

УДК 691.175.5/8

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 31.25

EDN VGSHGW

DOI 10.62980/2076-0655-2026-9-23

Научная специальность ВАК: 2.6.17 Материаловедение (технические науки)

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ГОРЮЧЕСТЬ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ

Золотарев М.Е.¹, Нагановский Ю.К.², Стенечкина К.С.¹, Тоиров С.Х.³, Евтушенко Ю.М.³, Ушков В.А.¹

¹ ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»

² ФГБУ «Всероссийский ордена «Знак почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России»

³ ФГБУ науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, РАН

АННОТАЦИЯ

Введение. Повышенная горючесть полимерных теплоизоляционных материалов (пенопластов) существенно сдерживает их более широкое применение в строительной индустрии. Для снижения горючести указанных материалов используют антипирены на основе различных фосфор- и азотсодержащих соединений. Особый интерес для снижения горючести пенополиизоциануратов (ПИР) представляет смесь меламина и полифосфата аммония (ПФА). Целью настоящего исследования являлось установление влияния содержания и соотношения меламина и ПФА на горючесть и основные закономерности термической и термоокислительной деструкции ПИР. **Задачи исследования.** Получение ПИР с различным содержанием и соотношением меламина и ПФА, определение термостойкости и горючести фосфорсодержащих пенопластов, анализ полученных результатов оценки горючести, термической и термоокислительной деструкции фосфорсодержащих ПИР.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использовали ПИР с различным содержанием и соотношением меламина и ПФА. Термостойкость фосфорсодержащих ПИР изучали с помощью мультимодального термоаналитического комплекса DuPont – 9900 и термовесов TGA-951. Горючесть пенопластов определяли методом кислородного индекса по ГОСТ 21793-76.

Результаты исследования. Показано, что образование коксового остатка при пиролизе фосфорсодержащих ПИР зависит от содержания исследованных антипиренов и соотношения меламина и ПФА. При термической деструкции ПИР при соотношении меламина и ПФА, равном 62:38, слой кокса превышает в 1,27 – 1,63 раза выход кокса при соотношении указанных соединений, равном 50:50. Выявлено, что наблюдаемый эффект является основным фактором, определяющим более высокую эффективность пламягасящего действия смесей меламина и ПФА при их соотношении 62:38.

Выводы. Установлено, что умеренно горючие пенополиизоцианураты (кислородный индекс превышает 27%) могут быть получены при концентрации исследованных фосфоразотсодержащих антипиренов, более 8-15 мас. % в зависимости от соотношения меламина и полифосфата аммония. При этом наблюдается линейная зависимость кислородного индекса (КИ) пенопластов от величины коксового остатка при термической деструкции фосфорсодержащих ПИР. Механизм снижения горючести разработанных фосфорсодержащих пенополиизоциануратов основан на усилении карбонизации полимерной матрицы и вспениванием коксового слоя за счет разложения меламина.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кислородный индекс, коксовый остаток, меламин, пенополиизоцианурат, полифосфат аммония, термическая и термоокислительная деструкция, фосфорсодержащий антипирен

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Золотарев М.Е., Нагановский Ю.К., Стенечкина К.С., Тоиров С.Х., Евтушенко Ю.М., Ушков В.А. Термостойкость и горючесть фосфорсодержащих пенополиизоциануратов // Техника и технология силикатов. – 2026. – Т. 33, № 1 – С. 9-23. <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2026-9-23>, EDN: VGSHGW

Работа выполнена в НИУ МГСУ в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект 3.1 «Научный прорыв в строительной отрасли – новые технологии, новые материалы, новые методы».

Поступила в редакцию: 25.01.2026 г

Одобрена к публикации: 25.02.2026 г.

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

PM MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

EDN VGSHGW

DOI 10.62980/2076-0655-2026-9-23

THERMAL STABILITY AND FLAMMABILITY OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYISOCYANURATE FOAMS

Zolotarev M.E.¹, Naganovskiy Yu.K.², Stenechkina K.S.¹, Toirov S.Kh.³, Evtushenko Yu.M.³, Ushkov V.A.¹

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering

² The Federal State Budgetary Institution "The Research Institute of Fire Protection of All-Russian Order "Badge of Honor" of the EMERCOM of Russia"

³ N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The high flammability of polymeric thermal insulation materials (foams) significantly limits their wider application in the construction industry. To reduce the flammability of these materials, flame retardants based on various phosphorus- and nitrogen-containing compounds are used. Of particular interest for reducing the flammability of polyisocyanurate foams (PIR) is a mixture of melamine and ammonium polyphosphate (APP). The aim of this study was to determine the effect of the content and ratio of melamine and APP on the flammability and main patterns of thermal and thermo-oxidative degradation of PIR.

Research objectives. Production of PIR with varying content and ratio of melamine and APP; determination of thermal stability and flammability of phosphorus-containing foams; analysis of the obtained results on flammability assessment, thermal and thermo-oxidative degradation of phosphorus-containing PIR.

Materials and methods. PIR with varying content and ratio of melamine and APP were used as research objects. The thermal stability of phosphorus-containing PIR was studied using a DuPont-9900 multimodal thermoanalytical complex and TGA-951 thermobalance. The flammability of foams was determined by the limiting oxygen index method according to GOST 21793-76.

Results. It was shown that the formation of char residue during pyrolysis of phosphorus-containing PIR depends on the content of the studied flame retardants and the ratio of melamine to APP. During thermal degradation of PIR at a melamine:APP ratio of 62:38, the char yield exceeds by 1.27–1.63 times the char output at a ratio of these compounds equal to 50:50. It was revealed that the observed effect is the main factor determining the higher flame-retardant efficiency of melamine-APP mixtures at a ratio of 62:38.

Conclusions. It was established that moderately flammable polyisocyanurate foams (oxygen index exceeding 27%) can be obtained at a concentration of the studied phosphorus-nitrogen flame retardants above 8–15 wt.%, depending on the melamine:APP ratio. A linear dependence of the oxygen index (OI) of foams on the char residue value during thermal degradation of phosphorus-containing PIR was observed. The mechanism of flammability reduction in the developed phosphorus-containing polyisocyanurates is based on enhanced carbonization of the polymer matrix and foaming of the char layer due to melamine decomposition.

KEY WORDS: oxygen index, char residue, melamine, polyisocyanurate foam, ammonium polyphosphate, thermal and thermo-oxidative degradation, phosphorus-containing flame retardant

FOR CITATION: Zolotarev M.E., Naganovskiy Yu.K., Stenechkina K.S., Toirov S.Kh., Evtushenko Yu.M., Ushkov V.A. Thermal stability and flammability of phosphorus-containing polyisocyanurate foams // Engineering and Technology of Silicates. – 2026. – Vol. 33, No1 – P. 9-23. <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2026-9-23>, EDN: VGSHGW

The work was carried out at NIU MSCU within the framework of the University Development Program "PRIORITY 2030". Project 3.1 "Scientific breakthrough in the construction industry - new technologies, new materials, new methods"

Received by the editors: January 25, 2026

Approved for publication: February 25, 2026

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетным направлением в современном строительстве является повышение энергосбережения за счет применения более эффективных теплоизоляционных материалов [1-3]. При этом нормативы по тепловой защите зданий и сооружений, тепловой изоляции оборудования и трубопроводов регламентируются СП 50.13310.2012¹ и СП 61.13310.2012². В качестве эффективных теплоизоляционных материалов в строительной индустрии широко используют пенопласты на основе реакционноспособных олигомеров (пенополиуретаны (ППУ), пенополиизоцианураты (ПИР), пенофенопласты, карбамидные и эпоксидные пенопласты), обладающие высокими эксплуатационными показателями [4-8]. Среди пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров особое положение занимают заливочные пенополиизоцианураты, имеющие высокие технологические и физико-механические характеристиками [4,6,9,10]. Термостойкость заливочных ПИР детально рассмотрена в работе [11]. Однако указанные пенопласты за исключением резольных пенофенопластов обладают существенным недостатком – они относятся к группе горючих материалов, а их кислородный индекс (КИ) не превышает 23,2% [12]. Согласно данным работы [13] КИ умеренно- и слабогорючих полимерных материалов, в том числе пенопластов, должен превышать соответственно 27 и 31%. Поэтому весьма актуальным являются снижение горючести пенополиизоциануратов.

Для снижения горючести полимерных материалов широко используют антипирены различной химической природы. При этом большое внимание уделяется применению антипиренов, состоящих из нескольких компонентов, проявляющих синергический эффект. Классическим примером таких антипиренов является смесь Sb_2O_3 с хлорированными или бромированными органическими соединениями [14]. Однако указанные антипирены существенно повышают токсичность продуктов пиролиза и горения огнезащитенных полимерных материалов [15].

В настоящее время большое внимание уделяется разработке безгалогенных интумесцентных антипиренов, отличающихся более благоприятным экологическим профилем и эффективным механизмом ингибирования процесса горения полимерных материалов как в газовой, так и конденсированной фазах. В качестве таких антипиренов применяют различные фосфор- и борсодержащие соединения [16,17]. Так, например, получения умеренно горючих жестких заливочных ППУ с КИ, превышающим 27% Содержание фосполиола в полиэфирной составляющей при производстве заливочных ППУ пониженной горючести, достигает 70%, что снижает эксплуатационные характеристики теплоизоляционных изделий на их основе [18,19].

