

УДК 667.637.4:699.81

Н.А. ТАРАН¹ (канд. хім. наук, доц.)

В.Л. ДРІЖД² (мол. наук. співроб.)

Л.М. ВАХІТОВА² (канд. хім. наук, ст. наук. співроб.)

С.П. ПРИДАТЬКО¹ (канд. хім. наук, доц.)

А.Я. МАХНО³ (канд. хім. наук, ст. наук. співроб.)

¹Красноармійський індустріальний інститут, м. Покровськ, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна

³Донецький національний університет, м. Вінниця, Україна

ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНОГЛИН В ТЕХНОЛОГІЇ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Розроблено методики отримання органомодифікованих монтморилонітів (органоглин) з бентонітової глини Дашуківського родовища (Україна). Встановлено, що монтморилоніти, які мають у своїй структурі четвертинні амонієві катіони, значно підвищують динамічну в'язкість та статичну межу текучості інтумесцентних фарб, запобігають седиментації компонентів. Утворюється стала структурована система, що створює технологічні переваги при нанесенні та експлуатації вогнезахисного покриття. Показано, що коефіцієнт спучування покриття з додаванням наноглин залежить від показника динамічної в'язкості фарби.

Ключові слова: інтумесцентне вогнезахисне покриття, органоглина, коефіцієнт спучування, динамічна в'язкість.

Проведення досліджень у напрямку розробки ефективних та екологічних вогнезахисних покриттів продиктовано цілою низкою актуальних проблем у галузі пожежної безпеки на гірничих підприємствах України. Пожежі призводять до чималих економічних, матеріальних збитків, а найголовніше, становлять загрозу життю і здоров'ю працівників шахт і гірничорятувальників. Частка збитку від підземних пожеж досягла 27% від загального обсягу і стала домінуючою серед всіх видів збитку від аварій на шахтах. На долю пожеж припадає 74% всіх аварій, в ліквідації яких бере участь гірничорятувальна служба [1, 2].

В зв'язку з цим проблема пошуку удосконалених рецептур вогнезахисних покриттів є необхідною та своєчасною. Застосування для цієї мети органомодифікованих наноглин (органоглин) дозволяє вирішувати цілий комплекс проблем та технічних обмежень: зменшення вражаючих факторів на людину та довкілля при розпаді покриття в умовах пожежі за рахунок відсутності галогеновмісних антипіренів та зниження димоутворення у присутності наноглин; підвищення міцності покриття та його терміну експлуатації завдяки наноструктурній організації шаруватих силікатів, що обумовлюють бар'єрні та захисні властивості; надійне забезпечення нормованої межі вогнестійкості несучих та огорожувальних конструкцій згідно національних стандартів.

За підсумками літературних даних та попередніх досліджень у якості оптимальних нанододатків для інтумесцентних органорозчинних систем було визначено монтморилоніт, модифікований катіонами четвертинних амонієвих солей, що містять алкільні ланцюги жирного ряду [3-5]. Двоїстий характер дії цих сполук (як ефективних згущувачів та антипіренів) має забезпечити інтумесцентному покриттю додаткові поліпшені показники вогнезахисної ефективності за двома напрямками:

- створення сталого наноструктурної системи за рахунок максимального розподілення органоглини в об'ємі вогнезахисної фарби, яке контролює реологічні властивості фарби та перешкоджає седиментації компонентів у процесі формування покриття при його висиханні на конструкції;

- забезпечення сприятливого середовища для структурної організації електрофільного п'ятикоординатного фосфору поліфосфату амонію (чи його фрагментів) та нуклеофільних центрів пентаеритриту і меламіну по аналогії з нанорозмірними рідкими системами (міцели,

мікроемульсії), на основі катіонних поверхнево-активних речовин, що значно прискорюють нуклеофільні процеси у фосфорних та фосфонових кислотах.

Для проведення досліджень була використана бентонітова глина Дашуківської ділянки Черкаського родовища, з якої було вилучено ММТ за методикою [4]. Na-форму монтморилоніту отримано шляхом обміну катіонів глинистого мінералу за методикою, описаною в експериментальній частині. Na-ММТ потім модифікували цетилтриметиламоній бромідом (ЦТАБ) та таловим біс-гідроксіетилметиламоній хлоридом (ТГЕМХ) (див. експериментальну частину).

