

Научная статья

УДК 661.174+66.022.387

doi: 10.34987/2712-9233.2025.83.24.001

## Изучение механизма ингибирования горения полиолефинов неорганическими азот-фосфорсодержащими композициями

<sup>1</sup>Ольга Владимировна Рева

<sup>1</sup>Денис Викторович Криваль

<sup>1</sup>Валентина Владимировна Богданова

<sup>1</sup>Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь, Минск

**Автор, ответственный за переписку: Денис Викторович Криваль [den.kryval@mail.ru](mailto:den.kryval@mail.ru)**

**Аннотация.** В ходе исследования установлено, что эффективная огнезащита полиолефиновых полимеров с использованием неорганических композиций достигается за счёт синергетического действия двух ключевых механизмов. Первый заключается в выделении азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу, где они подавляют радикальные процессы горения, снижая воспламеняемость и скорость распространения пламени. Вторым механизмом связан с образованием термостойкого каркаса в конденсированной фазе, который препятствует теплопередаче и диффузии кислорода. Такое комбинированное воздействие обеспечивает комплексную защиту материала на всех стадиях горения, значительно повышая его огнестойкость и безопасность при эксплуатации в условиях повышенной пожарной опасности.

**Ключевые слова:** огнезащитные составы, аммонийные металлофосфаты, механизм термодеструкции, минеральный каркас.

**Для цитирования:** Рева О.В., Криваль Д.В., Богданова В.В. Изучение механизма ингибирования горения полиолефинов неорганическими азот-фосфорсодержащими композициями // Актуальные проблемы безопасности в техносфере 2025. № 3 (19) С. 6-12 URL:[https://doi.org/ 10.34987/2712-9233.2025.83.24.001](https://doi.org/10.34987/2712-9233.2025.83.24.001)

## Study of the combustion inhibition mechanism of polyolefins by inorganic nitrogen-phosphorus-containing compositions

<sup>1</sup>Olga V. Reva

<sup>1</sup>Denis V. Kryval

<sup>1</sup>Valentina V. Bogdanova

<sup>1</sup>University of Civil Defense Ministry of Emergency Situations the Belarus Republic, Minsk

**Corresponding author: Denis V. Kryval [den.kryval@mail.ru](mailto:den.kryval@mail.ru)**

**Abstract.** The study has established that effective fire protection of polyolefin polymers using inorganic compositions is achieved through the synergistic action of two key mechanisms. The first involves the release of nitrogen- and phosphorus-containing compounds into the gas phase, where they suppress radical combustion processes, reducing flammability and flame spread rate. The second mechanism is associated with the formation of a thermally stable char structure in the condensed phase, which inhibits heat transfer and oxygen diffusion.

This combined effect provides comprehensive material protection at all stages of combustion, significantly enhancing its fire resistance and safety during use under conditions of increased fire hazard.

**Keywords:** fire-retardant compounds, ammonium metal phosphates, thermal destruction mechanism, mineral framework.

**For citation:** Reva O.V., Kryval D.V., Bogdanova V.V. Study of the mechanism of inhibition of combustion of polyolefins by inorganic nitrogen-phosphorus-containing compositions // Actual problems of safety in the technosphere 2025. No. 3 (19) P. 6-12 URL:<https://doi.org/10.34987/2712-9233.2025.83.24.001>

Одним из наиболее распространенных и эффективных методов снижения горючести полимеров является внесение замедлителей горения в их расплав [1]. Для огнезащиты изделий из пластмасс обычно используются композиции синергического действия из нескольких антипиренов разного типа [2-4].

