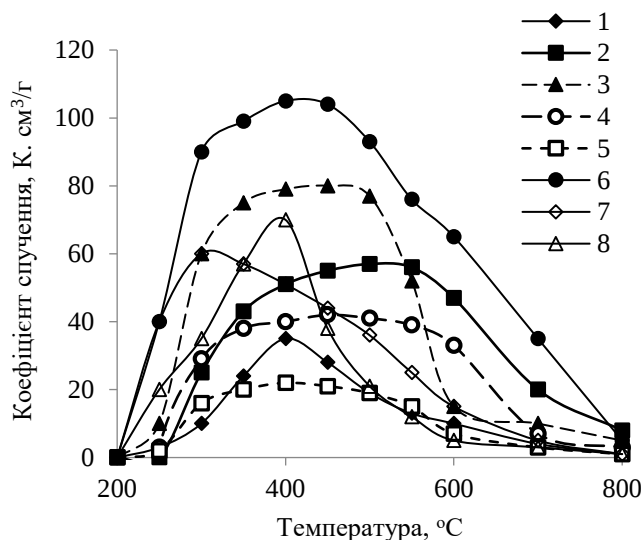


Рис. 1. Залежність коефіцієнта спучення (K , см³/г) від температури T (°C): система АРР/РЕ/амін при співвідношенні 3:1:1 (за мас.); амін: карбамід (1), меламін (2), диціандіамід (3), гуанідин (4), тіокарбамід (5), формілтіосемикарбазид (6), тіосемикарбазид (7), фенілетилкарбамід (8)

В табл. 3 узагальнено результати експериментальних даних стосовно залежності коефіцієнта спучення K та втрати маси зразків від температури для досліджених амінів.

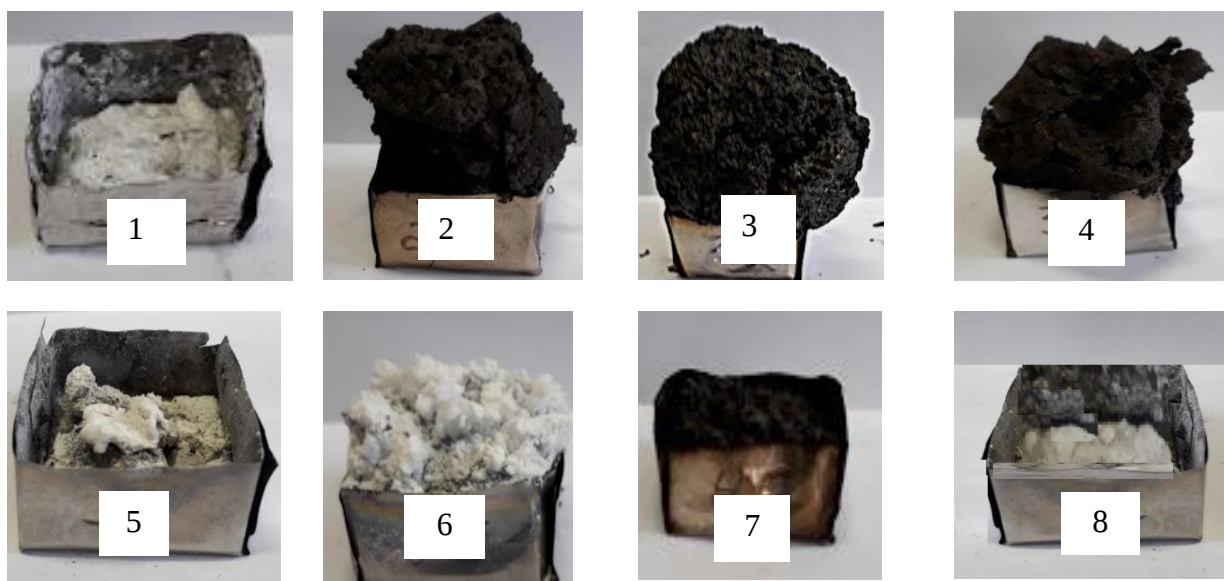
Згідно з даними рис. 1 досліджені інтумесцентні системи за характером отриманої залежності K від температури умовно можуть бути розділені на дві групи:

- системи, які характеризуються тривалою стабілізаційною ділянкою при відносній сталості коефіцієнта спучення K протягом температур 300–600 °C: ІС, що містять меламін (2), диціандіамід (3), гуанідин (4), тіокарбамід (5), формілтіосемикарбазид (6);

- системи з екстремальною залежністю коефіцієнта спучення: ІС з карбамідом (1), тіосемикарбазидом (7), фенілетилкарбамідом (8).

Системи першого типу прогнозовано забезпечують більш високу вогнезахисну ефективність ІС у порівнянні з системами, що характеризуються раннім та інтенсивним спученням й таким же інтенсивним вигоранням утвореного коксового шару (ІС з амінами 1, 7, 8). На рис. 2 наведено зовнішній вид спінених шарів досліджених ІС складу APP/PE/амін після витримки протягом 15 хв при 600 °C.

Слід зазначити, що іноді абсолютне значення коефіцієнта спучення вважається мірою вогнезахисної ефективності ІС: чим більше параметр K , тим більша вірогідність високих значень межі вогнестійкості R , яку здатна забезпечити та чи інша ІС. Однак, перш за все, теплоізоляційна ефективність коксового каркаса за всіх інших рівних обставин залежить від його стабільності на протязі значного температурного інтервалу, показника втрати маси (Δm) та щільності, мірою якої пропонується коефіцієнт $\alpha = K/\Delta m$.



**Рис. 2. Інтумесцентні композиції APP/PE/амін при температурі 600 °C:
амін: карбамід (1), меламін (2), диціандіамід (3), гуанідин (4), тіокарбамід (5),
формілтіосемикарбазид (6), тіосемикарбазид (7), фенілетилкарбамід (8)**

Аналіз параметрів вогнезахисної ефективності системи APP/PE/амін ($K_{\max}$, см³/г – максимальне значення коефіцієнта спучення; Δm_{700} , % – втрата ваги при 700 °C; $\alpha_{\max}$ – значення α в температурному інтервалі максимального спучення), які наведено у табл. 3, дозволяє зробити ряд важливих висновків щодо впливу структури аміну на вогнезахисну ефективність досліджених ІС:

- похідні карбаміду – карбамід, тіокарбамід, тіосемикарбазид, фенілетилкарбамід демонструють найменший вогнезахисний ефект ($\alpha < 3$);

- системи з формілтіосемикарбазидом ($\alpha = 7,8$) характеризуються інтенсивним та пролонгованим спученням з утворенням занадто крихкого каркасу;

- найбільш прийнятними для конструювання ефективних вогнезахисних систем складу APP/PE/амін є меламін, диціандіамід, гуанідин, значення параметру α яких наближені до інтервалу $3 < \alpha < 4$.

При використанні як газоутворювача формілтіосемикарбазиду (6), який містить у своєму складі аміно- та альдегідні групи і є біфункціональною сполукою, ІС демонструє найкраще спучення з доволі суттєвою стабілізаційною ділянкою (рис. 1). Завдяки особливостям своєї структури сполука (6), з одного боку, може брати участь в утворенні фосфамідного каркасу, а, з іншого, бути джерелом для утворення аміноформальдегідних смол, які є ефективними компонентами систем, що спучуються. Тим не менш, утворений вуглецевий каркас має дуже низькі показники міцності та щільності, тому певний науковий інтерес може становити вивчення формілтіосемикарбазиду, як домішки до основного аміну системи, наприклад, меламіну.

