

ХИМИЯ

Научная статья
УДК 536.2.022/541.11

**Исследование термических свойств смесей антипиренов
на основе полифосфата аммония, меламина и дипентаэритрита**

Тимур Аабдулович Борукаев¹, Лина Мартиновна Тохова², Эльдар Билялович Газаев³, Залина Ахмедовна Шорова⁴

^{1,2,3,4}Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
Автор, ответственный за переписку: Тимур Аабдулович Борукаев, boruk-chemacal@mail.ru

Аннотация. Исследовано термическое поведение полифосфата аммония, меламина, дипентаэритрита и смесей на их основе при различном соотношении компонентов. Обнаружена зависимость термических свойств смесей полифосфат аммония/меламин/дипентаэритрит от соотношения компонентов в системе. Установлено оптимальное соотношение компонентов в системе полифосфат аммония/меламин/дипентаэритрит, при котором деструктивные процессы начинают проявляться при более высоких значениях температуры.

Ключевые слова: полифосфат аммония, меламин, дипентаэритрит, смесь, термические свойства

Для цитирования: Борукаев Т.А., Тохова Л.М., Газаев Э.Б., Шорова З.А. Исследование термических свойств смесей антипиренов на основе полифосфата аммония, меламина и дипентаэритрита // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 1. С. 62–66.

CHEMISTRY

Original article

**Study of thermal properties of mixtures of fire retardants based
on ammonium polyphosphate, melamine and dipentaerythritol**

Timur A. Borukaev¹, Lina M. Tokhova², Eldar B. Gazaev³, Zalina A. Shorova⁴

^{1,2,3,4}Kabardino-Balkarian State University, Kabardino-Balkarian Republik, Nal'chik, Russia
Corresponding author: Timur A. Borukaev. boruk-chemical@mail.ru

Abstract. The thermal behavior of ammonium polyphosphate, melamine, dipentaerythritol and mixtures based on them was studied at different component ratios. The thermal properties of ammonium polyphosphate/melamine/dipentaerythritol mixtures were found to depend on the ratio of their components. An optimal ratio of ammonium polyphosphate/melamine/dipentaerythritol components was established, at which destructive processes begin to manifest themselves at higher temperatures.

Keywords: ammonium polyphosphate, melamine, dipentaerythritol, mixture, thermal properties

For citation: Borukaev T.A., Tokhova L.M., Gazaev E.B., Shorova Z.A. Study of the Thermal Properties of Flame Retardant Mixtures Based on Ammonium Polyphosphate, Melamine, and Dipentaerythritol // Proceedings Kabardino-Balkarian State University. 2026;16(1):62–66.

Обеспечение пожарной безопасности полимерных материалов является одной из наиболее актуальных задач современной промышленности, так как полимерные материалы находят широкое применение в строительстве, транспорте, электронике и т. д. [1, 2]. Высокая горючесть многих полимерных материалов требует использования эффективных антипиренов, способных замедлять или предотвращать распространение пламени [3]. В связи с растущими экологическими требованиями и опасениями,

связанными с токсичностью галогенсодержащих антипиренов, наблюдается активное использование безгалогенных добавок и различных систем, в том числе интумесцентных [4, 5]. Эффективность интумесцентных антипиренов связана с тем, что защитное действие основано на сочетании нескольких механизмов. В частности, при термическом воздействии они образуют на материале вспученный коксовый слой. Образовавшийся слой пенококса, в дальнейшем выступает барьером, который препятствует диффузии кислорода к поверхностному слою материала, а также замедляет процессы выделения горючих продуктов пиролиза и теплопередач [6].

Основными составляющими таких систем антипиренов часто выступают: полифосфат аммония (ПФА), который действует как источник кислоты (фосфорной кислоты после разложения) и катализатор дегидратации полимера, способствуя карбонизации [7, 8]; меламина, являющийся источником азота, который при разложении выделяет негорючие газы (NH_3 , N_2), снижает температуру пламени и способствует образованию стабильного коксового остатка [9, 10], пентаэритрит (ПЭР) – полиол, который выступает в роли источника углерода, необходимого для формирования качественного и прочного коксового слоя [11, 12]. Эффективность таких систем находится в прямой зависимости от соотношения их компонентов. В связи с этим определение оптимального соотношения компонентов в антипирирующих системах является весьма важной и необходимой задачей.