Согласно имеющимся в литературе данным, фосфорсодержащие замедлители горения способны к прекращению горения как в газовой, так и в конденсированной фазах [5-7]. Механизм их действия может включать как образование тяжелых паров термостабильных соединений, которые изолируют поверхность горящего полимера, так и формирование коксового слоя. Вместе с тем, на данном этапе невозможно выделить стадии, доминирующие в процессе погасания, что затрудняет целенаправленное увеличение эффективности известных и создание новых замедлителей горения для синтетических полимеров. Соединения азота проявляют огнегасящий эффект за счет выделения при термоллизе полимерного композиционного материала азота и аммиака, разбавляющих газообразные продукты горения [7, 8]. Однако количество выделяемого негорючего газа, необходимое для подавления горения полимерного материала разбавлением газовой фазы, не установлено.

В ряде источников [9] считается, что для придания огнезащитных свойств полимерным материалам антипирены должны эндотермически разлагаться с образованием  $H_2O$  или  $CO_2$  при температуре, которая выше температуры переработки полимеров, но близка к температуре их деструкции. Однако имеется множество сведений, не подтверждающих данное положение. До настоящего времени нет ясности относительно общности или различия в характере процессов, обуславливающих эффект потухания в случае применения азот-фосфорсодержащих замедлителей горения не только в полимерах различных классов, но и внутри одного класса. Такая ситуация объясняется отсутствием экспериментальных данных, позволяющих выделить доминирующие процессы, определяющие теплообмен между пламенной зоной и подвергающимися пиролизу в конденсированной фазе горючими материалами в присутствии различных синергетических смесей [10].

В работе [8] отмечается, что антипирен при нагревании должен начать разлагаться раньше полимера примерно на  $30-60^\circ$ , и скорость его разложения должна быть согласующейся со скоростью деструкции полимера. При несогласованном разложении антипирена и полимера, существенного снижения горючести композита не наблюдается даже при очень большом содержании замедлителя горения.

В связи с вышеизложенным, особую актуальность приобретают исследования качественного и количественного состава продуктов термических превращений замедлителей горения. С целью определения оптимального химического состава антипиренов для полиолефинов нами были исследованы композиции замедлителей горения, состоящие из смесей меламина, пентаэритрита и нестехиометрических аммонийных металлофосфатов различного состава и способа синтеза. Композиции ОЗС-1 и ОЗС-2 содержат значительное количество связанного неорганического аммония, но температура плавления ОЗС-1  $\sim 120^\circ C$ , а ОЗС-2  $\sim 180^\circ C$ ; тогда как композиция ОЗС-3 не содержит аммонийного компонента и имеет температуру плавления  $\sim 220^\circ C$ ; при этом содержание меламина и пентаэритрита, ответственных за выделение оксидов азота, аммиака и углекислого газа при термоллизе во всех составах одинаковы. Эти огнезащитные составы вносили в расплавы полиэтилена, сэвилена и их смесей методом экструзии в расплав в количестве 15-30 масс. %.

При проведении огневых испытаний после приложения пламени к образцам полимеров, модифицированных первой и второй композициями в количестве не менее 20 масс. %, пламенного горения и каплепадения не наблюдалось (рис. 1).

В то же время, после приложения пламени к образцам полимеров, модифицированных композицией ОЗС-3 в любых количествах, наблюдалось медленное пламенное горение, которое

усиливалось после 20-30 с, на 50-й секунде начиналось каплепадение (рис. 1), следовательно композиция ОЗС-3 обладает недостаточными огнезащитными свойствами.

