

О.М. Григоренко, к.т.н., доцент, доцент каф., НУЦЗУ,  
О.П. Михайлюк, к.х.н., доцент, проф. каф., НУЦЗУ,  
Є.С. Золкіна, ад'юнкт, НУЦЗУ

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЗМІНИ ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА СПУЧУВАННЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЕПОКСИАМІННИХ ПОКРИТТІВ

(представлено д.т.н. Кіреєвим О.О.)

Досліджено зміну термомеханічних властивостей епоксиполімерів, модифікованих металовмісними добавками. Показано, що швидкість газовиділення в температурному інтервалі після переходу системи у в'язкотекучий стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння, визначає кратність спучування інтумесцентного складу.

**Ключові слова:** епоксиполімер, спучування, металовмісні добавки, термомеханічні властивості, вогнезахист.

**Постановка проблеми.** Під час пожежі металеві будівельні конструкції швидко нагріваються і втрачають свою несівну здатність. За температури пожежі 500°C сталеві балки руйнуються протягом 0,1-0,4 години [1]. Тому вогнезахист будівельних конструкцій є однією із проблем сучасності.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Серед перспективних вогнезахисних покриттів будівельних конструкцій найбільше поширення отримали тонкошарові покриття, які спінуються під впливом високих температур (покриття інтумесцентного типу).

Ефективність вогнезахисних інтумесцентних покриттів визначається характеристиками спіненого карбонізованого шару, які, в свою чергу, залежать від перебігу хімічних і фазових перетворень між основними компонентами системи. Згідно [2, 3] традиційна інтумесцентна система складається із наступних компонентів:

- плівкоутворювача;
- карбонізуючого агента – сполук із великим вмістом вуглецю;
- каталізатора коксоутворення – неорганічних кислот або речовин, що здатні до їхнього утворення за температури 100-250 °C;
- газоутворювача – речовин, які здатні при термічній деструкції виділяти значну кількість негорючих газів.

Серед найбільш поширених плівкоутворювачів відомі акрилові, стирольні та полвінілацетатні дисперсії та їхні суміші, а також полімери на основі епоксидних чи кремнійорганічних смол [4, 5]. В якості карбонізуючого агента використовують поліоли, зокрема пентаеритрит. Інколи, як наприклад у випадку епоксиполімерів, джерелом вуглецю може виступати плівкоутворювач. До типових каталізаторів коксоутворення відносять солі та ефіри ортофосфорної кислоти. Сечовина (карбамід), поліамідні та аміноформальдегідні олігомери, гуанідин, меламін та його похідні, хлор парафін найчастіше застосовують в якості газоутворювачів.

Вогнезахисний ефект інтумесцентних покриттів пов'язаний із поглинанням енергії полум'я за рахунок ендотермічних хімічних реакцій та фазових перетворень з наступним утворенням теплоізолюючого фізичного бар'єру у вигляді спіненого коксового шару [3]. Спрощено механізм утворення такого шару представляють як сукупність послідовних і паралельних процесів: виділення неорганічної кислоти; етерифікація (плавлення композиції під час етерифікації або безпосередньо перед нею); формування вуглецево-неорганічного залишку; спінювання в'язкої карбонізованої маси газоподібними продуктами деструкції; твердіння спіненого коксового шару за рахунок взаємодії з продуктами розкладання кислоти [4].

Слід відмітити, що кожна складова інтумесцентної системи може по різному впливати на процеси термоокислювальної деструкції, що обумовлює вимоги до їх вибору. Так, плівкоутворювач, що виконує роль зв'язуючого, окрім основних своїх функцій, повинен розкладатися чи переходити у в'язкотекучий стан за таких же температур, при яких відбувається деструкція пінококсоутворюючих сполук. Введення до складу вогнезахисних покриттів металовмісних сполук змінює як характер перебігу хімічних реакцій, так і реологічні властивості системи, що дозволяє у певних межах регулювати температуру переходу її до пластичного стану (температуру склування). Зміна температури склування залежить від фізичних, фізико-хімічних, хімічних взаємодій на межі розподілу фаз «полімер-наповнювач». У роботі [6] показано вплив металовмісних добавок на структуру наповненого полімеру за величиною модуля пружності у високоеластичному стані, а також за концентрацією вузлів хімічної сітки або оберненої до неї величини молекулярної маси міжвузлового фрагменту ( $M_c$ ), яку визначають за результатами термомеханічних досліджень.