Настоящая работа посвящена изучению термических свойств антипиренов (ПФА, МА, дипентаэритрита (ди-ПЭР) и их смесей. Для определения оптимального соотношения данных соединений в системе при создании высокоэффективных безгалогенных огнезащитных систем.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были выбраны антипирены, которые широко используются в огнестойких полимерных материалах в качестве интумесцентных огнезащитных добавок. В частности, в качестве кислотного источника и дегидратирующего агента был использован полифосфат аммония (ПФА) производства ООО «НОВОХИМ» (ТУ: 20.13.42.130-033-67017122-2019) с молекулярной формулой $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, где $n \geq 1000$. ПФА имел следующие характеристики: размер частиц, мкм – до 40; pH фильтрата 10 % суспензии – 5,0–7,0; температура разложения, °С – ≥ 250 ; растворимость в воде при 20 °С, г/100мл – $\leq 0,8$; содержание P, % – 28–32.

В качестве газообразующего агента и источника азота использовали меламина (МА) производства ООО "НОВОХИМ" (ТУ: 20.13.62.190-036-67017122-2019). МА представлял собой порошок белого цвета, с содержанием влаги, % – $\leq 0,15$. Растворимость МА в воде при 20 °С, составляет 0,001 г/100 мл. Потеря веса при 350 °С (по ДСК) – 3 %; потеря веса 5 % при Т (по ДСК), °С – ≥ 360 °С. pH водной вытяжки 10 г/л – 5–6; размер частиц, мкм – ≤ 10 ; температура разложения, °С – ≥ 420 .

Углеродообразующим агентом (источник кокса) использовали ди-пентаэритрит (ди-ПЭР) $\text{O}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]_2$, производства EINECS № 204-104-9 (Китай), CAS № 115-77-5). Ди-ПЭР представлял собой белый порошок с размером частиц $d_{50} \leq 15$ мкм. Растворимость в воде – 0,22 г/100 мл. Температура плавления – 222 °С.

Все реагенты были использованы без дополнительной очистки.

В работе смеси ПФА/МА/ди-ПЭР готовили следующим образом. Необходимые количества ПФА, МА и ди-ПЭР (в соответствии с расчетными количествами массовых частей) были взвешены с точностью до 0,001 г. Затем взвешенные компоненты помещали в фарфоровую чашку и тщательно перетирали в течение 10 минут до получения максимально гомогенной порошкообразной смеси – ПФА/МА/ди-ПЭР.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-термическую гравиметрию (ДТГ) образцов проводили на приборе PerkinElmer TGA 400. Анализ проводили на воздухе, навески образцов составляли $1 \pm 0,1$ мг, материал тигля керамический, нагревание осуществляли от 20 до 800 °С, скорость нагревания 2,5 град/мин. Все измерения проводились в одинаковых условиях.

Результаты и их обсуждение

Для полного понимания процессов термического разложения антипиренов и их поведения в полимерной матрице, а также для прогнозирования эффективности огнезащитных композиций, широко применяется термогравиметрический анализ (ТГА). ТГА позволяет количественно оценить изменение массы образца в зависимости от температуры, определить температурные интервалы разложения, ско-

рость деструкции и количество остаточного коксового продукта [13, 14]. Изучение кривых ТГА антипиренов, а также систем на их основе позволяет оценить возможность проявления синергетических или антагонистических свойств, что критически важно для разработки оптимальных составов огнестойких материалов [15].

В работе изучено термическое поведение исходных компонентов – ПФА, МА и ди-ПЭР, а также их смесей различного состава. Результаты ТГА и ДТГ представлены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Составы систем ПФА/МА/ди-ПЭ

№ п/п	ПФА	МА	ди-ПЭР	Температура потери массы, °С				Макс. температура разложения, °С		
				2 %	5 %	10 %	50 %	1	2	3
1	1	0	0	290	334	378	658	340	368	662
2	0	1	0	266	285	300	341	331	–	–
3	0	0	1	252	297	318	373	373	–	–
4	1	2	1	233	257	272	422	281	343	–
5	1	2	2	218	251	267	413	280	401	–
6	1	2	3	234	257	272	406	284	399	–
7	1	1	1	234	254	267	421	271	319	379
8	1	1	2	239	258	273	400	286	387	>700
9	1	1	3	237	261	275	394	292	385	>700
10	2	1	1	236	257	274	393	284	385	–
11	2	1	2	227	250	268	439	272	332	375
12	2	1	3	219	250	270	421	282	378	–
13	2	3	1	121	230	270	471	118	131	317
14	2	3	2	234	258	273	452	276	396	710
15	2	3	3	235	257	271	426	279	399	–
16	3	1	1	233	256	290	400	–	–	–
17	3	1	2	226	253	270	479	264	356	596
18	3	1	3	236	257	272	400	–	–	–
19	3	2	1	236	253	279	496	257	355	586
20	3	2	2	232	256	272	428	–	–	–
21	3	2	3	228	250	267	447	291	–	–
22	3	3	1	234	254	280	448	275	392	658
23	3	3	2	235	258	273	452	276	374	677

