

УДК 667.637.4:699.81

Л.М. ВАХІТОВА<sup>1</sup> (к.х.н., ст. наук. співроб.)

Н.А. ТАРАН<sup>2</sup> (к.х.н., доцент)

В.Л. ДРІЖД<sup>1</sup> (мол. наук. співроб.)

С.П. ПРИДАТЬКО<sup>2</sup> (к.х.н., доцент)

А.Ф. ПОПОВ<sup>1</sup> (д.х.н., академік НАНУ)

<sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ

<sup>2</sup>Красноармійський індустріальний інститут, м. Красноармійськ

## ВИЗНАЧЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ТА АТМОСФЕРОСТІЙКОСТІ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ З НАНОДИСПЕРСНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Показано, що добавки нанорозмірних речовин у вогнезахисну інтумесцентну композицію підвищують її довговічність та стійкість до впливу агресивних атмосферних чинників. Встановлено, що руйнування покриття за умов прискорених кліматичних випробувань розпочинається з вимивання пентаеритриту та поліфосфату амонію. Присутність наноглини та наноксиду титану значно уповільнює цей процес. Встановлено, що додавання в інтумесцентну композицію органоглини - цетил-триметиламоній-монтморилоніту збільшує вогнезахисну ефективність покриття.

**Ключові слова:** інтумесцентне покриття, прискорені кліматичні випробування, вогнезахисна ефективність, довговічність, органоглина, наноксид титану

Створення матеріалів зниженої горючості, а також розробка специфічних сповільнювачів горіння, антипіренів, є актуальною проблемою сучасної хімії полімерів. В промисловості для виробництва тонкошарових вогнезахисних покриттів будівельних конструкцій широко використовуються інтумесцентні (що спучуються) покриття [1]. Традиційна інтумесцентна система зазвичай складається з чотирьох основних компонентів: каталізатор коксування (фосфати, поліфосфати амонію (ПФА)); карбонізуючий агент (поліспирти, як правило, пентаеритрит (ПЕ)); газоутворювач (похідні меламіну (МА), диціандіаміду, сечовини), полімер [1].

Слід очікувати, що у процесі експлуатації покриття відбуваються різноманітні хімічні перетворення, вимивання, вивітрювання компонентів і, як наслідок, зміна функції вогнезахисту. У зв'язку з цим проблема визначення довговічності та вогнезахисних властивостей покриття за умов дії навколишнього середовища є актуальною [2].

Щоб дослідити основні фактори навколишнього середовища, що впливають на довговічність спучених покриттів, застосовувалась методика прискореного (штучного) старіння, яку викладено у європейському стандарті ETAG – 018-2 [3], та розроблена авторами методика гідротермального старіння.

### Експериментальна частина

За типовою рецептурою були виготовлені інтумесцентні фарби. У якості базового вогнезахисного складу було досліджено водну інтумесцентну композицію ІС-0 – поліфосфат амонію (ПФА)/пентаеритрит (ПЕ)/меламін (МА)/співполімер етилену з вінілацетатом (ЕВА) при співвідношенні компонентів 2:1,0:1,0:1,5. До цієї полімерної композиції додавали 0,44 частин оксиду титану (зразок ІС-1) або суміші оксиду титану з наноречовинами:

-органоглина цетилтриметиламоній-монтморилоніт (ЦТА-ММТ), яку отримували за методикою [4], 2 % ( зразок ІС-2);

- нанорозмірний оксид титану n-TiO<sub>2</sub>, 2 % (зразок ІС-3 ).

Методику приготування інтумесцентної системи описано в [5].

Виготовлене вогнезахисне покриття наносили на металеві пластини розміром 200 x 300 мм, піддавали різним циклам прискореного старіння, а потім проводили випробування на вогнезахисну ефективність у спеціальній печі. Для визначення коефіцієнту спучення в умовах прискорених кліматичних випробувань покриття наносили на металеві пластини 50 x 50 мм та витримували разом з пластинами для спалювання.