**Постановка завдання та його вирішення.** Метою даної роботи є дослідження впливу металовмісних добавок на термомеханічні властивості інтумесцентних вогнезахисних епоксидних покриттів.

Для експериментальних досліджень було обрано в якості базового вогнезахисного покриття композицію ЕКПГ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, отвердженого моноціанетилдиетилен-триаміном марки УП-0633М. Для модифікації епоксидного олігомеру використовували реакційноздатний олігоєфір ГЕПТ-2, а для надання олігомеру біоцидних властивостей було обрано біоцидну добавку марки Гембар. Для зниження горючості використовували амофос, що являє собою азотно-фосфорне концентроване розчинне добриво, яке містить близько 10-12 % N і 45-52 %  $P_2O_5$  і складається, основним чином, з моноамонійфосфату  $NH_4H_2PO_4$  та частково диамонійфосфату  $(NH_4)_2HPO_4$  – (МАФ) та активовану базальтову луску – АБЛ ( $SiO_2$ –30,2;  $FeO+Fe_2O_3$ –16,1;  $TiO_2$ –1,6;  $Al_2O_3$ –14,0;  $CaO$ –9,6;  $MgO$ –4,1). В якості металовмісних добавок використовували оксид міді (II), оксид цинку (II), оксид ванадію (V) та бентоніт (матеріал на основі глини з відсотковим вмістом по масі:  $SiO_2$ –72,5;  $TiO_2$ –0,27;  $Al_2O_3$ –14,45;  $Fe_2O_3$ –1,23;  $CuO$ –1,5;  $MgO$ –2,8;  $K_2O$ –0,29;  $Na_2O$ –1,55). Добавки вводилися до складу епоксиполімерів у кількості 10 м.ч.

Дослідження структури модифікованих епоксиполімерів проводили методом термомеханічного аналізу за допомогою консистометра Геппле-

ра при одноосовому стиску під навантаженням 50 Н. Швидкість нагріву – 1,5-2°C/хв. Випробування здійснювали на циліндричних зразках діаметром і висотою 10 мм.

За методиками [7] було визначено температуру склування ( $T_C$ ), рівноважний модуль високоеластичного стану ( $E_\infty$ ), величину відносної деформації у високоеластичному стані ( $\epsilon_{\text{відн}}$ ) та молекулярну масу фрагмента ланцюга між вузлами сітки ( $M_C$ ).

Результати дослідження залежності величини відносної деформації у високоеластичному стані  $\epsilon_{\text{відн}}$  при сталому навантаженні 50 Н від температури епоксиполімерів наведено на рис. 1.