У даній роботі здійснена порівняльна характеристика синтезованих органоглин ЦТА-ММТ та ТГЕМ-ММТ з комерційним аналогом органоглиною Organoclay 801D виробництва китайської фірми «Zhejiang».

Структуру та склад продуктів підтверджено методами ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

На рис. представлені дані скануючої електронної мікроскопії, які дозволяють встановити розмір частинок досліджуваних глин. З цих даних походить, що завдяки процедурі органо-модифікації ММТ здійснюється зменшення розміру частинок природного наносилікату в 3-4 рази, а отримані з глини Дашуківського родовища органо-модифіковані монтморилоніти (ЦТА-ММТ та ТГЕМ-ММТ) з більшою вірогідністю ніж комерційний продукт Organoclay 801D можуть буди віднесені до наносполук.

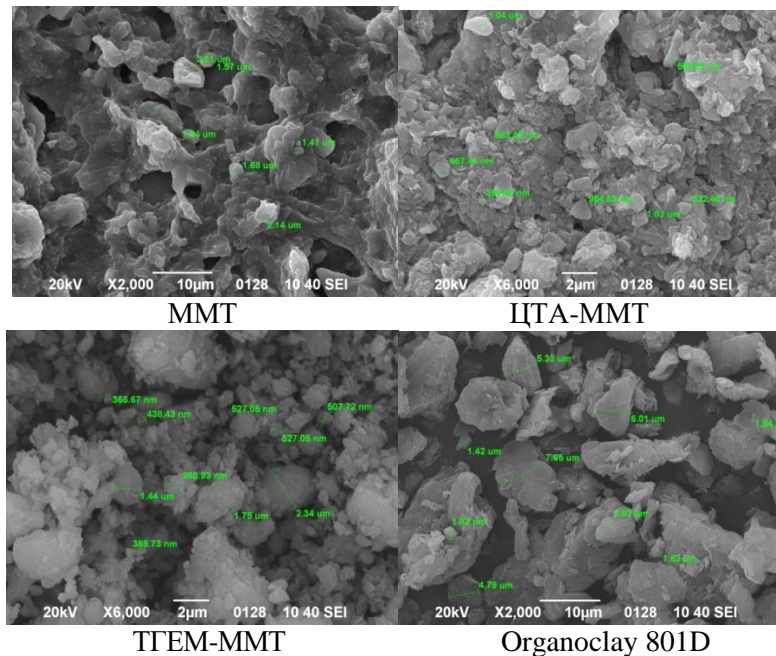


Рис.1. СЕМ фотографії органоглин

Визначення елементного складу за методом рентгенофлуоресцентного аналізу наноглин (табл. 1) свідчить про незначну відмінність вмісту основних елементів, що вірогідно пов'язано з різницею складу вихідних природних силікатів, які були застосовані для одержання органоглин.

Таким чином, у результаті проведених досліджень була продемонстрована можливість інтеркаляції четвертинних онієвих катіонів в монтморилоніт вітчизняного походження.

Формування структурованого вогнезахисного покриття з максимально рівномірним розподіленням учасників цільових хімічних процесів, що відбуваються в умовах пожежі та є відповідальними за побудову продуктивного теплоізолюючого каркасу, залежать перш за все від динамічної в'язкості та статичної межі плинності вихідної фарби.

Для визначення характеристик динамічної в'язкості та статичної межі текучості були приготовані інтумесцентні фарби за методами [4, 5] з додаванням різних органо-модифікованих ММТ (табл. 2). Коефіцієнти спучування, значення яких представлені у табл. 2, визначали, як описано у [6].