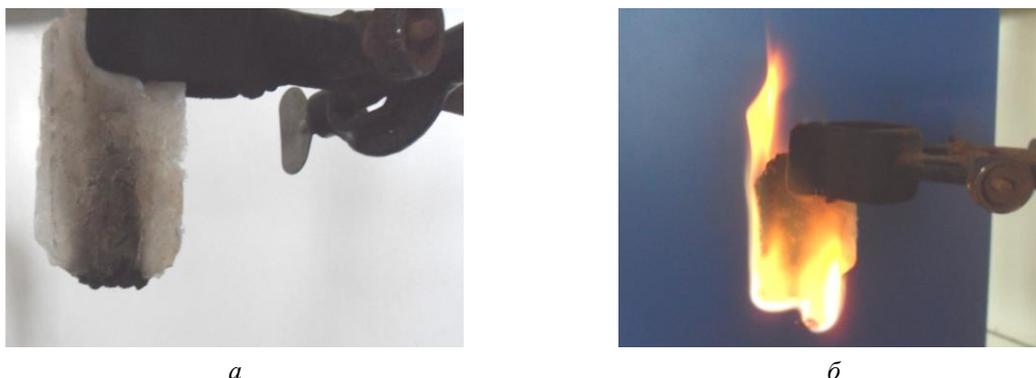


Рис. 1 Испытания полимеров, модифицированных: а – ОЗС-1 и ОЗС-2, б – ОЗС-3

Исследование закономерностей термоллиза, структурных превращений огнезащитных композиций и массового содержания азота и фосфора в остатке показало, что их разложение происходит по различным механизмам и в разных интервалах температур (рис. 2, 3).