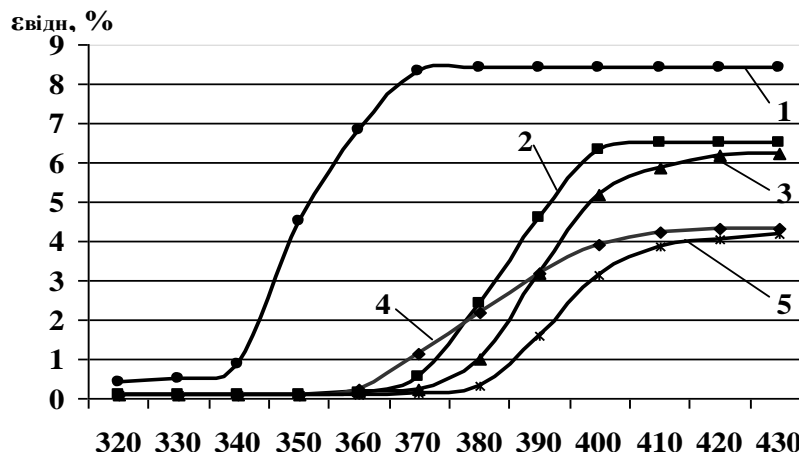


Рис. 1. Залежність величини відносної деформації у високоеластичному стані  $\epsilon_{\text{відн}}$  при сталому навантаженні 50 Н від температури епоксиполімеру ЕКПГ (1) та епоксиполімерів ЕКПГ з добавками 10 м.ч. бентоніту (2),  $\text{CuO}$  (3),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (4),  $\text{ZnO}$  (5)

Порівняльний аналіз отриманих результатів впливу металовмісних добавок на фізичні властивості та структурні параметри наповнених епоксиполімерів з результатами даних проведених досліджень термоокиснювальної деструкції [8] та кратності спучування ( $K_C$ ) епоксиполімерів [9] представлений у табл. 1. Як видно з рис. 1 і даних табл. 1, введення до композиції металовмісних добавок призводить до зростання температури склування зразків. Так, наприклад, добавка  $\text{ZnO}$  збільшує температуру склування на 43 К. Разом з тим, розширюються температурні інтервали переходу епоксиполімерів з металовмісними добавками (№№ 2-5, табл. 1) у високоеластичний стан ( $\Delta T$ ), а довжина міжвузлового фрагменту у порівнянні із композицією без добавок (№ 1, табл. 1) зменшується в 1,6-2,7 разів.

Із табл. 1 видно, що найбільш інтенсивне виділення газів відбувається ще до переходу системи у в'язкотекучий стан за температур від 210-230°C для епоксиполімеру без добавок і 270-330°C, 220-360°C, 260-360°C, 260-350°C для бентоніту,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$  відповідно.

Отже, на формування спіненого коксового шару газу, що виділяються за цих температур, впливають у незначній мірі. Процес спінення коксового шару буде визначатися газоутворенням після переходу системи у в'язкотекучий стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння, про що можна судити з кривих ДТА [8]. Були встановлені температурні інтервали: 355-455°C для епоксиполімеру без добавок і 380-

420°C, 385-440°C, 375-430°C, 392-440°C для бентоніту, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO відповідно. Втрати маси зразків епоксиполімерів (що відповідає швидкості газоутворення) у цих інтервалах становлять 10, 7, 9, 9 і 4 для епоксиполімеру без добавок, бентоніту, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO відповідно, що задовільно корелює із результатами досліджень кратності спучування (табл. 1).

**Табл. 1. Кратність спучування K<sub>C</sub>, фізичні властивості і структурні параметри наповнених епоксиполімерів**

№	Композиція	T <sub>C</sub> , К	ΔT (T <sub>BE</sub> -T <sub>C</sub> ), К	ε <sub>відн</sub> , %	E <sub>∞</sub> , МПа	M <sub>C</sub> , кг/моль	ΔT <sub>1</sub> <sup>*</sup> , °C[8]	ΔT <sub>2</sub> <sup>**</sup> , °C[8]	K <sub>C</sub> [9]
1.	ЕКПГ	338	29	8,4	4,50	1210,0	210- 230	355- 455	17
2.	ЕКПГ +10 м.ч. бентоніт	374	43	6,5	9,0	742,0	270- 330	380- 420	-
3.	ЕКПГ +10 м.ч. CuO	377	46	6,2	9,0	775,7	220- 360	385- 440	18,7
4.	ЕКПГ +10 м.ч. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	362	60	4,3	14,0	509,1	260- 360	375- 430	19,3
5.	ЕКПГ +10 м.ч. ZnO	381	51	4,2	16,0	440,3	260- 350	392- 440	11,7

\* ΔT<sub>1</sub> – температурний інтервал, що відповідає найбільш інтенсивному виділенню газів;

\*\* ΔT<sub>2</sub> – температурний інтервал від моменту переходу системи у в'язкотекучий стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння.