*Метод прискорених кліматичних випробувань за ETAG 018-2* [3]. Для зразків ІС-0 – ІС-3 були проведені цикли прискореного старіння: 0 (немає старіння), 11 циклів (імітують 5 років служби), 21 цикл (імітують 10 років служби) і 32 цикли (імітують 15 років служби). Всі зразки мали товщину покриття (1,5 ± 0,2) мм.

Один цикл штучного старіння проводився за умов:

4 години при температурі  $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$  та відносній вологості  $(80 \pm 5)\%$ ,

16 годин при температурі  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  та відносній вологості  $(50 \pm 5)\%$ ,

4 години при температурі  $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$  та відносній вологості  $(50 \pm 5)\%$ .

Цикл має бути повторений відповідну кількість разів без переривання.

*Метод гідротермального старіння.* Зразки інтумесцентних покриттів ІС-1 – ІС-3 виготовляли у вигляді плівок розміром  $50 \times 50$  мм та товщиною  $(1,0 \pm 0,2)$  мм для двох серій експерименту. Для цього фарбу наносили на поліетиленову основу, сушили протягом 21 доби, знімали з основи, вимірювали товщину за допомогою штангенциркуля та вирізали зразки необхідного розміру. Виготовлені зразки плівок певної маси розміщували у кліматичній камері в вертикальному положенні: серія №1 – відносна вологість  $75 \pm 5\%$ ; серія №2 – відносна вологість  $95 \pm 5\%$ . Температура змінювалась через кожні 30 днів циклічно:  $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$  та  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  для кожної серії окремо.

Після випробувань через визначені проміжки часу зразки перевірялись за наступними параметрами:

- зовнішній вигляд – візуальний метод контролю;
- коефіцієнт спучення та зміна маси зразків;
- визначення межі вогнестійкості в умовах стандартної пожежі за ДСТУ Б В.1.1-4-98 [6];
- ІЧ дослідження хімічного складу покриття.

*Визначення коефіцієнта спучення та зміни маси зразків інтумесцентних систем.* Об'ємний коефіцієнт спучення  $K$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) визначали після нагрівання інтумесцентної суміші в уніфікованих умовах за певної температури протягом 5 хв. Значення  $K$  розраховували за формулою:

$$K = \frac{S}{2} \left( \frac{h_1}{m_1} + \frac{h_2}{m_2} \right), \quad (1)$$

де  $S$  – площа зразка, що спучується;

$h_1, h_2$  – висота спученого шару в паралельних визначеннях;

$m_1, m_2$  – маса наважок суміші у паралельних пробах.

Відносне зменшення маси наважки (%) розраховували за формулою:

$$\Delta m = \left( \frac{m_1 - m_1'}{m_1} + \frac{m_2 - m_2'}{m_2} \right) \frac{100}{2}, \quad (2)$$

де  $m_1', m_2'$  – маса наважок після спучення.

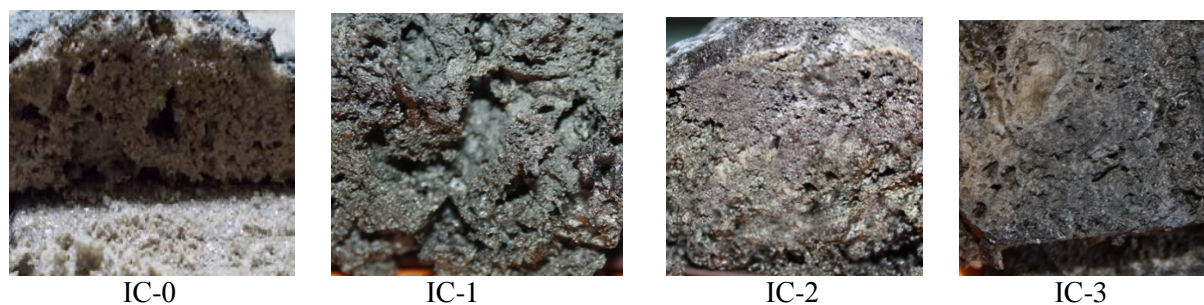
### Результати досліджень та їх обговорення

В Україні у переліку державних стандартів методика щодо визначення терміну експлуатації вогнезахисних покриттів відсутня, тому для дослідження було використано підхід, який викладено у європейському стандарті ЕТАГ – 018-2 [3]. Метод гідротермального старіння не дозволяє спрогнозувати термін служби покриття у роках, проте дає інформацію щодо хімічних перетворень та зберігання цілісності покриття у процесі його експлуатації за умов Z2 та частково Z1 (у частині високої вологості) при сезонних коливаннях температури у приміщенні від  $5$  до  $40^\circ\text{C}$  та відносній вологості повітря від  $75$  до  $95\%$  відповідно до вимог європейському стандарту ЕТАГ 018 [3].