Для снижения горючести полимерных материалов широко применяют смесь фосфор- и азотсодержащих соединений, обладающих синергическим эффектом [22-25] и, следовательно, более высокой эффективностью пламягасящего действия. При использовании указанных смесей возрастает коксообразование полимерной матрицы, а слой образующегося кокса покрыт термостойкими

INTRODUCTION

A priority direction in modern construction is improving energy efficiency through the use of more effective thermal insulation materials [1-3]. Regulatory requirements for thermal protection of buildings and structures, as well as thermal insulation of equipment and pipelines, are governed by SP 50.13330.2012 "Thermal performance of buildings"¹ and SP 61.13330.2012 "Designing of thermal insulation of equipment and pipelines"². As effective thermal insulation materials in the construction industry, foams based on reactive oligomers are widely used (polyurethane foams (PUF), polyisocyanurate foams (PIR), phenolic foams, urea-formaldehyde and epoxy foams), which possess high performance characteristics [4-8]. Among foams based on reactive oligomers, cast polyisocyanurate foams occupy a special position due to their high technological and physico-mechanical properties [4,6,9,10]. The thermal stability of cast PIR has been thoroughly examined in [11]. However, these foams - with the exception of resole phenolic foams - have a significant disadvantage: they belong to the group of flammable materials, and their limiting oxygen index (LOI) does not exceed 23.2% [12]. According to [13], the LOI of moderately and low-flammable polymeric materials, including foams, should exceed 27% and 31%, respectively. Therefore, reducing the flammability of polyisocyanurate foams is highly relevant.

To reduce the flammability of polymeric materials, flame retardants of various chemical natures are widely used. Particular attention is paid to the application of multi-component flame retardants exhibiting a synergistic effect. A classic example of such flame retardants is a mixture of Sb_2O_3 with chlorinated or brominated organic compounds [14]. However, these flame retardants significantly increase the toxicity of pyrolysis and combustion products of fire-protected polymeric materials [15].

Currently, considerable attention is devoted to developing halogen-free intumescent flame retardants, which feature a more favorable environmental profile and an effective mechanism for inhibiting the combustion process of polymeric materials in both gas and condensed phases. Various phosphorus- and boron-containing compounds are used as such flame retardants [16,17]. For example, to obtain moderately flammable rigid cast PUF with an LOI exceeding 27%, the content of phosphorus-containing polyol in the polyester component during production of low-flammability cast PUF reaches 70%, which reduces the performance characteristics of thermal insulation products based on them [18,19].

To reduce the flammability of polymeric materials, mixtures of phosphorus- and nitrogen-containing compounds exhibiting a synergistic effect are widely applied [22-25], resulting in higher flame-retardant efficiency. When using such mixtures, char formation in the polymer matrix increases, and the resulting char layer is covered with heat-resistant ceramic-like structures. The formation of char on the material surface significantly reduces heat

¹ СП 50.13330.2012. Свод правил. Тепловая защита зданий.

¹ SP 50.13330.2012. Thermal performance of the buildings

² СП 61.13310.2012. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов

² СП 61.13310.2012. Designing of thermal insulation of equipment and pipe lines

керамоподобными структурами. Образование кокса на поверхности материала существенно снижает тепло- и массообмен между пламенем и материалом, что в конечном итоге и приводит к прекращению горения полимерного композита. Возможность получения нестехиометрических антипиренов на основе различных фосфор- и азотсодержащих соединений позволяет разрабатывать полимерные материалы, обладающие не только низкой горючестью, но и высокими эксплуатационными характеристиками. Особый интерес для снижения горючести ПИР представляет смесь меламина и полифосфата аммония. Несмотря на высокую эффективность указанной пламягасящей системы при снижении горючести полимерных композитов на основе сетчатых эпоксидных полимеров [22-25], ее влияние на термические характеристики и горючесть заливочных ПИР не изучено.

Целью настоящей работы являлось установление влияния соотношения меламин и ПФА, содержания указанной смеси на термостойкость и горючесть ПИР.

Задачи исследования включали:

- получение образцов ПИР, содержащих указанные антипирены, и проведение их термогравиметрического анализа в атмосферах воздуха и токе азота;

- определение ключевых характеристик термостойкости (температур начала интенсивного разложения и потери массы, максимальной скорости разложения и коксового остатка) и горючести пенопластов;

- установление оптимальных параметров модификации ПИР для достижения максимальной термостойкости и низкой горючести полимерных пен.

Материалы и методы исследования.

Заливочные пенополиизоцианураты получали на основе полиолов (ТУ 2422-058-38892610-2014) и 4,4'-дифенилметилendiизоцианата (ТУ 2472-002-72311668-2004). В качестве катализатора тримеризации использовали октоат калия (Trimer K-15), производства компании NANLING MAYSTAFINE Chemical Co. LTD. Катализатором вспенивания и отверждения ПИР являлся Polykat 5, производства компании Air Products Chemicals Europe V.P. Вспенивание ПИР осуществляли с помощью воды ГОСТ 23732-2011 и смеси н-пентана и изопентана, взятых в соотношении 80:20 (ТУ 0272-68-00151638-2006). Для снижения горючести пенопластов в состав полиэфирной составляющей вводили антипирены, состоящие из смеси меламина (1,3,5- триазин – 2,4,6-триамин, ГОСТ 7579-76³) и полифосфата аммония марки APP SO1Ru со степенью полимеризации 1250 и содержанием фосфора 31,55% в соотношениях. Суммарное содержание указанных антипиренов в исходной композиции достигло 20 мас. %.

Термические свойства меламина, ПФА и их смесей, фосфорсодержащих ПИР исследовали с помощью мультимодального термоаналитического комплекса DuPont-9900 и термовесов TGA-951 при скорости нагрева 20°C/мин. Испытания проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53293-2009⁴. Термоокислительную деструкцию

and mass transfer between the flame and the material, ultimately leading to cessation of combustion of the polymeric composite. The possibility of obtaining non-stoichiometric flame retardants based on various phosphorus- and nitrogen-containing compounds enables the development of polymeric materials that possess not only low flammability but also high performance characteristics.

Of particular interest for reducing the flammability of PIR is a mixture of melamine and ammonium polyphosphate. Despite the high effectiveness of this flame-retardant system in reducing the flammability of polymeric composites based on cross-linked epoxy polymers [22-25], its influence on the thermal characteristics and flammability of cast PIR has not been studied.

The aim of this work was to determine the effect of the melamine:APP ratio and the content of this mixture on the thermal stability and flammability of PIR.

Research objectives included:

- production of PIR samples containing the specified flame retardants and conducting their thermogravimetric analysis in air and nitrogen atmospheres;

- determination of key thermal stability characteristics (temperatures of onset of intensive decomposition and mass loss, maximum decomposition rate, and char residue) and flammability of foams;

- establishment of optimal PIR modification parameters to achieve maximum thermal stability and low flammability of polymeric foams.

Materials and research methods

Cast polyisocyanurate foams were produced based on polyols (TU 2422-058-38892610-2014) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (TU 2472-002-72311668-2004). Potassium octoate (Trimer K-15), manufactured by NANLING MAYSTAFINE Chemical Co. LTD, was used as the trimerization catalyst. Polykat 5, manufactured by Air Products Chemicals Europe V.P., served as the foaming and curing catalyst for PIR. Foaming of PIR was carried out using water (GOST 23732-2011) and a mixture of n-pentane and isopentane in an 80:20 ratio (TU 0272-68-00151638-2006). To reduce foam flammability, flame retardants consisting of a mixture of melamine (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, GOST 7579-76) and ammonium polyphosphate grade APP SO1Ru (degree of polymerization 1250, phosphorus content 31.55%) were introduced into the polyester component in various ratios. The total content of these flame retardants in the initial composition reached 20 wt.%.

The thermal properties of melamine, APP, their mixtures, and phosphorus-containing PIR were studied using a DuPont-9900 multimodal thermoanalytical complex and TGA-951 thermobalance at a heating rate of 20°C/min.

³ ГОСТ 7579-76. МЕЛАМИН. Технические условия

³ GOST 7579-76. Melamine. Specifications

⁴ ГОСТ Р 53293-2009 Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.

⁴ GOST R 53293-2009 Fire hazard of substances and materials. Materials, substance and fire protective means. Identification by thermal analysis methods.

меламин, ПФА и их смесей, фосфорсодержащих ПИР на воздухе (расход 50 мл/мин) пенопластов исследовали в интервале температур 30-950°C, а термическую деструкцию ПИР - в токе азота до температуры 750 °С с последующим переходом на воздух (до 950°C) для окисления образовавшегося коксового остатка. Обработку полученных ТГ- и ДТГ-кривых проводили с использованием программного обеспечения «Universal Analysis 2000» (версия 4.0 C). Кислородный индекс фосфорсодержащих ПИР определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 21793-76⁵, а их кажущуюся плотность – по ГОСТ 409-2017⁶. Воспламеняемость пенополиизоциануратов определяли по требованиям международного стандарта UL 94⁷.