**Висновки.** Встановлено, що модифікація епоксиполімерів металовмісними добавками призводить до зміни термомеханічних властивостей, які необхідно враховувати при виборі складових інтумесцентної системи. Показано, що швидкість газовиділення в температурному інтервалі після переходу системи у в'язкотекучий стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння, визначає кратність спучування інтумесцентного складу.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Трифонова О.Н. Оптимизация огнезащиты металлических конструкций / О.Н. Трифонова // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – №. 1. – С. 58-62.

2. Вахітова Л.М. Вогнезахисна ефективність інтумесцентного покриття з домішками нанодисперсних речовин за умов гідротермального старіння / Л.М. Вахітова, Н.А. Таран, В.Л. Дріжд, С.П. Придятько // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2015. – Т. 20. – №. 2 (54). – С. 83-92.

3. Вахітова Л.М. Хімічні рішення проблем вогнезахисту / Л.М. Вахітова, К.В. Калафат, В.Л. Дріжд, Н.А. Таран // Наука та інновації. – 2015. – Т. 11, № 6. – С. 47-56.

4. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной

горючести / Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.

5. Афанасенко К.А. Снижение показателей пожарной опасности полимерных композиционных материалов путем применения связующих, склонных к карбонизации [Электронный ресурс] / К.А. Афанасенко, П.А. Билым, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 34. – С. 12-17. – режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol34/afanassenko.pdf>.

6. Яковлева Р.А. Влияние дисперсных минеральных наполнителей на термомеханические свойства и структуру эпоксиполимеров [Электронный ресурс] / Р.А. Яковлева, Н.В. Саенко, Р.А. Быков, Н.Н. Зафтонова // Науковий вісник будівництва. – 2011. – №. 63. – Режим доступа до журн.: [https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/63\\_2011/yakovleva.pdf](https://vestnik-construction.com.ua/images/pdf/63_2011/yakovleva.pdf).

7. Парамонов Ю.М. Термомеханический анализ трехмерных эпоксиполимеров / Ю.М. Парамонов, Д.С. Вашевко, В.Н. Артемов, М.К. Пактер // Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе. – М.: НИИТЭХим, 1981. – С. 37 – 45.

8. Григоренко О.М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених епоксиполімерів [Електронний ресурс] / О.М. Григоренко, К.М. Карпець // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вып. 35. – С. 50–60. – Режим доступа до журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/grigorenko.pdf>.

9. Григоренко О.М. Дослідження спучування вогнезахисних епоксисамінних покриттів, модифікованих металовмісними добавками [Електронний ресурс] / О.М. Григоренко, Є.С. Золкіна // Проблемы пожарной безопасности. – 2018. – Вып. 43. – С. 31–37.

*Отримано редколегією 01.10.2018*

А.Н. Григоренко, А.П. Михайлюк, Е.С. Золкіна

#### **Исследование влияния изменения термомеханических свойства на вспучивание огнезащитных эпоксисаминных покрытий**

Исследовано изменение термомеханических свойств эпоксиполимеров, модифицированных металлсодержащими добавками. Показано, что скорость газовыделения в температурном интервале после перехода системы в вязкотекучее состояние до момента фазового перехода из пластичного состояния к отверждению, определяет кратность вспучивания интумесцентного состава.

**Ключевые слова:** эпоксиполимер, вспучивание, металлсодержащие добавки, термомеханические свойства, огнезащита.

O. Hryhorenko, A. Mikhailuk, Y. Zolkina

#### **Investigation of the effect of changes in thermomechanical properties on the swelling of fire retardant epoxyamine coatings**

The change in the thermomechanical properties of epoxy polymers modified with metal-containing additives was investigated. It is shown that the rate of gas evolution in the temperature interval after the transition of the system to the viscous state prior to the time of the phase transition from the plastic state to curing, determines the rate of expansion of the intumescent composition.

**Keywords:** epoxy-polymer, intumescence, metal-containing additives, thermomechanical properties, fire protection.