Как показали исследования, ПФА проявляют термическую стабильность до 290 °С. Выше этой температуры ПФА начинает разлагаться. При этом термическое разложение ПФА происходит в несколько стадий. Так, активизация процессов разложения начинается выше 290 °С (2 %-ная потеря массы), а при температуре 334 °С происходит 5 %-ная потеря массы, а при 379 °С 10 %-ная потеря массы. Основные пики максимальной скорости разложения наблюдаются при 340 °С, 368 °С и наиболее интенсивный при 682 °С (–7,247 %/мин). Конечный коксовый остаток при 826 °С составляет 17 %. Эти наблюдения хорошо согласуются с данными, представленными Ненаховым и Пименовой [16], которые детально описывают многостадийный характер термического разложения ПФА.

В свою очередь, термическое разложение меламина происходит преимущественно через сублимацию и дальнейшую конденсацию продуктов. При этом МА обладает высокой термической стабильностью до ~330 °С. При повышении этой температуры МА начинает терять массу, и при 344 °С наблюдается потеря 5 % массы, а при температуре 359 °С потеря массы составляет 10 %. Основной пик максимальной скорости потери массы наблюдается при 360 °С (–35 %/мин). Практически разложение МА не сопровождается образованием коксового остатка. Так, при температуре 500 °С, коксовый остаток

после разложения МА составляет менее 1 %. Эти данные коррелируют с выводами, представленными в работе [17], где МА характеризуется как эффективное газообразующее соединение.

ТГА и ДТГ ди-ПЭР показывает термическую стабильность соединения до ~260 °С. Выше этой температуры ди-ПЭР начинает терять массу. В частности, 2 %-ная потеря массы наблюдается при температуре ~265 °С, а 5 % и 10 % потери массы наблюдаются при ~305 °С и ~327 °С соответственно. Исходя из термограммы ДТГ, разложение ди-ПЭР происходит в интервале температур 265–450 °С. При этом скорость разложения достигает максимума при температуре 377 °С (–16 %/мин). Практически полное разложение ди-ПЭР происходит в интервале 265–600 °С, т. е. остаток массы составляет менее 1 %. Сравнение температурных характеристик разложения пентаэритрита [18] и ди-ПЭР показывает, что последний проявляет более высокие термические свойства. Такое поведение ди-ПЭР очень важно, так как оно демонстрирует возможность приближения к температурным характеристикам (температуре разложения) ПФА.

Термический анализ смесей ПФА/МА/ди-ПЭР (см. таблицу 1) показал, что все смеси независимо от состава по значениям температур 2, 5 и 10 %-ной потери массы все составы уступают исходным компонентам. В частности, как показывают термограммы (например, до 400 °С), исходные антипирены ПФА, МА и ди-ПЭР обладают более высокой термической стабильностью (температура потери 2 % массы для ПФА составляет 290 °С, для меламина – 330 °С, для ди-ПЭР – 256 °С). При исследовании термических свойств смесей ПФА/МА/ди-ПЭР было установлено, что деструктивные процессы во всех составах, независимо от соотношения компонентов, начинаются в диапазоне 220–240 °С. Это заметно ниже, чем у исходных антипиренов. Причем термическое поведение смесей зависит от состава системы – ПФА/МА/ди-ПЭР. Так, среди приготовленных и исследованных систем ПФ/МА/ди-ПЭ (исследованы 17 составов) по значениям температуры 2 %-ной потери массы незначительно выделялись смеси: 1ПФА/1МА/2ди-ПЭР ($T_{2\%}=239$ °С), 1ПФА/1МА/3ди-ПЭР ($T_{2\%}=237$ °С) (цифры означают массовые части). Остальные составы – ПФА/МА/ди-ПЭР, в зависимости от соотношения компонентов, незначительно уступали по термостойкости вышеуказанным составам. В частности, смеси 2ПФА/1МА/1ди-ПЭР, 3ПФА/2МА/1ди-ПЭР, 3ПФА/1МА/3ди-ПЭР имели значение $T_{2\%}=235$ °С, а остальные системы 2 % потери массы наблюдали еще при менее низких значениях температуры. Такие низкие значения температур 2 %-ной потери массы смесей ПФА/МА/ди-ПЭР, в отличие от исходных соединений, связаны с взаимным влиянием компонентов в системе. Можно предположить, что ПФА как источник фосфорной кислоты способен инициировать процесс дегидратации ди-ПЭР при менее низких температурах, чем это происходит в отсутствие ПФА. Такая ранняя дегидратация ди-ПЭР может привести к ускоренному формированию углеродистых образований, которые в конечном итоге будут способствовать изменению огнестойкости материала.