Таблиця 3

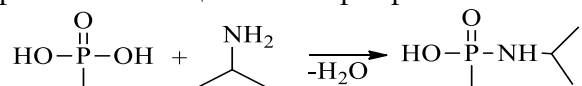
Параметри ефективності інтумесцентної системи APP/PE/амін (1-8)

№	Амін	K _{max} , см ³ /Г	Δm_{700} , %	α_{max}	T _{дестр} , °C	Хвильове число, см ⁻¹	
						350 °C	600 °C
1	Карбамід	35	70	0,6	133	1070, 980 ²⁾	-
2	Меламін	57	61	3,1	355	1218, 1059, 955	1220, 1045, 972
3	Диціандіамід	80	64	2,1	209	1220, 1060, 960	1219, 1063, 975 ¹⁾
4	Гуанідин	44	67	1,9	178	1208, 1060, 960	1209, 1058, 988 ¹⁾
5	Тіокарбамід	24	72	1,3	180	1205, 1059, 975 ¹⁾	-
6	Формілтіосемикарбазид	105	75	7,8	180	1210, 1050, 977	1219, 1063, 975 ¹⁾
7	Тіосемикарбазид	33	93	0,9	178	1080, 980 ²⁾	-
8	Фенілетилкарбамід	70	95	0,8	145	1070, 975 ²⁾	-

Примітка: ¹⁾Інтенсивність смуг слабка; ²⁾інтенсивність смуг дуже слабка.

Пояснити відмінність поведінки амінів в процесі спучення системи APP/PE/амін неможливо пояснити тільки узгодженням температури розкладання амінів (табл. 3), яка має бути максимально наближеною до 250 °C (умовна температура початку дегідратації РЕ фосфатною кислотою). Як свідчать дані табл. 2 аміни (4)–(7) мають майже одну температуру початку деструкції (T_{дестр} = 178–180 °C), а ІС за їх участі характеризуються зовсім різними профілями спучення (рис. 1).

Як одна із гіпотез різної активності амінів в ІС може бути утворення Р-Н-зв'язків внаслідок реакції нуклеофільного заміщення між фосфатною кислотою та аміном:



Для контролю наявності Р-Н-зв'язків у продуктах ІС після витримки їх за певної температури був використаний метод ІЧ-спектроскопії. Найбільш інформативною для встановлення утворення фосфамідного зв'язку є ІЧ-область 1300–900 см⁻¹, де фіксуються поглинання груп (RNH)₃P = O (1240–1200 см⁻¹), Р-Н-С (1070–1050 см⁻¹) та Р-Н (980–950 см⁻¹). Дані табл. 3, де представлені ІЧ-спектри продуктів реакції інтумесцентних систем з амінами (1)–(8) при температурах 350 та 600 °C, дозволяють зробити узагальнення щодо механізму взаємодії амінів з компонентами ІС.

В інтервалі температур 200–350 °C (табл. 3) в продуктах термолізу ІС спостерігаються смуги поглинання, що підтверджують перебіг реакції між фосфорною кислотою та аміном: 1239–1195 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням групи Р=О (О=Р–Н–С). У сукупності

зі смугами $1070\text{--}1053\text{ см}^{-1}$ (P-N-C), а також $982\text{--}953\text{ см}^{-1}$ (P-N) це є свідомством утворення в системі фосфамідних зв'язків. Звертає на себе увагу, що у спектрах ІС за участю амінів (1), (7), (8) після витримки до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ характеристичні лінії зв'язку P-N-C ($1080\text{--}975\text{ см}^{-1}$) мають дуже слабку інтенсивність. А при підвищенні температури суміші APP/PE/амін до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (№ 1, 7, 8 в табл. 3), дані спектрів демонструють зникнення смуг при $1234\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (N-P=O) та дуже слабку інтенсивність смуг, що відповідають зв'язку P-N-C. Очевидно, що лінійні діаміни не утворюють з фосфатами стабільних просторово-розгалужених фосфамідних зсполук, як основи термостійкого теплоізолюючого каркасу. В умовах температур $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, відбувається швидке утворення теплоізолюючого шару з інтенсивним газовиділенням (високі коефіцієнти спучення K, рис. 1) і таке ж швидке його руйнування з істотними втратами мас (Δm , табл. 3).