Візуальні спостереження свідчать, що у зовнішньому вигляді зразку ІС-0 спостерігаються помітні зміни після кожного тесту прискореного старіння за ЕТАГ – 018-2, а після 21 циклу покриття зовсім відшаровується від металевої пластини. Зовнішній вигляд покриттів ІС-2 і ІС-3 та адгезія до металевої пластини цих зразків не змінюються протягом 32 циклів. На поверхні інтумесцентного покриття ІС-1 з'являються незначні кратери між 21 та 32 циклами. За умов гідротермального старіння можна констатувати: за 2 роки не відбулося руйнування покриття, а його міцність мало відрізняється від міцності вихідних зразків. Поверхня покриттів

IC-2 та IC-3 залишається суцільною, гладкою, без тріщин та зморщок, на відміну від цього зразок IC-1 придбав крихкість, у його зовнішньому вигляді з'являються дрібні дефекти.

На рис.1 показано, як відрізняються за структурою зразки коксового шару в залежності від додавання наноксиду титану чи наноглини. Слід зазначити, що структура коксового спученого шару, що містить добавки наноречовин, відрізняється від базового більшою твердістю, міцністю і дрібнопористою структурою каркасу. Такий коксовий залишок добре захищає матеріал підкладки від впливу тепла і полум'я, що призводить до високих значень вогнезахисної ефективності покриттів або до зниження горючості полімерних матеріалів.



**Рис. 1.** Коксові залишки інтумесцентних покриттів після 11 циклів прискорених кліматичних випробувань за ETAG 018-2

Окремими дослідженнями було визначено коефіцієнт спучення покриттів у кінці кожного з циклів. Згідно з даними табл. 1 спостерігається тенденція до збереження параметру спучення покриттів, що мають у своєму складі наноречовини: падіння  $K$  протягом 32 циклів старіння складає 8 – 10 % на відміну від покриття з оксидом титану IC-1, де спучення зменшується на третину (табл.1, № 2). Покриття, в якому відсутній наповнювач (IC-0), значно втрачає здатність до створення спученого каркасу на першому етапі випробувань – після 11 циклів.

**Таблиця 1.** Коефіцієнт спучення інтумесцентних покриттів ( $K$ , см<sup>3</sup>/г) після штучного старіння за ETAG 018-2

№	Зразок	Коефіцієнт спучення, см <sup>3</sup> /г				Втрата $K$ , %
		0	11 цикл	21 цикл	32 цикл	
1	IC-0	60	34	12	6	90
2	IC-1	55	50	42	40	27
3	IC-2	52	52	50	48	8
4	IC-3	50	48	50	45	10

Встановлено, що домішки наноксиду титану та наноглини збільшують термін експлуатації інтумесцентного покриття до 15 років порівняно з фарбою IC-1, термін експлуатації якої оцінюється в 12 років [7] (табл.2). При цьому слід зазначити, що межа вогнестійкості металевієї пластини з покриттям IC-2 (ЦТА-ММТ) більша, ніж з покриттям IC-3 ( $n\text{-TiO}_2$ ).

**Таблиця 2.** Межа вогнестійкості  $R$  (хв.) металевих пластин з інтумесцентними покриттями після циклів прискорених кліматичних випробувань

№	Зразок	Термін експлуатації, роки	Межа вогнестійкості $R$ , хв.				Втрата $R$ , %
			0	11 цикл	21 цикл	32 цикл	
1	IC-0	3	36	29	23	17	52
2	IC-1	12	44	43	40	38	14
3	IC-2	15	50	48	47	46	8
4	IC-3	15	54	54	52	50	7

Для дослідження атмосферостійкості вогнезахисного покриття було використано методику гідротермального старіння. В табл. 3 наведено дані зміни маси зразків ІС-1 – ІС-3 протягом 840 днів при відносній вологості ( $75 \pm 5$ ) %. Втрата маси покриттів ІС-1 – ІС-3 приблизно однакова і складає 4 – 6 % від початкової ваги.