Следует отметить, что состав системы ПФА/МА/ди-ПЭР влияет и на коксовый остаток смеси. Так, фактический остаток коксовых смесей при температуре 834 °С, составлял 15 % и выше. Причем остаток смесей сопоставим с остатком чистого ПФА (16 %), несмотря на наличие в составе смесей меламина и ди-ПЭР, которые при данных температурах разлагаются практически полностью, коксовый остаток смесей ПФА/МА/ди-ПЭР сопоставим с остатком чистого ПФА (16 %). Однако некоторое увеличение количества ди-ПЭР в смесях приводит к незначительному снижению коксового остатка, что показывает превалирование процессов газовой выделенной и деструкции над карбонизацией.

Таким образом, ТГА и ДТГ антипирирующих систем ПФА/МА/ди-ПЭР показал существенные различия в термической стабильности и способности к образованию коксового остатка между различными композициями. При этом данные смеси ПФА/МА/ди-ПЭР ниже, чем у исходных компонентов. Такое поведение смесей обусловлено взаимным влиянием составляющих системы друг на друга при повышенных температурах. Определено оптимальное соотношение компонентов в системе ПФА/МА/ди-ПЭР (2:3:2 соответственно), которое характеризуется более высокими значениями термических свойств и обладает максимальным коксовым остатком.

Библиография

1. Иванов П.П. Петров С.С. Современные полимерные материалы и их применение. М.: Химия, 2020. 256 с.
2. Smith J., Lee A. Polymer Applications in Modern Industries. New York: Springer, 2019. 300 p.

3. Сергеев В.А., Васильев Н.Н. Полимерные композиты с повышенной огнестойкостью. СПб.: Профессия, 2018. 180 с.
4. Weil E.D. Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications. Boca Raton: CRC Press, 2008. 450 p.
5. Levchik S.V., Weil E.D. A Review of Phosphorus-Based Flame Retardants for Plastics // *Polymers for Advanced Technologies*. 2009. V. 20, N 5. P. 501–510.
6. Horn R.W. Ammonium Polyphosphate Flame Retardants // *Fire and Materials*. 1994. V. 18, N 3. P. 193–200.
7. Zhang L., Wu K. Preparation and Flame Retardancy of Ammonium Polyphosphate // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. V. 132, N 40. P. 42689.
8. Hu Y., Wilkie C.A. Phosphorus-Based Flame Retardants // *Handbook of Fire Retardant Coatings and Foams*. 2011. P. 65–115.
9. Wang Z., Yuan Z., Wu K. Ammonium Polyphosphate as a Flame Retardant for Polypropylene: Synergistic Effects of Nanoclays // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. V. 131, N 9. P. 40123.
10. Scharfel B. Flame Retardancy of Polymeric Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 500 p.
11. Gan S.Y., Li L.S. Novel Intumescent Flame Retardants Based on Pentaerythritol Derivatives // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V. 20, N 15. P. 3135–3142.
12. Li L.S., Gan S.Y. Intumescent Flame Retardant System for Polyolefin's // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96, N 6. P. 1070–1078.
13. Vyazovkin V. Thermal Analysis of Polymers. New York: CRC Press, 2016. 350 p.
14. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. Dordrecht: Springer, 2001. 300 p.
15. Song L., Hu Y. Synergistic Flame Retardancy of Polymeric Materials // *Polymer Science*. 2017. V. 59, N 3. P. 250–265.
16. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // *Пожаровзрывоопасность*. 2010. Т. 19, № 8. С. 11–58.
17. Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Кочкаров Ж.А. Горючесть и физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена низкого давления и нековалентной добавки (меламин-циануровая кислота) // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2025. № 7. С. 2–9.
18. Labuschagne Fr. Metal catalysed intumescence of polyhydroxyl compounds. Doctoral Thesis. Pretoria: University of Pretoria, 2004. 22 p.