Для амінів (2)–(4), процеси спучення яких у складі ІС характеризуються сталістю значення коефіцієнта K при мінімальних втратах маси, спостерігаються смуги поглинання P-N-зв'язку при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, хоча їх інтенсивність і слабшає в області високих температур, як це показано на рис. 3 для ІС складу APP/PE/МА.

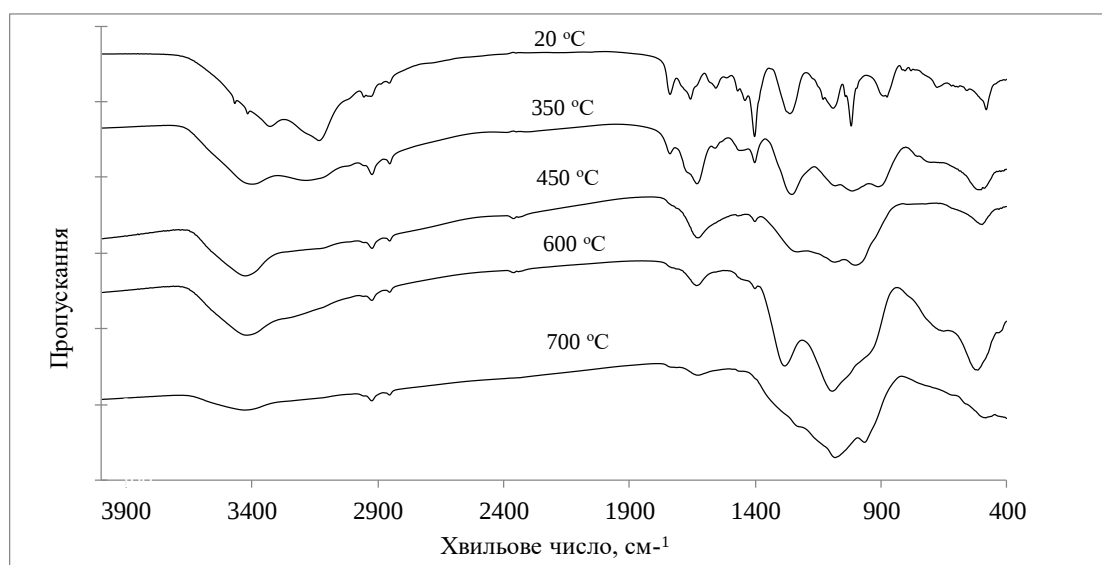


Рис. 3. ІЧ-спектри коксових залишків інтумесцентної системи APP/PE/МА при різних температурах: система APP/PE/МА при співвідношенні 3:1:1 (за мас.)

Вогневі випробування були проведені у міні-печі за методикою, описаною в роботі [15].

Слід зазначити, що показники межі вогнестійкості, що визначені в умовах міні-печі, є відносними характеристиками вогнезахисної ефективності, які можуть бути використанні для порівняльного аналізу в межах цього дослідження. Для сертифікаційних визначень класу вогнестійкості сталевих конструкцій при використанні засобів вогнезахисту вогневі випробування проводять відповідно до національних стандартів ДСТУ Б В.1.1-4-98*, ДСТУ Б В.1.1-4, ДСТУ Б В.1.1-13, ДСТУ Б В.1.1-14 та ДСТУ Б В.1.1-17 [2].

Інтумесцентні фарби на основі ІС1-ІС8 були приготовані із відповідними амінами (1)–(8) та нанесені на сталеві пластини розміром $300\times300\times5$ мм із середньою товщиною шару 1,5 мм. Результати випробувань та склад ІС наведені в табл. 4. Як полімер використовували дисперсію співполімеру вінілацетату з вініловим ефіром версатикової кислоти Mowilith DM 230 (VAVV).

Визначена межа вогнестійкості сталевих пластинок (табл. 4), захищених покриттями ІС1-ІС8 має прогнозовані на базі попередніх досліджень значення: аміни суттєво впливають на вогнезахисну ефективність покриття, яка зменшується у ряду:

меламін (2) > дициандіамід (3) > гуанідин (4) > тіокарбамід (5) > формілтіосемикарбазид (6) > тіосемикарбазид (7) > фенілетилкарбамід (8) > карбамід (1).