Результаты исследования и их обсуждение

Для установления влияния использованных в работе фосфоразотсодержащих антипиренов на пиролиз и горючесть заливочных пенополиизоциануратов в начале исследовали термоокислительное разложение меламин, ПФА и их смесей при соотношении указанных компонентов, равном 50:50 и 62:38. Результаты исследования термоокислительного разложения указанных соединений представлены на рис.1 и в табл. 1.

Tests were conducted in accordance with GOST R 53293-2009⁴.

Thermo-oxidative degradation of melamine, APP, their mixtures, and phosphorus-containing PIR was studied in air (flow rate 50 mL/min) over the temperature range 30 - 950°C, while thermal degradation of PIR was studied in a nitrogen flow up to 750°C, followed by switching to air (up to 950°C) to oxidize the resulting char residue. Processing of the obtained TG and DTG curves was performed using "Universal Analysis 2000" software (version 4.0 C). The limiting oxygen index of phosphorus-containing PIR was determined according to GOST 21793-76⁵, and their apparent density was measured according to GOST 409-2017⁶. Determination of apparent density" [6]. The flammability of polyisocyanurate foams was assessed according to the international standard UL 94⁷.

Results and discussion

To determine the influence of the phosphorus-nitrogen flame retardants used in this work on the pyrolysis and flammability of cast polyisocyanurate foams, the thermo-oxidative decomposition of melamine, APP, and their mixtures at component ratios of 50:50 and 62:38 was first investigated. The results of the thermo-oxidative decomposition studies of these compounds are presented in Fig. 1 and Table 1.

РИСУНОК 1

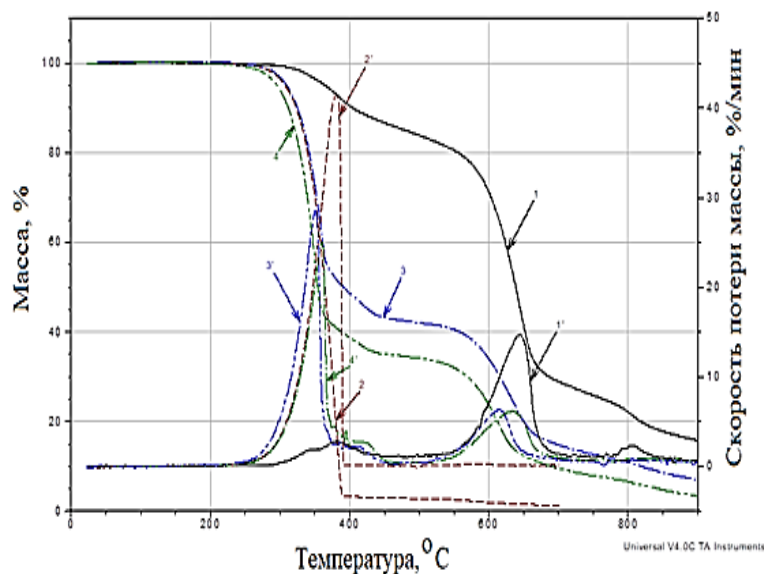
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ (1,2,3,4) И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ (1',2',3',4') ФОСФОР-АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ НА ВОЗДУХЕ:

- 1, 1' - ПФА;
- 2, 2' - меламин;
- 3, 3' – соотношение меламин и ПФА равно 50:50;
- 4, 4' – соотношение меламин и ПФА равно 62:38

Figure 1

Thermogravimetric (1,2,3,4) and differential thermogravimetric curves (1',2',3',4') of phosphorus-nitrogen flame retardants in air:

- 1, 1' – APP;
- 2, 2' – melamine;
- 3, 3' – melamine:APP ratio = 50:50;
- 4, 4' – melamine:APP ratio = 62:38



Анализ термогравиметрических (ТГ) и дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ) (рис.1)

Analysis of the thermogravimetric (TG) and differential thermogravimetric (DTG) curves (Fig. 1) for the

⁵ ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса.

⁵ GOST 21793-76. Plastics. Method for Determining the Oxygen Index.

⁶ ГОСТ 409-2017 Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности.

⁶ GOST 21793-76. Plastics cellular and rubbers cellular. Determination of apparent density.

⁷ UL 94. Огнестойкость полимерных материалов.

⁷ UL 94. Fire resistance of polymeric materials.

термоокислительного разложения ПФА и меламина, используемых для получения фосфоразотсодержащих антипиренов показал, что пиролиз меламина является ярко выраженным одностадийным процессом. Интенсивное разложение меламина наблюдается при температуре выше 300°C (потеря массы при 700°C составляет 98,7) и сопровождается выделением аммиака и мелема. Максимальная скорость разложения (V_{max}) меламина на воздухе (41,4 %/мин) наблюдается при температуре 381°C (табл.1). ПФА разлагается на воздухе в несколько стадий с образованием аммиака, оксидов фосфора и воды. На первой стадии процесса при температурах до 450°C V_{max} (2,87 %/мин) полифосфата аммония реализуется при 383°C. Более интенсивно ПФА разлагается на второй стадии процесса при температурах 550-700°C V_{max} составляет 14,75%/мин при температуре 650°C. На третьей стадии процесса при температуре 805°C (рис.1) пиролиз ПФА протекает с минимальной скоростью (2,36 %/мин). При этом степень образования коксового остатка при пиролизе ПФА зависит от температуры пиролиза и составляет при 750 и 900°C соответственно 25,9 и 15,4 % (табл.1).

thermo-oxidative decomposition of APP and melamine used to produce phosphorus-nitrogen flame retardants showed that melamine pyrolysis is a distinctly single-stage process. Intensive decomposition of melamine occurs at temperatures above 300°C (mass loss at 700°C is 98.7%) and is accompanied by the release of ammonia and melem. The maximum decomposition rate (V_{max}) of melamine in air (41.4 %/min) is observed at 381°C (Table 1). APP decomposes in air in several stages with the formation of ammonia, phosphorus oxides, and water. In the first stage of the process at temperatures up to 450°C, the V_{max} (2.87 %/min) of ammonium polyphosphate occurs at 383°C. APP decomposes more intensively in the second stage at temperatures of 550–700°C, with V_{max} = 14.75 %/min at 650°C. In the third stage at 805°C (Fig. 1), APP pyrolysis proceeds at a minimal rate (2.36 %/min). The degree of char residue formation during APP pyrolysis depends on the pyrolysis temperature and amounts to 25.9% and 15.4% at 750°C and 900°C, respectively (Table 1).

ТАБЛИЦА 1. ПОКАЗАТЕЛИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРАЗОТСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ

Table 1. Parameters of thermo-oxidative decomposition of phosphorus-nitrogen flame retardants

Показатели Indicators	Соединение Compound			
	ПФА APP	Меламин Melamine	Melamine:PPA ratio	
			50:50	62:38
Температура, °C, при которой потеря массы соединением составляет, %: Temperature, °C, at which mass loss is:				
5	365	308	310	296
10	405	323	325	312
20	556	340	342	329
50	639	365	391	354
Температура максимальной скорости разложения, °C: Temperature of maximum decomposition rate, °C:				
на первой стадии First stage	383	381	360	351
на второй стадии Second stage	645		634	614
Максимальная скорость разложения, % / мин, на: Maximum decomposition rate, %/min:				
первой стадии First stage	2,87	41,4	25,1	28,5
второй стадии Second stage	14,73		6,2	6,4
Потеря массы, %, при температуре, °C Mass loss, %, at temperature, °C:				
200	0,05	0,07	0,15	0,10
300	0,66	3,42	3,18	5,98
400	9,5	96,7	51,4	61,2
500	16,1	97,1	58,0	65,9
Коксовый остаток, %, при температуре, °C: Char residue, %, at temperature, °C:				
750	25,9	1,3*	12,73	7,9
900	15,4	-	7,0	3,4

* Коксовый остаток при температуре 700°C

Char residue at a temperature of 700°C

Термоокислительное разложение смеси меламина и ПФА при их соотношении 50:50 и 62:38 (рис.1) является ярко выраженным двухстадийным процессом. На первой

Thermo-oxidative decomposition of melamine-APP mixtures at ratios of 50:50 and 62:38 (Fig. 1) is a distinctly two-stage process. In the first stage at temperatures of

стадии процесса при температурах 300–450 °C температура максимальной скорости разложения (T_{max}^I) фосфоразотсодержащего антипирена снижается с 360 до 351 °C при увеличении содержания меламина, а V_{max}^I возрастает с 25,1 до 28,5 %/мин. Аналогичная закономерность наблюдается и на второй стадии процесса термоокислительного разложения фосфоразотсодержащего антипирена (при температурах 550–700 °C) T_{max}^{II} уменьшается с 634 до 614 °C, а V_{max}^{II} повышается с 6,2 до 6,4 %/мин (табл.1).

Приведенные выше данные показывают, что существенное влияние на термоокислительное разложение исследованных фосфоразотсодержащих антипиренов оказывает содержание меламина, который способствует образованию вспененного коксового слоя. При этом коксовый остаток исследованных антипиренов при температуре 750 °C снижается с 12,73 до 7,9 % при повышении содержания меламина в смесевом антипирене (табл.1).