**Таблиця 3.** Зміна маси зразків (Dm, %) інтумесцентних покриттів за умов гідротермального старіння після витримки при відносній вологості ( $75 \pm 5$ ) %

Кількість діб	ІС-1	ІС-2	ІС-3
7	+1,85	+1,23	+1,85
14	-0,37	-0,94	-0,37
30	+0,29	+1,08	+0,29
60	-0,45	-0,32	-0,45
120	+0,61	-0,42	+0,61
240	-2,53	-1,42	-2,53
360	-4,06	-2,15	-4,06
540	-4,54	-2,84	-4,54
840	-5,73	-3,96	-5,73

Примітка. «+» додавання маси, «-» - втрата маси

Протягом перших шести місяців спостерігається зміна маси в межах  $\pm 1\%$  (що може бути похибкою вимірів або слідством міграції води). Стабільна втрата маси, яка може бути пов'язана з руйнуванням покриття, спостерігається після 200 днів витримки при вологості 75 %.

Параметри спучення вогнезахисних фарб ІС-1 – ІС-3 наведено у табл. 4. Вони свідчать про те, що довгостроковий вплив вологи на інтумесцентні покриття знижує значення К на 20 – 21 % для ІС з наноречовинами та на 31 % для ІС-1.

Для вивчення впливу добавок (ЦТА-ММТ та n-TiO<sub>2</sub>) на хімічні перетворення, що відбуваються у вогнезахисних системах за умов гідротермального старіння та за методикою прискореного старіння ЕТАГ – 018-2 було проаналізовано ІЧ-спектри інтумесцентних систем до та після випробувань.

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри інтумесцентних композицій ІС-1 – ІС-3 до і після кліматичних випробувань. ІЧ-спектри інтумесцентних систем містять смуги поглинання, типові для суміші ПЕ, ПФА, МА і співполімера ЕВА.

**Таблиця 4.** Коефіцієнт спучення (К, см<sup>3</sup>/г) інтумесцентних покриттів за умов гідротермального старіння після витримки при відносній вологості ( $75 \pm 5$ ) %

Кількість діб	ІС-1	ІС-2	ІС-3
7	35	51	33
14	32	50	31
30	36	54	41
60	34	51	41
120	32	54	31
240	31	47	30
360	27	41	27
540	22	37	28
840	24	41	26
Зниження К, %	31	20	21