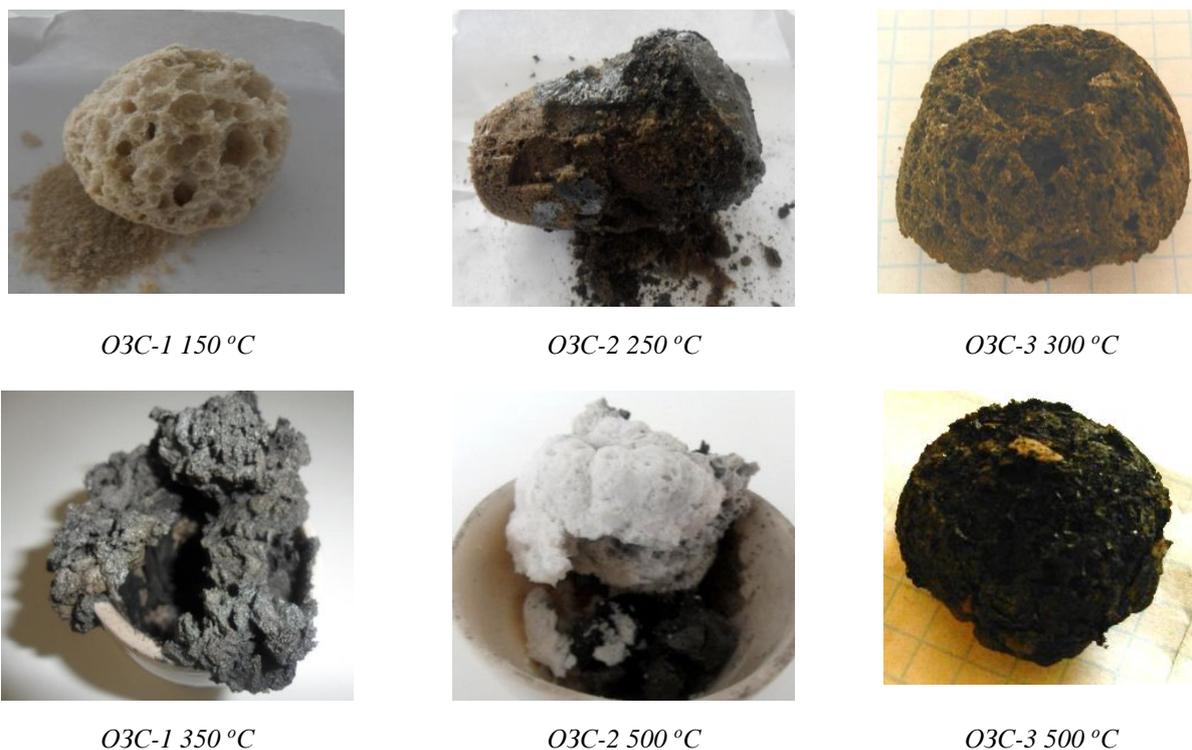


Рис. 2 Огнезащитные композиции после прокаливания при различных температурах

Так, активное выделение газов из композиции ОЗС-1 начинается уже при 130 °С, происходит необратимое вспучивание, образец становится пористым. При 350 °С выделение газов из ОЗС-1 практически завершено и происходит карбонизация твердого остатка с рассыпанием в пепловые хлопья. Композиция ОЗС-2 начинает в заметных количествах выделять газовую фракцию при 250 °С, причем после завершения выхода газов при ~450 °С остаток в виде пены переформируется в твердый минеральный каркас (рис. 2). Композиция ОЗС-3 начинает выделять газовую фракцию только при 300 °С и формирует плотную пемзовую структуру с незначительной потерей массы. Карбонизация твердой пены начинается при температуре 500 °С практически без изменения объема.

Эти данные находятся в соответствии с результатами исследований зависимости количеств выделившегося из ОЗС азота (рис. 3а) и фосфора (рис. 3б) от температуры прокаливания.

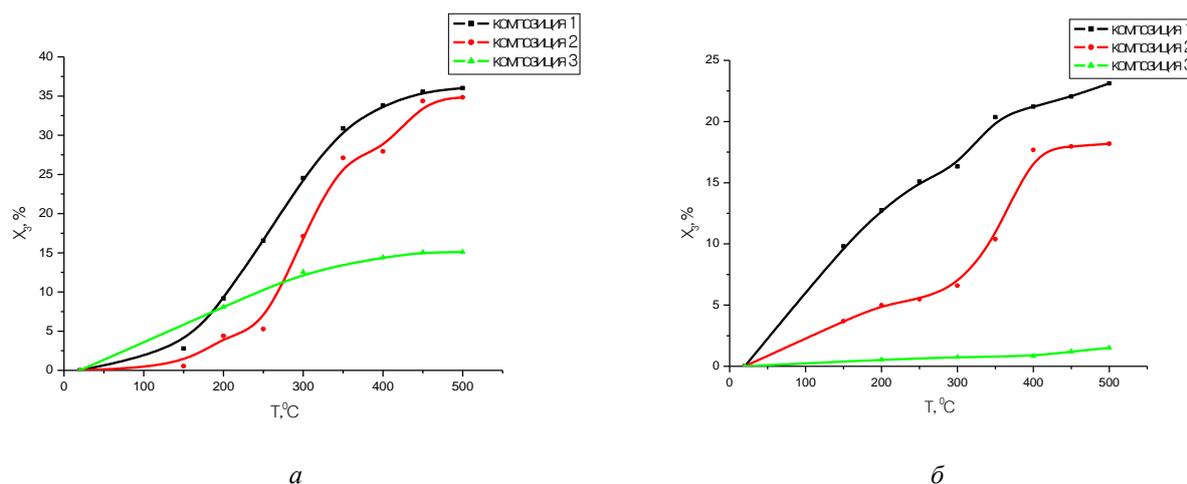


Рис. 3 – Зависимость количеств выделившихся: а – азота, б – фосфора от температуры прогрева огнезащитных композиций

Найдено, что механизмы термических преобразований соединений азота и фосфора в изученных композициях имеют существенные различия: композиция ОЗС-1 начинает деструктурироваться при более низких температурах, чем композиция ОЗС-2 (причем обе ниже своих температур плавления), однако к окончанию процесса термодеструкции суммарные массовые потери азота обеими композициями имеют близкие значения и составляют 34-36 % от исходного содержания элемента. В области температур 450-500 °С для обеих огнезащитных композиций наблюдается выход кривых  $\Delta X(T)$  на плато, что является следствием того, что весь сохранившийся в твердой пене или карбонизированном остатке азот находится в прочно связанном состоянии в виде нелетучих соединений. Массовые потери азота композицией ОЗС-3 составляют не более 15 %, что связано не только с ее большей тугоплавкостью, но и поступлением соединений азота в газовую фазу только в результате деструкции меламин, содержание которого в композиции 10 масс. %.