Таблиця 1. Дані елементного аналізу (% мас.) вихідних та органомодифікованих глин

Оксид	ПБА-18	ММТ	ЦТА-ММТ	ТГЕМ -ММТ	Organoclay 801D
SiO ₂	52,42	55,72	53,32	52,81	59,17
Al ₂ O ₃	18,6	19,57	18,61	19,18	12,89
Fe ₂ O ₃	8,34	7,20	7,24	7,43	2,31
CaO	2,64	1,51	1,11	1,12	2,11
MgO	2,28	2,25	1,92	1,80	2,21
TiO ₂	0,42	1,09	1,06	1,32	0,89
Na ₂ O	4,15	3,8	3,62	3,71	1,69

Як походить з даних табл. 2., домішки наноглин у кількості 1 % (бентонітова глина та ММТ, № 1 і 2, табл. 2) майже не впливають на динамічну в'язкість фарби, помітні зміни в'язкості спостерігаються при вмісті органоглини більше 3 %. Інша ситуація виникає при домішках органомодифікованих наноглин (ЦТА-ММТ, ТГЕМ-ММТ, Organoclay 801D, № 3-5, табл. 2), де збільшення в'язкості досягає 3-4 разів.

Загальноприйнятою є інформація, що оптимальна величина динамічної в'язкості вогнезахисних інтумесцентних фарб при нормальних умовах і швидкості зсуву 100 с⁻¹ має знаходитись в інтервалі 14-32 Па·с. Статична межа текучості побічно залежить від динамічної в'язкості, але більшою мірою вона обумовлена тиксотропними властивостями фарби. На основі даних табл.2 неможливо зробити далекосяжні прогнози щодо залежності технологічності нанесення фарби та механізму формування покриття від приведених реологічних характеристик. Однак є очевидним, що органомодифіковані глини є більш продуктивними загущувачами, ніж бентонітова глина та ММТ, а ТГЕМ-ММТ збільшує в'язкість фарби в більшій мірі ніж ЦТА-ММТ. При цьому загальною закономірністю є зниження коефіцієнта спучування інтумесцентного покриття, яке набуває критичних значень (майже у 4-5 разів) при збільшенні вмісту наноглини до 5 %. Збільшення маси коксового шару систем з органоглинами можна пояснити, на наш погляд, тим, що при ексfolіації шаруватого силікату утворюється велика кількість анізотропних наночастинок, які є підсилюючими елементами в матриці полімеру.

Приготована за методом 2 (див. експериментальну частину)

Як основні висновки з проведених досліджень слід зазначити:

- додавання органоглин в інтумесцентну фарбу у будь-якому вигляді зменшує спучування системи в порівнянні з системою, що не містить наноглину;
- залишок коксового шару систем з наноглинами збільшується у середньому на 20-25 % при температурі 340°C.

Останній висновок в купі зі зниженням коефіцієнта спучування свідчить про те, що на початкових стадіях термолізу наноглини інгібують процеси розкладу компонентів системи, уповільнюють газоутворення, а також формують більш міцний коксовий шар. Таким чином, проведені дослідження можуть бути використані в створенні рецептури сталої структурованої інтумесцентної системи з синтезованими наноглинами, що характеризується поліпшеними реологічними властивостями та перешкоджає седиментації компонентів у процесі формування покриття при висиханні на конструкції.

Експериментальна частина

Отримання Na-форми монтморилоніту. До 100 г монтморилоніту додавали 200 мл 1 М розчину хлориду натрію і при періодичному перемішуванні суміш витримували три доби, потім проводили відмивання глини від надлишку хлориду натрію водою. Отриманий золь Na-форми монтморилоніту (Na-ММТ) висушували при температурі 80 °C протягом двох діб до постійної ваги (близько 75 г) і використовували в якості вихідного реагенту для отримання модифікованих глин.

Таблиця 2. Значення динамічної в'язкості, статичної межі текучості та коефіцієнта спучування інтумесцентних вогнезахисних фарб

№	Органоглина	Кількість органоглини, мас. %	Динамічна в'язкість, Па·с	Статична межа текучості, г/100 см ²	Коефіцієнт спучування, см ³ /г	Залишок коксового шару при 340 °С, мас. %
1	ПБА-18	1	8	7,0	54	71
		5	13	12,0	11	74
2	ММТ	1	10	9,2	52	72
		5	18	15,9	14	78
3	ЦТА-ММТ	1	15	12,3	50	75
		3	25	20,1	12	79
4	ТГЕМ-ММТ	1	22	17,6	59	74
		1 ¹⁾	27	18,0	62	78
		3	32	25,6	20	79
5	Organoclay 801D	18	18	15,3	52	75
		3	30	23,8	16	78
6	-	-	7	6,9	64	54

Модифікація Na-ММТ цетилтриметиламоній бромідом.