Таблиця 4

Склад (мас. %) та межа вогнестійкості інтумесцентних композицій

Компоненти	APP	амін	PE	TiO ₂	VAVV	Межа вогнестійкості, R, хв
IC1	35	12	14	10	26	20
IC2	35	12	14	10	26	46
IC3	35	12	14	10	26	40
IC4	35	12	14	10	26	37
IC5	35	12	14	10	26	32
IC6	35	12	14	10	26	27
IC7	35	12	14	10	26	25
IC8	35	12	14	10	26	23

Показовою при інтерпретації отриманих результатів є залежність межі вогнестійкості (R, хв) від параметру α (рис. 4), який характеризує два основні процеси спіненого шару – ступінь спучення та міру втрати ваги коксового залишку.

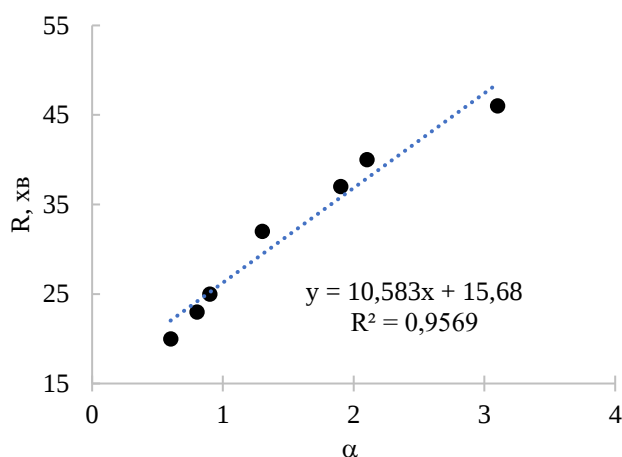


Рис. 4. Залежність межі вогнестійкості (R, хв) інтумесцентних фарб IC1 – IC8 від параметру α

Отримана лінійна залежність в координатах «R – α » (за виключенням даних для фарби IC6) з високим коефіцієнтом кореляції (рис. 4) підтверджує складений вище рейтинг вогнезахисної ефективності амінів в інтумесцентній системі. Однак, отримані результати не означають, що аміни, досліджені у цій роботі, які характеризуються низькими показниками вогнестійкості (табл. 4), не можуть бути використані у практиці інтумесцентного вогнезахисту. На думку авторів ці аміни можуть бути активними газоутворювачами вогнезахисних засобів для деревини чи тканин, де раннє та інтенсивне спучення важливе на початкових стадіях вогневого впливу. Крім того, окремого вивчення вимагає вплив сумішей амінів (як ефективних, так і неефективних в рамках цього дослідження) на вогнезахисну ефективність ІС донор кислоти/поліол/амін. Саме поєднання інтенсивного спучення, що провокують аліфатичні діаміни, з амінами, які сприяють утворенню просторово-розгалужених фосфамідних сполук, може корінним чином змінити механізми хімічних процесів в ІС під впливом вогневої дії.

Висновки. Досліджено вплив структури амінних газоутворювачів на процеси побудови теплоізоляційного коксового шару інтумесцентної системи поліфосфат амонію/пентаеритрит/амін та на вогнезахисну ефективність цієї системи в умовах високих температур.

Доведено, що аміни в інтумесцентній поліфосфатній системі виконують мінімум, дві функції: газоутворювача шляхом термодеструкції до негорючих газів та нуклеофільної сполуки, яка шляхом амінолізу електрофільних субстратів приймає участь у побудові коксового шару. При цьому лінійні діаміни не утворюють з фосфатами стабільних просторово-розгалужених фосфамідних сполук, як основи термостійкого теплоізолюючого каркасу. В той же час в ІЧ-спектрах коксових залишків систем з меламіном, диціандіамідом та гуанідином спостерігаються смуги поглинання зв'язків P-N-C (1070–1050 см⁻¹) та P-N (980–950 см⁻¹) до температури 600–700 °C.