Результаты исследования термоокислительной деструкции фосфорсодержащих ПИР на основе смеси меламина и ПФА при их соотношении 50:50 и 62:38 приведены в табл. 2 и на рис. 2,3.

300–450°C, the temperature of maximum decomposition rate (T_{max}^I) of the phosphorus-nitrogen flame retardant decreases from 360 to 351°C with increasing melamine content, while V_{max}^I increases from 25.1 to 28.5 %/min. A similar pattern is observed in the second stage of thermo-oxidative decomposition (at 550–700°C): T_{max}^{II} decreases from 634 to 614°C, and V_{max}^{II} increases from 6.2 to 6.4 %/min (Table 1).

The data above indicate that melamine content significantly influences the thermo-oxidative decomposition of the studied phosphorus-nitrogen flame retardants, promoting the formation of a foamed char layer. Meanwhile, the char residue of the studied flame retardants at 750°C decreases from 12.73% to 7.9% with increasing melamine content in the mixed flame retardant (Table 1).

Results of the thermo-oxidative degradation studies of phosphorus-containing PIR based on melamine-APP mixtures at ratios of 50:50 and 62:38 are presented in Table 2 and Figs. 2,3.

РИСУНОК 2

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТЕРМООКСИДТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ
- фосфорсодержащих ПИР, модифицированных смесью меламина и ПФА при их соотношении равном 50:50

Figure 2
TG/DTG curves of thermo-oxidative degradation in air of PIR foams modified with melamine/APP (50:50)

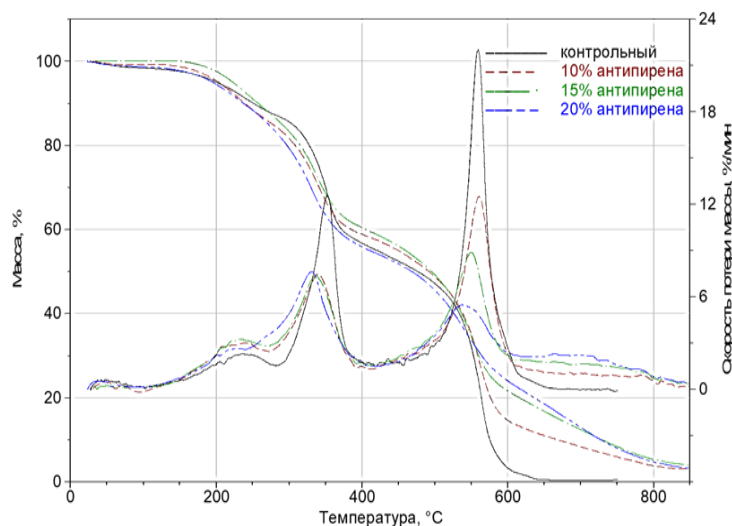


РИСУНОК 3

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТЕРМООКСИДТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ
- фосфорсодержащих ПИР, модифицированных смесью МФС и ПФА при их соотношении равном 62:38

Figure 3
TG/DTG curves of thermo-oxidative degradation in air of PIR foams modified with melamine/APP (62:38)

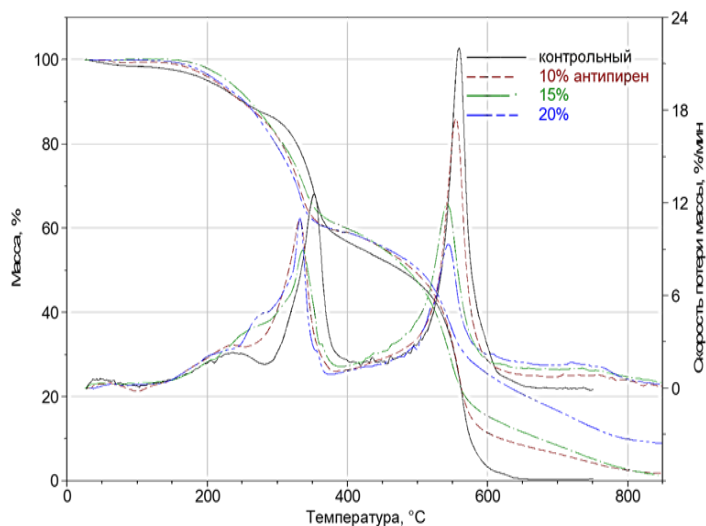


ТАБЛИЦА 2 ПОКАЗАТЕЛИ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ

Table 2 Parameters of thermo-oxidative decomposition of phosphorus-containing polyisocyanurate foams

Показатели Indicators	Содержание антипиренов, мас. % Flame retardant content, wt. %			
	-	10	15	20
Температура, °С, при которой потеря массы ПИР составляет, %: Temperature, °С, at which mass loss of PIR reaches, %:				
5	201	$\frac{204}{210}$	$\frac{223}{229}$	$\frac{196}{214}$
10	251	$\frac{240}{249}$	$\frac{258}{262}$	$\frac{237}{254}$
20	328	$\frac{308}{307}$	$\frac{315}{308}$	$\frac{297}{298}$
50	477	$\frac{492}{495}$	$\frac{496}{486}$	$\frac{468}{503}$
Температура максимальной скорости разложения, °С: Temperature of maximum decomposition rate, °С:				
на первой стадии First stage	352	$\frac{339}{337}$	$\frac{334}{335}$	$\frac{331}{333}$
на второй стадии Second stage	558	$\frac{556}{555}$	$\frac{550}{551}$	$\frac{540}{544}$
Максимальная скорость разложения, % / мин, на: Maximum decomposition rate, %/min:				
на первой стадии First stage	12,6	$\frac{7,47}{10,9}$	$\frac{7,36}{8,9}$	$\frac{7,6}{11,0}$
на второй стадии Second stage	21,9	$\frac{12,5}{17,4}$	$\frac{8,9}{11,9}$	$\frac{5,58}{9,3}$
Потеря массы, %, при температуре, °С Mass loss, %, at temperature, °С:				
200	4,8	$\frac{4,6}{3,96}$	$\frac{2,8}{2,0}$	$\frac{5,28}{3,4}$
300	14,3	$\frac{18,3}{18,3}$	$\frac{16,7}{17,8}$	$\frac{20,5}{20,6}$
400	43,2	$\frac{41,1}{41,0}$	$\frac{39,6}{40,1}$	$\frac{44,0}{41,2}$
Коксовый остаток при температуре 800°С, % Char residue at a temperature of 800°С	0,5	$\frac{2,99}{1,78}$	$\frac{3,9}{1,26}$	$\frac{3,2}{8,9}$

Примечание: В числителе соотношение меламина и ПФА равно 50:50, в знаменателе 62:38
Note: In the numerator, the ratio of melamine and PPA is 50:50, in the denominator 62:38

Из рис. 2 и 3 следует, что пиролиз фосфорсодержащих пенополиизоциануратов на воздухе является ярко выраженным двухстадийным процессом: на первой стадии процесса при температуре 25–400 °С T_{max}^I исследованных ПИР снижается с 352 до 331–333 °С и практически не зависит от содержания антипиренов и соотношения меламина и ПФА. Однако, $V_{разл.}^I$ фосфорсодержащих пенопластов при соотношении меламина: ПФА, равном 50:50, значительно меньше (7,36–7,6 %/мин), чем у ПИР, содержащих меламина и ПФА в соотношении 62:38 (8,9 – 11,0 %/мин).

На второй стадии процесса термоокислительного разложения фосфорсодержащих пенополиизоциануратов T_{max}^{II} незначительно снижается с 558 °С для исходного ПИР до 540–544 °С при содержании исследованных антипиренов 20% мас., а V_{max}^{II} уменьшается соответственно с 21,9 %/мин до 5,58–9,3 %/мин (табл.2).

Максимальная скорость разложения фосфорсодержащих ПИР при соотношении меламина и ПФА, равном 50:50, в 1,21 – 1,46 раза меньше, чем для

From Figs. 2 and 3, it follows that pyrolysis of phosphorus-containing polyisocyanurate foams in air is a distinctly two-stage process: in the first stage at 25–400 °С, T_{max}^I of the studied PIR decreases from 352 to 331–333 °С and practically does not depend on flame retardant content or melamine:APP ratio. However, the decomposition rate V^I of phosphorus-containing foams at melamine:APP = 50:50 is significantly lower (7.36–7.6 %/min) than that of PIR containing melamine and APP at a ratio of 62:38 (8.9–11.0 %/min).

In the second stage of thermo-oxidative decomposition of phosphorus-containing PIR, T_{max}^{II} slightly decreases from 558 °С for the original PIR to 540–544 °С at 20 wt.% flame retardant content, while V_{max}^{II} decreases from 21.9 %/min to 5.58–9.3 %/min, respectively (Table 2).