Композиция ОЗС-1 при нагреве выделяет существенно большее количество летучих соединений фосфора, чем композиция ОЗС-2, и зависимость  $\Delta X(T)$  практически линейна. Для антипирена ОЗС-2 наблюдается не только выход кривой на плато при 400 °С, вызванный, очевидно, формированием достаточно химически прочного минерального скелета, в котором соединения фосфора находятся в нелетучем состоянии, но и весьма отчетливый минимум при 300 °С, который, возможно, вызван протеканием в конденсированной фазе какого-то эндотермического процесса (например, плавления полимеризованной кристаллической фазы), в результате чего несмотря на повышение температуры деструкции выход летучих соединений фосфора в газовую фазу замедляется. Выделение соединений фосфора композицией ОЗС-3 при нагреве происходит равномерно, однако выход летучих соединений крайне мал, что согласуется с химическим составом композиции: высокоплавкие комплексные соединения фосфора находятся в связанном состоянии.

Таким образом найдено, что если механизм термодеструкции азотсодержащих соединений в композициях ОЗС-1 и ОЗС-2 достаточно схож, то разложение соединений фосфора и, вероятно, продукты этого процесса для ОЗС-1 и ОЗС-2 достаточно различны. Механизм деструкции композиции ОЗС-3 принципиально отличается выделением очень малого количества летучих соединений как азота, так и фосфора. Это объясняет ее неэффективность для огнезащиты полиолефинов, для которых очень важно ингибирование горения в газовой фазе. Весьма важным является тот факт, что температура плавления композиции ОЗС-2 значительно выше таковой для полиолефинов, однако несмотря на это наблюдается несомненный огнезащитный эффект.

Детальное изучение механизма процесса термоокислительной деструкции исходных и модифицированных изучаемыми композициями полимеров позволило выявить следующие закономерности. При модификации полиэтилена и сэвилена композицией ОЗС-1 наблюдается усложнение формы эндотермических пиков, как соответствующих плавлению – 108,5 и 187,6 °С (рис.

4), так и иллюстрирующих термодеструкцию полимеров на летучие мономеры. Появляются новые максимумы в области больших температур, до 393-408 °С.