Вогневыми випробуваннями доведено, що меламін, диціандіамід та гуанідин є амініними газоутворювачами, що забезпечують максимальний захист металу від дії вогню та можуть бути застосовані для конструювання рецептур засобів вогнезахисту для сталевих конструкцій.

References

Література

1. OECD (2020). Steel Market developments: Q2 2020. Directorate for science, technology and innovation steel committee. 8 June 2020. 49 p. URL: [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote= DSTI/SC\(2020\)1/FINAL&docLanguage=En](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote= DSTI/SC(2020)1/FINAL&docLanguage=En).
2. Kalafat, K. V., Vakhitova, L. N. (2021). Analiticheskiy obzor sredstv ognезashchity stalnykh konstruktii 2021–2022 [Analytical review of fire protection for steel structures 2021–2022]. Kyiv: TOV "Vidavnichii Dim "Avanpost-Prim". 230 p. [in Russian].
3. 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.
4. Kozlowski, R., Wesolek, D., Wladyka-Przybylak, M., Duquesne, S., Vannier, A., Bourbigot, S., Delobel, R. (2007). Intumescent Flame-Retardant Treatments for Flexible Barriers. In: S. Duquesne, C. Magniez, G. Camino (eds). *Multifunctional Barriers for Flexible Structure. Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer. 97, 39–61.
5. Puri, R. G., Khanna, A. S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.*, 14, 1–20.
6. Vakhitova, L. N. (2019). Fire retardant nanocoating for wood protection. In: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*, 361–391.
7. Xie, H., Lai, X., Zhou, R., Li, H., Zhang, Y., Zeng, X., Guo, J. (2015). Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 118, 167–177.
8. Cao, K., Wu, S.L., Qiu, S.L., Li, Y., Yao, Z. (2013). Synthesis of N-alkoxy hindered amine containing silane as a multifunctional flame retardant synergist and
1. Steel Market developments: Q2 2020. Directorate for science, technology and innovation steel committee. OECD. 8 June 2020. 49 p. URL: [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote= DSTI/SC\(2020\)1/FINAL&docLanguage=En](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote= DSTI/SC(2020)1/FINAL&docLanguage=En).
2. Калафат К. В., Вахитова Л. Н. Аналитический обзор средств огнезащиты стальных конструкций 2021–2022. К.: ТОВ "Видавничий Дім "Аванпост-Прім", 2021. 230 с.
3. 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.
4. Kozlowski R., Wesolek D., Wladyka-Przybylak M. et al. Intumescent Flame-Retardant Treatments for Flexible Barriers. In: S. Duquesne, C. Magniez, G. Camino (eds). *Multifunctional Barriers for Flexible Structure. Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. № 97. P. 39–61.
5. Puri R. G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat. Technol. Res.* 2016. Vol. 14. P. 1–20.
6. Vakhitova L. N. Fire retardant nanocoating for wood protection. In: *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. 2019. P. 361–391.
7. Xie H., Lai X., Zhou R., Li H., Zhang Y., Zeng X., Guo J. Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2015. V. 118. P. 167–177.
8. Cao K., Wu S. L., Qiu S. L., Li Y., Yao Z. Synthesis of N-alkoxy hindered amine containing silane as a multifunctional flame