The maximum decomposition rate of phosphorus-containing PIR at melamine:APP = 50:50 is 1.21–1.46 times lower than for polyisocyanurate foams containing the mixture at a ratio of 62:38. The studied phosphorus-containing flame retardants increase char formation at 800 °С from 0.5%

пенополиизоциануратов, содержащих смесь указанных соединений в соотношении 62:38. Исследованные фосфорсодержащие антипирены повышают образование кокса при 800 °С с 0,5% для исходного пенопласта до 3,0-3,9 и 1,78 – 8,9 % при соотношении меламина и ПФА соответственно 50:50 и 62:38. Следует отметить, что образование кокса при термоокислительном разложении ПИР существенно зависит от содержания фосфоразотсодержащего антипирена в составе пенопласта.

Результаты термического разложения фосфорсодержащих ПИР в токе азота представлены соответственно в табл. 3 и на рис. 4 и 5.

for the original foam to 3.0–3.9% and 1.78–8.9% at melamine:APP ratios of 50:50 and 62:38, respectively. It should be noted that char formation during thermo-oxidative decomposition of PIR significantly depends on the content of the phosphorus-nitrogen flame retardant in the foam composition.

Results of thermal decomposition of phosphorus-containing PIR in a nitrogen flow are presented in Table 3 and Figs. 4–5.

ТАБЛИЦА 3 ПОКАЗАТЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ В ТОКЕ АЗОТА

Table 3 Parameters of thermal decomposition of phosphorus-containing polyisocyanurate foams in nitrogen flow

Показатели Indicators	Содержание антипиренов, мас.% Flame retardant content, wt. %			
	-	10	15	20
Температура, °С, при которой потеря массы ПИР составляет, %: Temperature, °С, at which mass loss of PIR reaches, %:				
5	199	$\frac{201}{212}$	$\frac{198}{206}$	$\frac{205}{212}$
10	246	$\frac{239}{255}$	$\frac{238}{248}$	$\frac{238}{252}$
20	324	$\frac{307}{316}$	$\frac{304}{301}$	$\frac{305}{299}$
50	382	$\frac{505}{539}$	$\frac{512}{491}$	$\frac{507}{491}$
Температура максимальной скорости разложения, °С: Temperature of maximum decomposition rate, °С:				
на первой стадии First stage	347	$\frac{350}{348}$	$\frac{348}{343}$	$\frac{346}{345}$
на второй стадии Second stage	-	$\frac{536}{533}$	$\frac{540}{542}$	$\frac{540}{544}$
Максимальная скорость разложения, % / мин, на: Maximum decomposition rate, %/min:				
на первой стадии First stage	17,7	$\frac{8,4}{8,7}$	$\frac{7,8}{9,8}$	$\frac{7,6}{10,9}$
на второй стадии Second stage		$\frac{1,8}{2,8}$	$\frac{7,8}{2,1}$	$\frac{1,7}{1,7}$
Потеря массы, %, при температуре, °С Mass loss, %, at temperature, °С:				
200	5,0	$\frac{4,86}{3,87}$	$\frac{5,2}{4,3}$	$\frac{4,48}{3,6}$
300	14,8	$\frac{18,6}{16,8}$	$\frac{19,3}{19,8}$	$\frac{19,0}{20,3}$
400	52,2	$\frac{43,5}{39,1}$	$\frac{43,1}{44,3}$	$\frac{42,4}{44,2}$
Коксовый остаток, % Char residue, %	12,2	$\frac{15,7}{25,6}$	$\frac{19,8}{26,3}$	$\frac{21,8}{27,7}$
Примечание: В числителе соотношение меламина и ПФА равно 50:50, в знаменателе 62:38 Note: In the numerator, the ratio of melamine and PPA is 50:50, in the denominator 62:38				

При пиролизе в токе азота исследованных пенополиизоциануратов процесс разложения фосфорсодержащих пенопластов протекает более интенсивно на первой стадии процесса при температуре до 400 °С. При этом, T_{max}^I на первой стадии термической деструкции ПИР практически не зависит от соотношения меламина: ПФА и концентрации фосфоразотсодержащего антипирена в исходной композиции: температура максимальной скорости разложения

During pyrolysis in nitrogen, the decomposition process of the studied phosphorus-containing foams proceeds more intensively in the first stage at temperatures up to 400°C. Meanwhile, T_{max}^I in the first stage of thermal degradation of PIR practically does not depend on the melamine:APP ratio or the concentration of the phosphorus-nitrogen flame retardant in the initial composition: the temperature of maximum decomposition rate for original and

исходного и фосфорсодержащих ПИР составляет 343 - 350 °С. В тоже время V_{max}^I снижается при введении в исходную композицию фосфоразотсодержащего антипирена с 17,7 %/мин до 7,6 - 10,9 %/мин. При этом фосфорсодержащий ПИР, полученный при соотношении меланин: ПФА, равном 50:50, обладает более низкой скоростью пиролиза (табл.3).

Вторая стадия термической деструкции фосфорсодержащих ПИР (рис. 4, 5) менее выражена по сравнению с термоокислительным разложением аналогичных пенополиизоциануратов (рис. 2 и 3): T_{max}^{II} составляет 533 - 544 °С, а V_{max}^{II} - 1,7 - 2,8 %/мин (табл.3). С ростом концентрации исследованных антипиренов в исходной композиции при получении фосфорсодержащих полимерных пен повышается образование карбонизованного слоя при термической деструкции пенопластов с 12,2% для исходного пенополиизоцианурата до 21,8 - 27,7% для фосфорсодержащих ПИР (рис. 6). При этом образование коксового остатка при термической деструкции фосфорсодержащих пенополиизоциануратов, полученных при соотношении меланин: ПФА, равном 62:38, больше в 1,27 - 1,63 раза, чем у пенопластов, содержащих смесь меланин и ПФА в соотношении 50:50.

phosphorus-containing PIR is 343–350°C. At the same time, V_{max}^I decreases upon introduction of the phosphorus-nitrogen flame retardant into the initial composition from 17.7 %/min to 7.6–10.9 %/min. Moreover, phosphorus-containing PIR produced at melamine:APP = 50:50 exhibits a lower pyrolysis rate (Table 3).

The second stage of thermal degradation of phosphorus-containing PIR (Figs. 4, 5) is less pronounced compared to the thermo-oxidative decomposition of analogous polyisocyanurate foams (Figs. 2, 3): T_{max}^{II} is 533–544°C, and V_{max}^{II} is 1.7–2.8 %/min (Table 3). With increasing concentration of the studied flame retardants in the initial composition during production of phosphorus-containing polymeric foams, formation of a carbonized layer during thermal degradation of foams increases from 12.2% for the original polyisocyanurate to 21.8–27.7% for phosphorus-containing PIR (Fig. 6). Meanwhile, char residue formation during thermal degradation of phosphorus-containing PIR produced at melamine:APP = 62:38 is 1.27–1.63 times higher than for foams containing the melamine-APP mixture at a ratio of 50:50.

РИСУНОК 4

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В ТОКЕ АЗОТА

- фосфорсодержащих ПИР, модифицированных смесью меланина и ПФА при их соотношении равном 50:50

Figure 4

TG/DTG curves of thermo-oxidative degradation in nitrogen of PIR foams modified with melamine/APP (50:50)

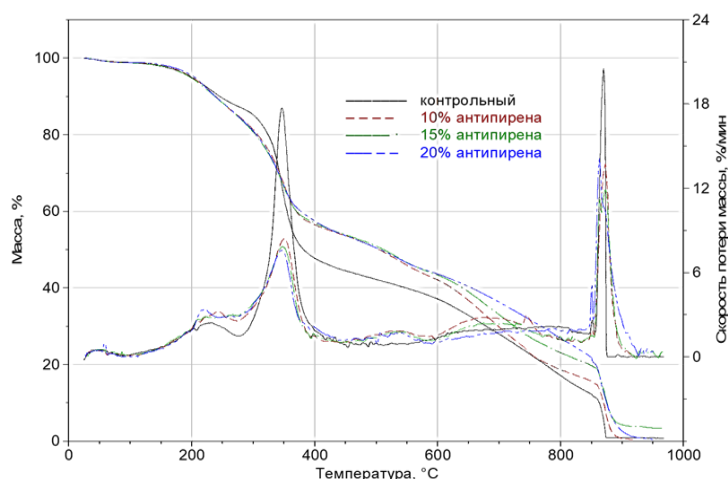


РИСУНОК 5

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В ТОКЕ АЗОТА

- фосфорсодержащих ПИР, модифицированных смесью МФС и ПФА при их соотношении равном 62:38

Figure 5

TG/DTG curves of thermo-oxidative degradation in nitrogen of PIR foams modified with melamine/APP (62:38)