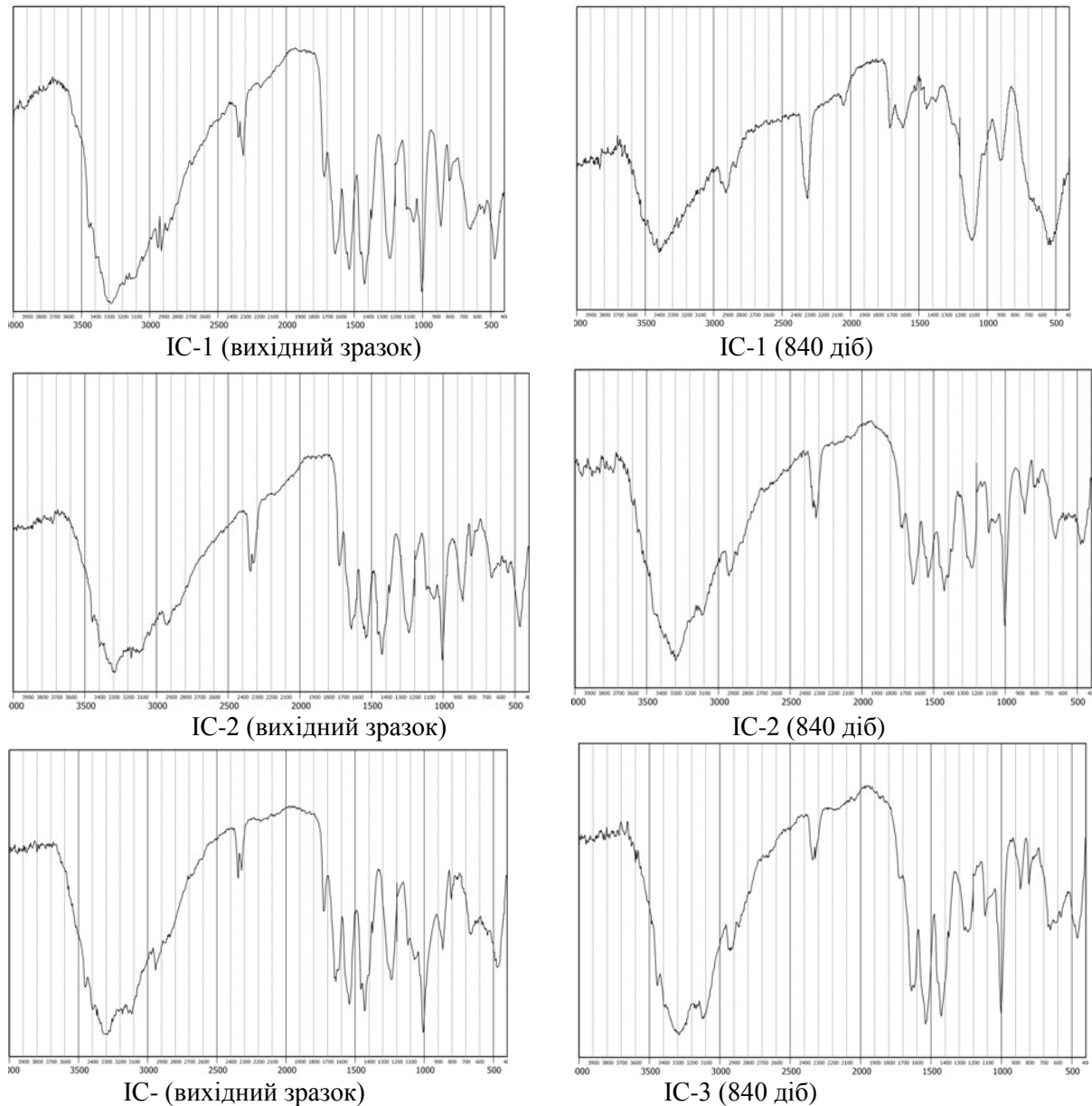
Абсорбційні максимуми при 2880 – 2950 см<sup>-1</sup> відповідають валентним коливанням -СН-, -СН<sub>2</sub>-груп, а смуга 1710 см<sup>-1</sup> – карбонильній групі полімеру. Смуги 3321 см<sup>-1</sup>, 3176 см<sup>-1</sup>, 2957 см<sup>-1</sup> і 1668 см<sup>-1</sup> вказують на NH-групу, що міститься в ПФА, МА, на ОН-зв'язок в ПЕ. Поглинання при 1253 см<sup>-1</sup>, 1078 см<sup>-1</sup>, 1013 см<sup>-1</sup> і 889 см<sup>-1</sup> відносяться до -Р=О зв'язку в ПФА, -С-О-Н-зв'язку в ПЕ, -С-О-С-групи в співполімері ЕВА та триазинового кільця в МА відповідно.

Аналіз ІЧ-спектрів, що наведені на рис. 2, дозволяє зробити такі висновки:

–деградація покриття в процесі прискорених кліматичних випробувань починається з міграції ПЕ та ПФА на поверхню покриття з наступним вимиванням цих компонентів, співполімер у свою чергу розкладається на мономери;

– додавання наноречовин у склад інтумесцентних систем запобігає суттєвій зміні хімічного складу зразків в цих умовах.

Таким чином, показано, що додавання нанодисперсних речовин в класичну інтумесцентну композицію поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/співполімер ЕВА підвищує її вогнезахисну ефективність, стійкість до впливу атмосферних агресивних чинників та пролонгує термін експлуатації покриття на три роки.