- its application in intumescent flame retardant polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(1), 309e17.
9. Mariappan, T. (2016). Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences*, 34(2), 120–163.
10. Oliver, R. B. R. S., Moreno, A. L. J., Vieira, L. C. M. (2017). Intumescent paint as fire protection coating. *Struct. Mater. J.*, 10(1), 220–231.
11. Zybina, O., Gravit, M. (2020). Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. *Springer Series on Polymer and Composite Materials*. 216 p. doi:10.1007/978-3-030-59422-0. URL: <http://www.springer.com/series/13173>.
12. Vakhitova, L. N., Taran, N. A., Lapushkin, M. P., Drizhd, V. L., Lakhtarenko, N. V., Popov, A. F. (2012). Solid-phase aminolysis in the ammonium polyphosphate – pentaerythritol – amine system. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 48(3), 176–181.
13. Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L. (1984). Study of mechanism of intumescence in fire retardant polymers. Part III: Effect of urea on ammonium polyphosphate-pentaerythritol system. *Polym. Degrad. Stab.*, 7, 221–229.
14. 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.
15. 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.
16. Eremina, T., Korolchenko, D. (2020). Fire Protection of Building Constructions with the Use of Fire-Retardant Intumescent Compositions. *Buildings*, 10, 185.
17. 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*, № 5, P. 41–46 [in Ukrainian].
- retardant synergist and its application in intumescent flame retardant polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52 (1). 309e17.
9. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences*. 2016. № 34 (2). P. 120–163.
10. Olivera R. B. R. S., Moreno A. L. J., Vieira L. C. M. Intumescent paint as fire protection coating. *Struct. Mater. J.* 2017. Vol. 10 (1). P. 220–231.
11. Zybina O., Gravit M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. *Springer Series on Polymer and Composite Materials*. 2020. 216 p. doi:10.1007/978-3-030-59422-0. URL: <http://www.springer.com/series/13173>.
12. Vakhitova L. N., Taran N. A., Lapushkin M. P. et al. Solid-phase aminolysis in the ammonium polyphosphate – pentaerythritol – amine system. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2012. Vol. 48 (3). P. 176–181.
13. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of mechanism of intumescence in fire retardant polymers. Part III: Effect of urea on ammonium polyphosphate-pentaerythritol system. *Polym. Degrad. Stab.* 1984. Vol. 7. P. 221–229.
14. 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.
15. Kalafat K., Taran N., Plavan V. et al. Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings for steel structures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. № 10 (106). P. 45–54.
16. Eremina T., Korolchenko D. Fire Protection of Building Constructions with the Use of Fire-Retardant Intumescent Compositions. *Buildings*. 2020. № 10. P. 185.
17. 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

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

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

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 АМИНОВ КАК ГАЗООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ОГНЕЗАЩИТНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ТИПА**

Цель. Исследование влияния структуры аминных газообразователей на процессы построения теплоизоляционного коксового слоя интумесцентной системы полифосфат аммония/пентаэритрит/амин и огнезащитную эффективность этой системы в условиях высоких температур.

Методика. В качестве модельной интумесцентной системы выбрана огнезащитная смесь полифосфат аммония/пентаэритрит/амин. В роли полимерной составляющей использовали дисперсию сополимера винилацетата с виниловым эфиром версатиковой кислоты. В исследовании использовано поэтапное изучение характеристик коксового слоя интумесцентной композиции, заключающееся в анализе характеристик образовавшегося кокса после выдержки образцов интумесцентной системы при определенной температуре от 100 до 800 °С, масса коксового остатка (*m*, %), структура и плотность образованного коксового слоя. Для идентификации продуктов термолитиза интумесцентных систем использован метод ИК-спектроскопии. Определение огнезащитной эффективности интумесцентных покрытий проводили в мини-печи в условиях стандартного пожара.

Результаты. Исследовано влияние структуры аминных газообразователей на образование коксового слоя интумесцентной системы полифосфат аммония/пентаэритрит/амин. Определены физико-химические параметры коксового слоя, образованного в процессе высокотемпературного вспучивания компонентов интумесцентной системы при варьировании амина: карбамид, меламин, дициандиамид, гуанидин, тиокарбамид, формилтиосемикарбазид, тиосемикарбазид, фенилтиокарбамид. В интервале температур 200–400 °С для систем с линейными аминами (карбамид, тиокарбамид, тиосемикарбазид), происходит быстрое образование теплоизолирующего слоя с интенсивным газовыделением (высокие коэффициенты вспучивания *K*) и такое же быстрое его разрушение с существенными потерями массы коксового остатка (Δm). Присутствие в интумесцентной системе меламина, дициандиамида и гуанидина обеспечивает постоянство коэффициента вспучивания при минимальных потерях массы. Методом ИК-спектроскопии изучены химические превращения интумесцентных систем при варьировании исследуемых аминов. Установлено, что линейные диамины не образуют с фосфатами стабильных пространственно разветвленных фосфамидных соединений как основы термостойкого теплоизолирующего каркаса. В то же время в ИК-спектрах коксовых остатков систем с меламином, дициандиамидом и гуанидином наблюдаются полосы поглощения связей Р-Н-С (1070-1050 см⁻¹) и Р-Н (980-950 см⁻¹) до температуры 600-700 °С. Огневые испытания доказано, что меламин, дициандиамид и гуанидин являются аминными