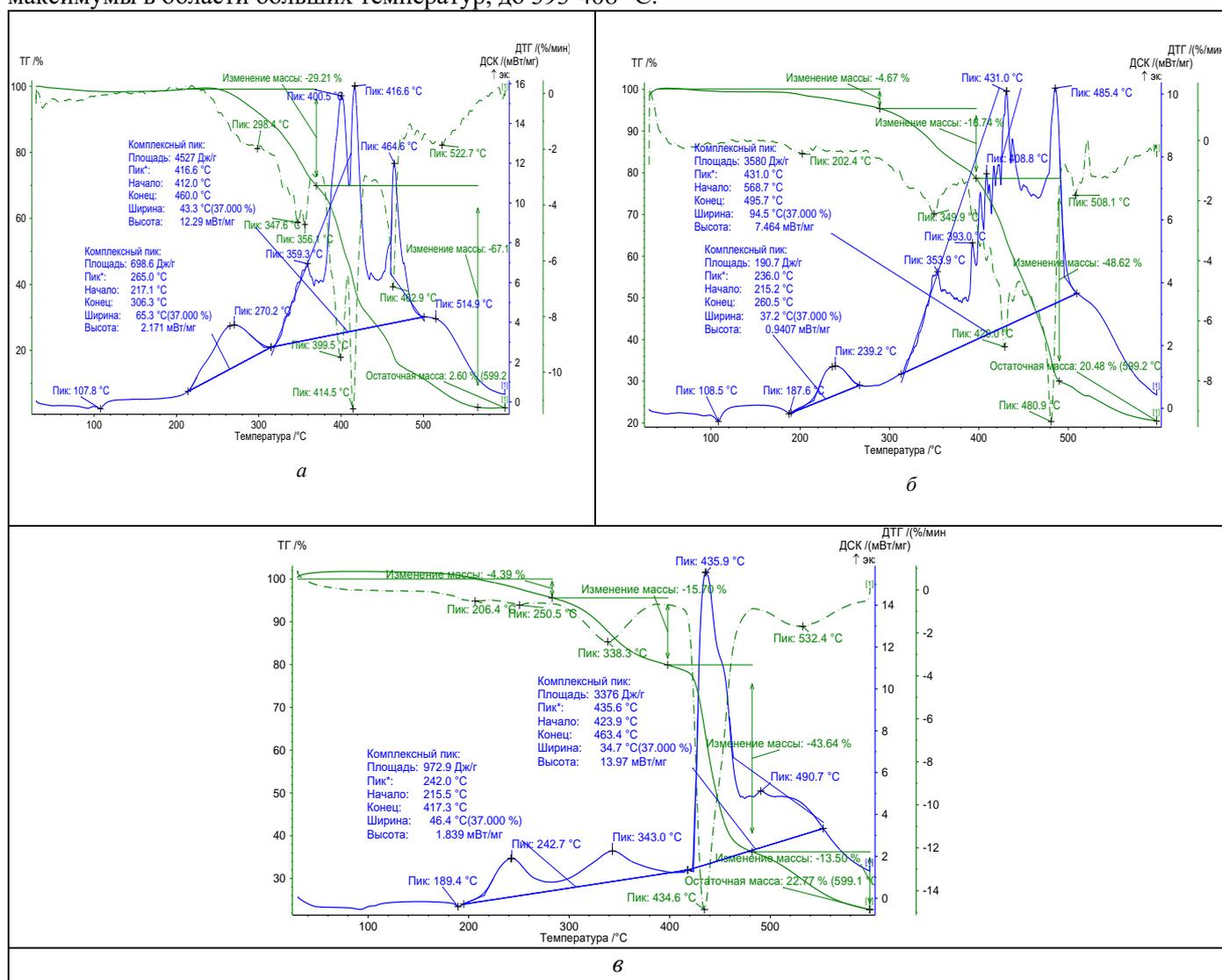


Рис. 4 – Термогравиметрические кривые: а – для исходного полиолефинового материала, б – модифицированного композицией 1, в – модифицированного композицией 3

Пламенное горение огнезащищенных полиолефинов характеризуется двумя четко выраженными пиками, существенно смещенными в область более высоких температур: 431 и 485 °С по сравнению с 416, и 464,6 °С для исходных полиолефинов. Особенно важно, что количество выделенного при этом тепла на единицу массы снижается до 6-10 мВт/мг, т.е. практически вдвое. Масса карбонизированного остатка составляет в 10 раз больше, чем в случае исходного полимера – 20,48 %. При модификации полиэтилена и севилена композицией ОЗС-2 термодеструкция модифицированного полимера описывается тремя пиками при 253,2, 296,4 и 347,3 °С – ее усложнение может быть свидетельством изменения относительного количества или химического состава выделяемых в газовую фазу мономеров. Комплексный пик пламенного горения с тремя максимумами также существенно смещен в более высокотемпературную область 428-478 °С, количество выделенного при горении тепла на единицу массы составляет всего 6-8 мВт/мг, масса карбонизированного остатка – 30,05 % от исходной массы.

Для полиолефинов, модифицированных композицией ОЗС-3 расплавление начинается при значительно более высокой температуре – 189,4°С; при температурах 242,7 и 343,0 °С присутствуют пики термодеструкции полиэтилена и севилена с потерей массы до 15,7 %, что существенно ниже, чем для исходных полимеров. Однако комплексный пик, соответствующий пламенному горению с интенсивным максимумом при 435,9 °С и небольшим – при 490 °С, сопровождающимся потерей массы до 43,64 и 13,5 % соответственно, находится в области более высоких температур, чем пик пламенного горения исходных полимеров. Тем не менее, полимер по результатам огневых испытаний хотя и

медленно, но сгорает полностью, остаточная коксовая масса – 22,7 %, по всей видимости, представляет собой не разложившийся рыхлый минеральный остаток композиции АН-3.