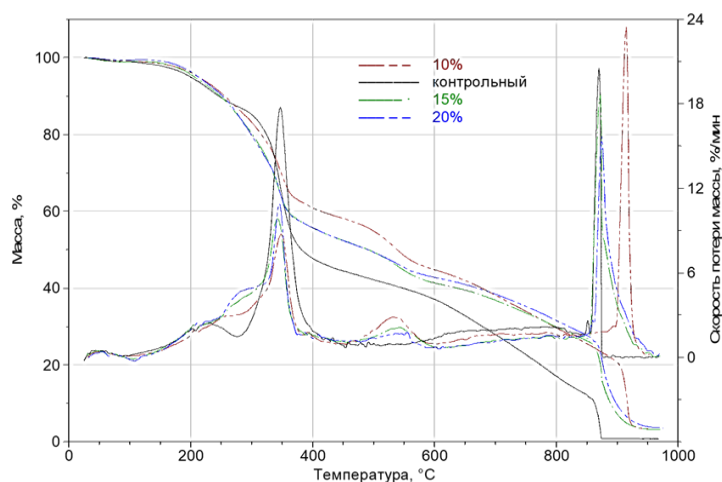


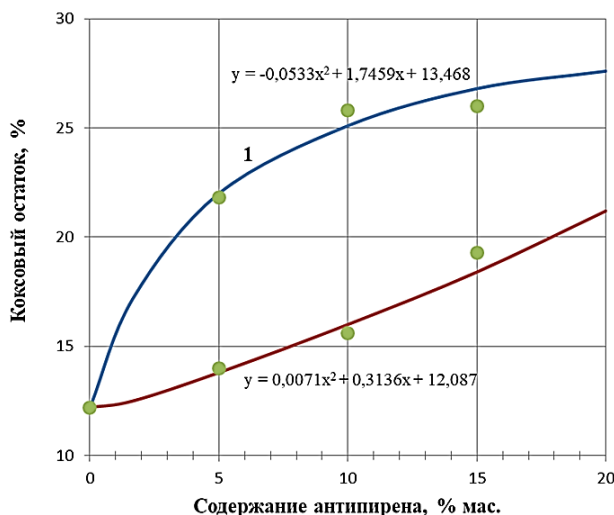
РИСУНОК 6

ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОКСОВОГО ОСТАТКА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АНТИПИРЕНОВ:

- 1 – соотношение меламина: ПФА равно 62:38;
- 2 – соотношение меламина: ПФА равно 50:50.

Figure 6

Char residue vs. flame retardant content during thermal degradation of PPA-containing PIR foams:
 (1) melamine:APP = 62:38;
 (2) melamine:APP = 50:50



Анализ температурных профилей при диффузионном ламинарном горении сетчатых полимеров показал, что толщина зоны, в которой происходит пиролиз полимеров, составляет 0,4-1,0 мм, а температура в приповерхностном слое горящих полимеров превышает 280-300°C. Это свидетельствует о возможности протекания в этом слое чисто термической деструкции полимеров [26]. Поэтому наблюдаемая закономерность образования слоя кокса при термической деструкции фосфорсодержащих ПИР оказывает существенное влияние и на горючесть пенополиизоциануратов. Влияние концентрации исследованных фосфоразотсодержащих антипиренов и соотношения меламина: ПФА на горючесть пенополиизоциануратов приведено на рис.7.

Из рис. 7 следует, что с ростом концентрации фосфоразотсодержащего антипирена и увеличением соотношения меламина: ПФА горючесть заливочных пенополиизоциануратов снижается. При этом ПИР, содержащие смесь меламина и ПФА в соотношении 62:38, являются более огнезащищенными пенопластами, чем пенополиизоцианураты, полученные при соотношении указанных соединений 50:50.

РИСУНОК 7

ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОРОДНОГО ИНДЕКСА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АНТИПИРЕНОВ:

- 1 – соотношение ПФА: меламина равно 38:62;
- 2 – соотношение ПФА: меламина равно 50:50.

Figure 7

Dependence of oxygen index of phosphorus-containing polyisocyanurate foams on flame retardant concentration:

- 1 – APP:melamine = 38:62;
- 2 – APP:melamine = 50:50

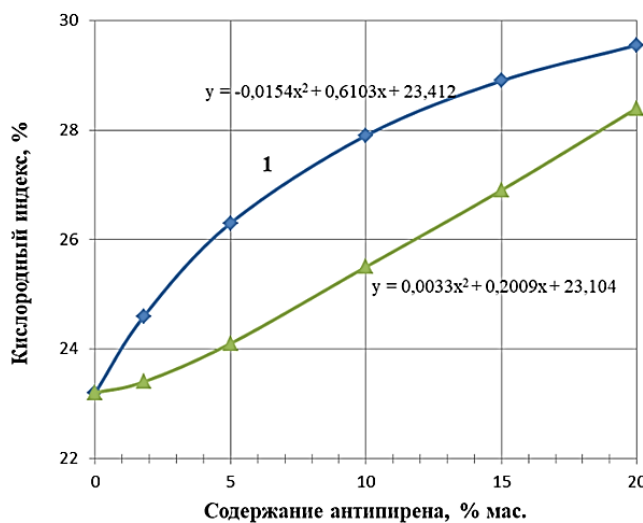
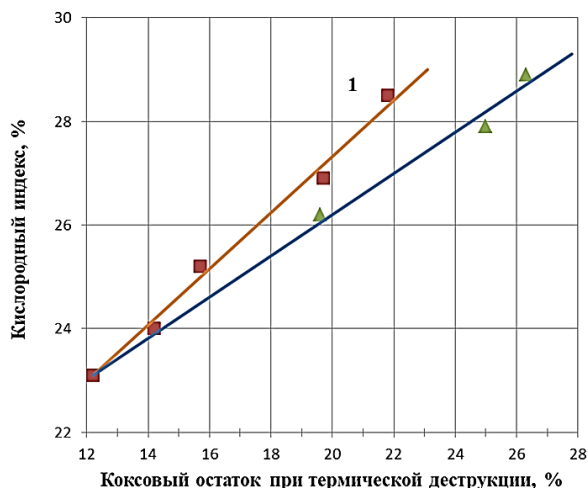


РИСУНОК 8

ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОРОДНОГО ИНДЕКСА ОТ ВЕЛИЧИНЫ КОКСОВОГО ОСТАТКА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ:
 1 – соотношение меламина : ПФА, равное 50:50;
 2 – соотношение меламина : ПФА, равное 62:38.

Figure 8

Dependence of oxygen index on char residue value during thermal degradation of phosphorus-containing polyisocyanurate foams:
 1 – melamine:APP = 50:50;
 2 – melamine:APP = 62:38



Следует отметить, что наблюдается линейная зависимость КИ исследованных пенопластов от величины коксового остатка, образующегося при термическом пиролизе ПИР (рис. 8). Это указывает на ведущую роль в снижении горючести ПИР процессов карбонизации полимерной матрицы: образующийся слой кокса снижает тепло- и массообмен между пламенем и пенопластом, что в конечном итоге и приводит к прекращению их горения: ПФА усиливает карбонизацию полимерной матрицы, а меламин способствует вспениванию коксового слоя. Исследованные фосфорсодержащие ПИР относятся к группе умеренногорючих материалов (КИ > 27%) при содержании фосфоразотсодержащих антипиренов более 8-15% мас. в зависимости от соотношения меламина и ПФА (рис. 7). По воспламеняемости все исследованные фосфорсодержащие ПИР относятся к группе V₀ при испытании по международному стандарту UL 94, т.к. не наблюдается их самостоятельного горения после первого и второго поджигания вертикально расположенных образцов пенопластов.

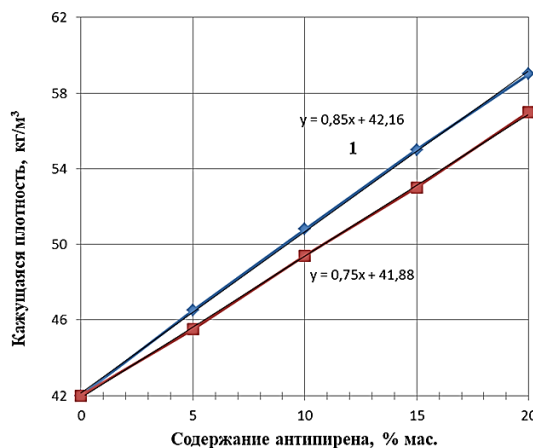
С повышением содержания указанных фосфоразотсодержащих антипиренов линейно возрастает кажущаяся плотность ПИР с 42 кг/м³ до 56,8 и 59,3 кг/м³ (рис. 9). Это приводит к изменению прочностных и теплофизических характеристик теплоизоляционных материалов на основе фосфорсодержащих ПИР.

РИСУНОК 9

ЗАВИСИМОСТЬ КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ АНТИПИРЕНОВ:
 1 – соотношение меламина : ПФА равно 50:50;
 2 – соотношение меламина : ПФА равно 62:38.

Figure 9

Dependence of apparent density of phosphorus-containing polyisocyanurate foams on flame retardant content:
 1 – melamine:APP = 50:50;
 2 – melamine:APP = 62:38



It should be noted that a linear dependence of the LOI of the studied foams on the char residue value formed during thermal pyrolysis of PIR is observed (Fig. 8). This indicates the leading role of polymer matrix carbonization processes in reducing PIR flammability: the resulting char layer reduces heat and mass transfer between the flame and the foam, ultimately leading to cessation of combustion. APP enhances carbonization of the polymer matrix, while melamine promotes foaming of the char layer.

The studied phosphorus-containing PIR belong to the group of moderately flammable materials (LOI > 27%) at a phosphorus-nitrogen flame retardant content above 8–15 wt.%, depending on the melamine:APP ratio (Fig. 7). Regarding ignitability, all studied phosphorus-containing PIR belong to the V₀ group according to UL 94 international standard testing, as no self-sustained combustion was observed after the first and second ignitions of vertically positioned foam samples.