газообразователями, обеспечивающими максимальную защиту металла от воздействия огня и могут применяться для конструирования рецептур средств огнезащиты для стальных конструкций.

Научная новизна. Доказано, что амины в интумесцентной полифосфатной системе выполняют минимум две функции: газообразователя путем термодеструкции до негорючих газов и нуклеофильного соединения, которое путем аминолита электрофильных субстратов принимает участие в построении коксового слоя.

Практическая значимость. Установлены оптимальные аминные газообразователи для разработки рецептур интумесцентных покрытий с повышенными огнезащитными свойствами.

Ключевые слова: огнезащита; интумесцентная система; газообразователь; полифосфат аммония; меламин; пентаэритрит; амин.

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 AMINES AS BLOWING AGENTS OF FLAME RETARDANT INTUMESCENT TYPE COMPOSITIONS

Purpose. Study of influence of blowing agents amines structure on the construction processes of thermal insulating char layer of intumescent system ammonium polyphosphate/pentaerythritol/amine and fire protection efficiency of this system at high temperatures.

Methodology. A fire retardant mixture of ammonium polyphosphate/pentaerythritol/amine was chosen as a model intumescent system. Dispersion of vinyl acetate copolymer with vinyl ether of versatic acid was used as a polymeric component. A step-by-step study of the characteristics of the char layer of the intumescent composition was applied in the study, consisting in the analysis of the characteristics of the char formed after keeping the intumescent composition samples at a certain temperature between 100 and 800 °C, char residue mass (m, %), structure and density of the formed char layer. The method of infrared spectroscopy was used for identification of 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 the structure of amines blowing agents on the formation of char layer of intumescent system ammonium polyphosphate/pentaerythritol/amine was studied. Physico-chemical parameters of char layer formed during high temperature swelling of intumescent system components with varying amine: urea, melamine, dicyandiamide, guanidine, thiocarbamide, formylthiosemicarbazide, thiosemicarbazide, phenylethylcarbamide have been determined. In the temperature range 200–400 °C for systems with linear amines (urea, thiocarbamide, thiosemicarbazide), there is a rapid formation of insulating layer with intense outgassing (high intumescent coefficients K) and the same rapid its destruction with significant losses of char residue mass (Δm). The presence of melamine, dicyandiamide and guanidine in intumescent system provides constancy of intumescent coefficient at minimal mass loss. Chemical transformations of intumescent systems were studied by the method of infrared spectroscopy when the investigated amines were varied. It was found that linear diamines do not form stable spatially branched phosphamide compounds with phosphates as the basis of a thermostable heat-insulating frame. At the same time in IR spectra of char residue systems with melamine, dicyandiamide and guanidine the absorption bands of P-N-C bonds ($1070\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$) and P-N ($980\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) up to 600–700 °C are observed. Fire tests proved that melamine, dicyandiamide and guanidine are blowing agents providing maximum protection of metal against fire and can be used for composition of fire retardants for steel constructions.

Originality. It has been proved that amines in intumescent polyphosphate system perform at least two functions: blowing agents by means of thermal destruction to incombustible gases and nucleophilic compound that takes part in char layer formation by aminolysis of electrophilic substrates.

Practical value. The optimum amine blowing agents for developing formulations of intumescent coatings with enhanced flame retardant properties have been established.

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