**Рис. 2.** ІЧ-спектри інтумесцентних покриттів після гідротермального впливу за умов 75 % вологості

На наш погляд, органоглина і нанодисперсний оксид титану прискорюють реакції окислювального дегідрування, які призводять до формування сполучених подвійних зв'язків; беруть участь в процесах міжмолекулярного зшивання, а також реакціях, пов'язаних з впровадженням атомів металів в структуру полімерного коксового залишку. Результати цих досліджень можуть

бути покладені в основу вдосконалення рецептур інтумесцентних матеріалів з поліпшеними вогнезахисними та експлуатаційними характеристиками.

### Бібліографічний список

1. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т.19, №8. – С.11 – 58.
2. Срок службы огнезащитных покрытий вспучивающегося типа / Л.Н. Вахитова, М.П. Лапушкин // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – №2(50). – С.58 – 60.
3. ETAG 18-2 Fire protective products Part 2: Reactive coatings for fire protection of steel elements / Edition June 2006. – Brussels.: EOTA, 2006. – 35 p.
4. Органомодифицированный монтмориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем / Л.Н. Вахитова, Н.А. Таран, М.П. Лапушкин [и др.] // Хім. пром-сть України. – 2014. – №1. – С. 57 – 62.
5. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония–пентаэритрит–амин / Л.Н. Вахитова, Н.А. Таран, М.П. Лапушкин [и др.] // Теор. и эксперим. химия. — 2012. — №3. — С.163–167
6. ДСТУ Б В 1.1-4-98. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги. – Введ. 1998 – 04 – 01. – К.: ДП Укрархбудінформ, 1998. – 18 с.
7. Огнезащита стальных конструкций / Л.Н. Вахитова, К.В. Калафат – К.: Метинвест, 2014. – 150 с.

Надійшла до редакції 28.04.2016

**Л.Н. Вахитова<sup>1</sup>, Н.А. Таран<sup>2</sup>, В.Л. Дрижд<sup>1</sup>, С.П. Придятько<sup>2</sup>, А.Ф. Попов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Інститут фізико-органічної хімії та углехімії ім. Л. Литвіненка НАН України, г. Київ

<sup>2</sup> Красноармейский индустриальный институт, г. Красноармейск

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ И АТМОСФЕРОСТОЙКОСТИ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Показано, что добавки наноразмерных соединений в огнезащитную интумесцентную композицию повышают долговечность и устойчивость к воздействию агрессивных атмосферных факторов. Установлено, что разрушение покрытия в условиях ускоренных климатических испытаний начинается с вымывания пентаэритрита и полифосфата аммония. Присутствие наноглины и наноксида титана значительно замедляет этот процесс. Установлено, что добавление в интумесцентную композицию органоглины цетилтриметиламмоний-монтмориллонита увеличивает огнезащитную эффективность покрытия.

**Ключевые слова:** интумесцентное покрытие, ускоренные климатические испытания, огнезащитная эффективность, долговечность, органоглина, наноксид титана

**L.N. Vahytova<sup>1</sup>, N.A. Taran<sup>2</sup>, V.L. Dryzhd<sup>1</sup>, S. P. Prydatko<sup>2</sup>, A.F. Popov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Kyiv

<sup>2</sup>Krasnoarmiysk Industrial Institute, Krasnoarmiysk

### DETERMINATION OF DURABILITY AND WEATHER-RESISTANCE OF THE INTUMESCENT COATING WITH NANODISPERSED SUBSTANCES

It is shown that the additions of nano-sized compounds in fire retardant intumescent composition increase its durability and resistance to aggressive atmospheric factors. It was found that disruption of the coating under accelerated climatic tests begins with elution of pentaerythritol and ammonium polyphosphate. The presence of organoclay and nanooxide titanium significantly slows down the process. It was found that intumescent composition with cetyltrimethylammonium-montmorillonite has a higher fire-protective efficiency.

**Key words:** intumescent coating, accelerated climatic tests, fire-protective efficiency, durability, organoclay, nanooxide titanium