Таким образом, малый выход азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу и очень большое несоответствие температур плавления и разложения огнезащитной композиции и полиолефиновой матрицы, несмотря на сдвиг пламенного горения материала в более высокотемпературную область, является причиной неудовлетворительной огнестойкости композиционного материала.

### **Заключение**

В результате проведенного исследования установлено, что неорганические огнезащитные композиции на основе нестехиометрических аморфных аммонийных металлофосфатов, активно выделяющие азот- и фосфорсодержащие ингибиторы горения в газовую фазу и способные к структурообразованию в конденсированной фазе с формированием минерального скелета, эффективны для огнезащиты полиолефиновых полимеров в интервале температурных превращений до 600 °С даже в случае существенного несовпадения температур плавления огнезащитного состава и полимера. У полиолефинов, модифицированных данными композициями, происходит существенное изменение механизма термодеструкции со смещением пламенного горения в более высокотемпературную область и резким снижением количества возвращенного тепла, вследствие чего остаточная коксовая масса огнезащищенного полимера после сгорания в 10-15 раз больше, чем стандартных полиолефинов.

При несоблюдении данных условий (композиция ОЗС-3), огнезащитный эффект по отношению к полиолефинам не обеспечивается даже при 30 масс. % замедлителя горения в полимерной матрице.

### **Список источников**

1. Горение полимеров и материалы, понижающие их горючесть. Официальный сайт ОДО «Поликонта» [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.polikonta.com/index.php?mod=look\\_items\\_more&id\\_item=175&id\\_cat\\_prec=36&cat\\_part=1](http://www.polikonta.com/index.php?mod=look_items_more&id_item=175&id_cat_prec=36&cat_part=1).
2. Пути уменьшения дымообразования и выделения токсичных газов при горении полимерных материалов / А.И. Дядченко, В.В. Копылов, В.С. Воротилова и др. // Пласт. массы. 1980. № 10. С. 49-52.
3. Высокотемпературное разложение полимерных материалов / С.М. Решетников // Труды КАИ. – Казань, 1975. Вып. 184. С. 18-24.
4. T Richard Hull, Baljinder K Kandola Fire Retardancy of Polymers. New Strategies and Mechanisms. - The Royal Society of Chemistry. – 2009. – 433 p.
5. Особенности горения полимерных композиционных материалов. / Н.А. Халтуринский, В.М. Лалаян, А.А. Берлин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 560-566.
6. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Под редакцией А.Н. Праведникова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
7. Flame retardant mechanisms / М.М. Hirschler // Develop. Polym. Stab. 1982. V.5. P. 107-152.
8. Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков Горение полимерных материалов. – М: Наука, 1981 – 280 с.
9. Безгалогеновые антипирены для оболочек проводов и кабелей / Вэй М. [и др.] // Полимерные материалы. 2012. № 10. С. 38-41; № 11. С. 41-50.
10. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах/ В.В. Богданова // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – Минск, 2003 – С. 344-375.

### **Информация об авторах**

О.В. Рева - кандидат химических наук, доцент  
Д.В. Криваль - магистр технических наук, старший преподаватель  
В.В. Богданова – доктор химических наук, профессор

### **Information about the authors**

O.V. Reva - PhD in Chemical Sciences, docent  
D.V. Kryval - Master of Technical Sciences, Senior Lecturer  
V.V. Bogdanova - Doctor of Chemical Sciences, Professor

Статья поступила в редакция 28.05.2025, одобрена после рецензирования 01.07.2025, принята к публикации 25.09.2025.

The article was submitted 28.05.2025, approved after reviewing 01.07.2025, accepted for publication 25.09.2025.