With increasing content of the specified phosphorus-nitrogen flame retardants, the apparent density of PIR linearly increases from 42 kg/m³ to 56.8 and 59.3 kg/m³ (Fig. 9). This leads to changes in the strength and thermophysical characteristics of thermal insulation materials based on phosphorus-containing PIR.

Заключение

Результаты выполненного авторами исследования закономерностей высокотемпературного пиролиза и горючести фосфорсодержащих пенополиизоциануратов показали, что применение безгалогенных антипиренов на основе смеси ПФА и меламина позволяет разрабатывать умеренногорючие ПИР с кислородным индексом, превышающим 27%. При этом наблюдается линейная зависимость КИ пенопластов от величины коксового остатка при термической деструкции фосфорсодержащих ПИР. Механизм снижения горючести разработанных фосфорсодержащих пенополиизоциануратов основан на усилении карбонизации полимерной матрицы и вспениванием коксового слоя за счет разложения меламин. При соотношении меламин: ПФА, равном 62:38 и 50:50, умеренногорючие ПИР получены при концентрации фосфорсодержащих антипиренов соответственно 8 и 15 мас. %.

Литература

1. Сапрыкин Г. П., Максименко А. Т. Перспективы применения новых теплоизоляционных материалов в современном строительстве // Вестник СевКавГТИ. – 2009. – № 9. – С. 37–39. EDN: NTSVBH
2. Серебрякова В. А. Сравнительный анализ теплоизоляционных материалов, используемых в гражданском строительстве // Высокие технологии в строительном комплексе. – 2019. – № 1. – С. 49–55. EDN: NLWNDX
3. Гурьев В. В., Жуков А. Д., Еремеев В. Е., Жолудов В. С., Семенов В. С., Боброва Е. Ю. Тепловая изоляция в промышленности. Теория, материалы и системы изоляции. – М.: НИУ МГСУ, 2021. – 184 с.
4. Клемпнер Д. Полимерные пены и технология их вспенивания: пер. с англ. / под ред. А. М. Чеботаря. – СПб.: Профессия, 2009. – 600 с.
5. Федосов С. В., Малбиев С. А., Кусенкова А. А. [и др.] Состояние и перспективы применения полимерных теплоизоляционных материалов в строительстве // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. – 2018. – № 3. – С. 26–43. EDN: VWPCAE
6. Колосова А. С., Пикалов Е. С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2020. – № 10. – С. 54–67. EDN: JAMYTX
7. Аралов Е. С., Кулицкий Б. М., Бугаевский Д. О. Эффективность теплоизоляционных материалов, применяемых при строительстве наружных ограждающих конструкций // Градостроительство. Инфраструктура. Коммуникации. – 2021. – № 4(25). – С. 26–31. EDN: VWKUDM
8. Ушков М. В., Самченко С. В., Копытин А. В., Агафонова Н. З., Ушков В. А. Технологические и эксплуатационные свойства заливочных эпоксидных пенопластов строительного назначения // Строительные материалы. – 2025. – № 8. – С. 47–54. – <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2025-62-73>. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2025-838-8-47-54> ; EDN: PSDCEM
9. Глотова Ю. В. Изделия из пенополиизоцианурата в строительных системах // Бюллетень науки и практики. – 2016. – № 4. – С. 82–85. <https://doi.org/10.5281/zenodo.54008> ; EDN: VUDCYT
10. Копылов И. А. PUR и PIR — новые для России теплоизоляционные материалы // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2016. – № 7–8. – С. 16–19. EDN: XAGBSB

Conclusions

The results of the authors' study on the patterns of high-temperature pyrolysis and flammability of phosphorus-containing polyisocyanurate foams showed that the application of halogen-free flame retardants based on a mixture of APP and melamine enables the development of moderately flammable PIR with an oxygen index exceeding 27%. A linear dependence of the foam LOI on the char residue value during thermal degradation of phosphorus-containing PIR was observed. The mechanism of flammability reduction in the developed phosphorus-containing polyisocyanurates is based on enhanced carbonization of the polymer matrix and foaming of the char layer due to melamine decomposition. At melamine:APP ratios of 62:38 and 50:50, moderately flammable PIR were obtained at phosphorus-nitrogen flame retardant concentrations of 8 wt.% and 15 wt.%, respectively.

References:

1. Saprykin G. P., Maksimenko A. T. Prospects for the application of new thermal insulation materials in modern construction // Vestnik SevKavGTI. – 2009. – No. 9. – P. 37–39. (In Russian). EDN: NTSVBH
2. Serebryakova V. A. Comparative analysis of thermal insulation materials used in civil construction // High Technologies in the Construction Complex. – 2019. – No. 1. – P. 49–55. (In Russian). EDN: NLWNDX
3. Guryev V. V., Zhukov A. D., Eremeev V. E., Zholudov V. S., Semenov V. S., Bobrova E. Yu. Thermal insulation in industry. Theory, materials, and insulation systems. – Moscow: NRU MGSU, 2021. – 184 p. (In Russian).
4. Klemptner D. Polymeric foams and foaming technology: translated from English / edited by A. M. Chebotar. – St. Petersburg: Professiya, 2009. – 600 p. (In Russian).
5. Fedosov S. V., Malbiev S. A., Kusenkova A. A. [et al.] Current state and prospects for the application of polymeric thermal insulation materials in construction // Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya: Materialy. Konstrukcii. Tekhnologii. – 2018. – No. 3. – P. 26–43. (In Russian). EDN: VWPCAE
6. Kolosova A. S., Pikalov E. S. Modern gas-filled polymer materials and products // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2020. – No. 10. – P. 54–67. (In Russian). EDN: JAMYTX
7. Aralov E. S., Kulitsky B. M., Bugaevsky D. O. Efficiency of thermal insulation materials used in the construction of external building envelopes // Gradostroitel'stvo. Infrastruktura. Kommunikacii. – 2021. – No. 4(25). – P. 26–31. (In Russian). EDN: VWKUDM
8. Ushkov M. V., Samchenko S. V., Kopytin A. V., Agafonova N. Z., Ushkov V. A. Technological and operational properties of cast epoxy foams for construction purposes // Construction Materials. – 2025. – No. 8. – P. 47–54. – <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2025-62-73> . (In Russian). <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2025-838-8-47-54> ; EDN: PSDCEM
9. Glotova Yu. V. Polyisocyanurate foam products in building systems // Bulletin of Science and Practice. – 2016. – No. 4. – P. 82–85. (In Russian). <https://doi.org/10.5281/zenodo.54008> ; EDN: VUDCYT
10. Kopylov I. A. PUR and PIR — new thermal insulation materials for Russia // Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka. – 2016. – No. 7–8. – P. 16–19. (In Russian). EDN: XAGBSB

11. Золотарев М. Е., Нагановский Ю. К., Ушков В. А. Термостойкость заливочных пенополиизоциануратов // *Техника и технология силикатов*. – 2024. – Т. 31, № 2. – С. 128–139. – <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2024-128-139> . EDN: KUFVVDI
12. Ушков В. А. Горючесть газонаполненных полимеров // *Строительство: наука и образование*. – 2017. – Т. 7, вып. 3(24). – С. 60–68.
13. Ушков В. А., Копытин А. В., Ланской П. С., Ушков М. В., Серков Б. Б. О корреляции кислородного индекса с результатами оценки воспламеняемости и горючести полимерных композиционных материалов, полученных маломасштабными методами // *Пожары и чрезвычайные ситуации: предупреждение, ликвидация*. – 2023. – № 4. – С. 60–68. <https://doi.org/10.25257/FE.2023.4.60-68> ; EDN: OWMGWH
14. Lewin M. Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materials — an overview // *Journal of Fire Sciences*. – 1999. – Vol. 17, No. 1. – P. 3–19. – <https://doi.org/10.1177/073490419901700101> . EDN: XPOTDF
15. Плешакова Е. В., Гусев Ю. С. Бромированные антипирены, их воздействие на человека и окружающую среду. – Саратов: ООО «Амитрит», 2024. – 196 с. EDN: QREGGV
16. Chan Y. Y., Ma C., Zhou F., Hu Y. [et al.] A liquid phosphorus flame retardant combined with expandable graphite or melamine in flexible polyurethane foam // *Polymer Advances in Technology*. – 2022. – Vol. 33, No. 1. – P. 326–339. <https://doi.org/10.1002/pat.5519> ; EDN: TGONXD
17. Atabek S. L., Kaya D. T., Umit T., Dogan M. Effect of micro-encapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite & hydromagnesite mineral // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – Vol. 135. – P. 121–129. – <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.12.001> .
18. Ушков В. А., Сокорева Е. В., Горюнова А. В., Демяненко С. А. Пожарная опасность фосфорсодержащих жестких заливочных пенополиуретанов // *Вестник МГСУ*. – 2018. – Т. 13, № 12. – С. 1524–1532. – <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2018.12.1524-1532> . EDN: YTATHN
19. Ушков В. А., Горюнова А. В., Золотарев М. Е., Ушков М. В. Влияние фосфорсодержащих антипиренов на показатели пожарной опасности газонаполненных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2023. – Т. 32, № 3. – С. 41–53. <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2023.32.03.41-53> ; EDN: FSTLWX
20. Gómez-Fernández S., Ugarte L., Peña-Rodríguez C., Corcuera M. A. [et al.] The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 132. – P. 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.03.036>
21. Захарченко А. А., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Шокова Д. В., Борисов С. В., Новаков И. А. Исследование свойств пенополиуретановых материалов на основе фосфорсодержащего полиола // *Вестник ВолгГТУ*. – 2018. – № 4(214). – С. 98–102.
22. Богданова В. В., Кобец О. И., Бурая О. Н. Направленное регулирование огнезащитной и огнетушащей эффективности N–P-содержащих антипиренов в синтетических и природных полимерах // *Горение и взрыв*. – 2019. – Т. 12, № 2. – С. 106–115. <https://doi.org/10.30826/CE19120214> ; EDN: GAWNEM
23. Тоиров С. Х., Евтушенко Ю. М., Кучкина И. О., Безсуднов И. В., Ушков В. А., Берлин А. А. Синергетические эффекты нестехиометрических P,N-антипиренов на основе меламина и аммонийных производных фосфорной кислоты. Часть 2. Результаты исследований // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2025. – № 9. – С. 28–35. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2025-0-9-28-35> ; EDN: XFBNWT
24. Евтушенко Ю. М., Тоиров С. Х., Ушков В. А., Берлин А. А. Новые фосфоразотсодержащие антипирены для
11. Zolotarev M. E., Naganovsky Yu. K., Ushkov V. A. Thermal stability of casting polyisocyanurate foams // *Engineering and Technology of Silicates*. – 2024. – Vol. 31, No. 2. – P. 128–139. – <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2024-128-139> . (In Russian). EDN: KUFVVDI
12. Ushkov V. A. Flammability of gas-filled polymers // *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie* [Construction: Science and Education]. – 2017. – Vol. 7, Issue 3(24). – P. 60–68. (In Russian).
13. Ushkov V. A., Kopytin A. V., Lanskoj P. S., Ushkov M. V., Serkov B. B. Correlation of oxygen index with the results of assessing the flammability and combustibility of polymer composite materials obtained by small-scale methods // *Pozhary i chrezvychajnye situacii: preduprezhdenie, likvidaciya*. – 2023. – No. 4. – P. 60–68. (In Russian). <https://doi.org/10.25257/FE.2023.4.60-68> ; EDN: OWMGWH
14. Lewin M. Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materials — an overview // *Journal of Fire Sciences*. – 1999. – Vol. 17, No. 1. – P. 3–19. – <https://doi.org/10.1177/073490419901700101> . EDN: XPOTDF
15. Pleshakova E. V., Gusev Yu. S. Brominated flame retardants, their impact on humans and the environment. – Saratov: LLC "Amitrit", 2024. – 196 p. (In Russian). EDN: QREGGV
16. Chan Y. Y., Ma C., Zhou F., Hu Y. [et al.] A liquid phosphorus flame retardant combined with expandable graphite or melamine in flexible polyurethane foam // *Polymer Advances in Technology*. – 2022. – Vol. 33, No. 1. – P. 326–339. <https://doi.org/10.1002/pat.5519> ; EDN: TGONXD
17. Atabek S. L., Kaya D. T., Umit T., Dogan M. Effect of micro-encapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite & hydromagnesite mineral // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – Vol. 135. – P. 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.12.001> .
18. Ushkov V. A., Sokoreva E. V., Goryunova A. V., Demjanenko S. A. Fire hazard of phosphorus-containing hard casting polyurethane foams. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2018; 13:12:1524-1532. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2018.12.1524-1532> (In Russian). EDN: YTATHN
19. Ushkov V. A., Goryunova A. V., Zolotarev M. E., Ushkov M. V. Influence of phosphorus-containing flame retardants on fire hazard indicators of gas-filled polymers based on reactive oligomers // *Fire and Explosion Safety*. – 2023. – Vol. 32, No. 3. – P. 41–53. (In Russian). <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2023.32.03.41-53> ; EDN: FSTLWX
20. Gómez-Fernández S., Ugarte L., Peña-Rodríguez C., Corcuera M. A. [et al.] The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 132. – P. 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2016.03.036>
21. Zakharchenko A. A., Vaniev M. A., Kochnov A. B., Shokova D. V., Borisov S. V., Novakov I. A. Study of the properties of polyurethane foam materials based on phosphorus-containing polyol // *Vestnik VolgGTU*. – 2018. – No. 4(214). – P. 98–102. (In Russian).
22. Bogdanova V. V., Kobets O. I., Buraya O. N. Targeted regulation of fire-protective and fire-extinguishing efficiency of N–P-containing flame retardants in synthetic and natural polymers // *Gorenie i vzryv*. – 2019. – Vol. 12, No. 2. – P. 106–115. (In Russian). <https://doi.org/10.30826/CE19120214> ; EDN: GAWNEM
23. Toirov S. Kh., Evtushenko Yu. M., Kuchkina I. O., Bezsudnov I. V., Ushkov V. A., Berlin A. A. Synergistic effects of non-stoichiometric P,N-flame retardants based on melamine and ammonium derivatives of phosphoric acid. Part 2. Research results // *Vse materialy. Enciklopedicheskij spravochnik*. – 2025. – No. 9. – P. 28–35. (In Russian). <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2025-0-9-28-35> ; EDN: XFBNWT
24. Evtushenko Yu. M., Toirov S. Kh., Ushkov V. A., Berlin A. A. New phosphorus-nitrogen-containing flame retardants for

композитных материалов на основе полимеров конденсационного типа // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2025. – № 2. – С. 13–21. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2025-0-2-13-21>; EDN: INLYJV

25. Evtushenko Yu. M., Toirov S. Kh., Ushkov V. A., Berlin A. A. New Phosphorus-Nitrogen-Containing Flame Retardants for Composite Materials Based on Condensation Polymers // Polymer Science – Series D. – 2025. – Vol. 18, No. 2. – P. 429–434. – <https://doi.org/10.1134/S1995421225700327>. EDN: BPZHIQ

26. Ушков В. А. Разработка научных основ получения полимерных строительных материалов с пониженной пожарной опасностью: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2020. – 46 с.

composite materials based on condensation-type polymers // All Materials. Encyclopedic Reference. – 2025. – No. 2. – P. 13–21. (In Russian). <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2025-0-2-13-21>; EDN: INLYJV

25. Evtushenko Yu. M., Toirov S. Kh., Ushkov V. A., Berlin A. A. New Phosphorus-Nitrogen-Containing Flame Retardants for Composite Materials Based on Condensation Polymers // Polymer Science – Series D. – 2025. – Vol. 18, No. 2. – P. 429–434. – <https://doi.org/10.1134/S1995421225700327>. EDN: BPZHIQ

26. Ushkov V. A. Development of scientific foundations for producing polymeric construction materials with reduced fire hazard: Abstract of Dr. Sci. (Engineering) dissertation. – Moscow, 2020. – 46 p. (In Russian).

Золотарев Михаил Евгеньевич – аспирант кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ),
E-mail: egaandmisha9@gmail.com (автор для связи)

Нагановский Юрий Кузьмич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ «Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны» Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, *E-mail:* reut11731@mail.ru

Ушков Валентин Анатольевич – доктор технических наук, заведующий лабораторией современные композиционные строительные материалы, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), *E-mail:* VA.ushkov@yandex.ru

Стенечкина Ксения Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ),
E-mail: stenechkina522@mail.ru

Тоиров Сивёуш Хисравович – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. *E-mail:* ovtoir@gmail.com

Евтушенко Юрий Михайлович – доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН»;
E-mail: evt-yuri@mail.ru

Вклад авторов: Ушков В.А., Евтушенко Ю.М. - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; Нагановский Ю.К., Тоиров С.Х. – разработка методик, обработка материала, написание статьи; Стенечкина К.С., Золотарев М.Е. – обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Zolotarev Mikhail Evgenievich – Postgraduate student of the Department of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation

E-mail: egaandmisha9@gmail.com (author for contact)

Naganovskii Yuri Kuzmich – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, VNIPO, *E-mail:* reut11731@mail.ru

Ushkov Valentin Anatol'evich – Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Modern Composite Building Materials, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation. *E-mail:* VA.ushkov@yandex.ru

Stenechkina Kseniya Sergeevna - Candidate of Technical Sciences (Ph.D. in Engineering), Associate Professor, Department of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation.
E-mail: stenechkina522@mail.ru

Toirov Siyovush Hisravovich — Junior Researcher, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation,
E-mail: ovtoir@gmail.com

Evtushenko Yuriy Mihajlovich — Doctor of Chemical Sciences (Dr. Sci. in Chemistry), Senior Researcher, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation,
E-mail: evt-yuri@mail.ru

Contribution of the author: Ushkov V.A. - idea, scientific guidance, scientific editing of the article; Naganovskii Yu.K. - development of methods, processing of material, writing of the article; Zolotarev M.E. - processing of material, writing of the article.

The authors declare that there is no conflict of interest.