Метод 1. У колбі ємністю 1000 мл диспергували 25 г Na-ММТ в 200 мл дистильованої води при кімнатній температурі, потім додавали 200 мл 0,05 М розчину цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) в гарячій воді і перемішували на магнітній мішалці протягом 3 год при температурі 50 - 60 °С. Суспензію глини витримували при кімнатній температурі протягом доби, центрифугували, декантували, осад промивали дистильованою водою. Сушили при температурі 60 °С протягом двох діб до постійної ваги. Отримали 23 г монтморилоніту, модифікованого ЦТАБ (ЦТА-ММТ).

Метод 2. В бісерному млині диспергували 25 г Na-ММТ в 50 мл ізопропілового спирту протягом 30 хв, додавали 50 мл води і перемішували ще 30 хв. Потім додавали 5 г ЦТАБ і диспергували суміш протягом 2 год при температурі 60 °С. Суміш центрифугували, зливали рідину і промивали дистильованою водою. Осад сушили при температурі 60 °С протягом двох діб до постійної ваги. Отримали 28 г монтморилоніту, модифікованого ЦТАБ (ЦТА-ММТ).

Модифікація Na-ММТ таловим біс-гідроксіетилметиламоній хлоридом. У колбі ємністю 500 мл диспергували 15 г Na-ММТ в 100 мл ізопропілового спирту при кімнатній температурі протягом 30 хв. Потім в отриману суспензію додавали 5 г талового біс-гідроксіетилметиламоній хлориду (ТГЕМХ) та перемішували 5 год зі зворотнім холодильником при температурі 70 °С. Осад монтморилоніту, модифікованого катіоном ТГЕМ (ТГЕМ-ММТ), центрифугували, осад три рази промивали дистильованою водою та один раз ізопропіловим спиртом шляхом декантації, центрифугували і висушували при кімнатній температурі. Отримали 18 г органоглини ТГЕМ-ММТ.

Для визначення елементного складу мінеральних сполук застосовували метод рентгенофлуоресцентного аналізу за допомогою приладу Спектроскан Макс-GVM. Електронні мікрофотографії досліджуваних зразків отримували на скануючому електронному мікроскопі JSM -6490 LV при прискорюючій напрузі 10 кВ. Для визначення динамічної в'язкості було використано віскозиметр Brookfield.

Библиографический список

1. Залознова, Ю.С. Оцінка стану охорони та безпеки праці й соціально-економічних наслідків їх незабезпечення у вугільній промисловості України / Ю.С. Залознова, І.Г. Брага // Економіка промисловості. – 2011. - №2. – С. 271-279.

2. Білецький, В. Н. Вугільна промисловість України і Польщі: сучасний стан та перспективи / В. Н. Білецький, А.А. Козловська // Схід. – 2008. – № 7. – С. 3-10.

3. Ненахов, С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрыво-безопасность. – 2010. – Т.19, №8. – С.11 – 58.
4. Вахитова, Л.Н. 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. Вахитова, Л.М. Вплив наносполук на структуру коксового шару інтумесцентної композиції / Л.М. Вахитова, Н.А. Таран, В.Л. Дрижд, М.П. Лапушкін, А.Ф. Попов // Хім. промисловість України. – 2013. – №5. – С. 9 - 15.
6. Вахитова, Л.М. Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Сумісна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти / Л.М. Вахитова, К.В. Калафат, М.П. Лапушкін // Хім. пром-сть України. – 2007. – №5. – С. 41 – 46.

Надійшла до редакції 10.05.2016

Н.А. Таран¹, В.Л. Дрижд², Л.Н. Вахитова², С.П. Придятько¹, А.Я. Махно³

¹Красноармейский индустриальный институт, г. Покровск, Украина

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Киев, Украина

³Донецкий национальный университет, г.Винница, Украина

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНОГЛИН В ТЕХНОЛОГИИ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Разработаны методики получения органо-модифицированных монтмориллонитов (органоглин) из бентонитовой глины Дашуковского месторождения (Украина). Установлено, что монтмориллониты, имеющие в своей структуре четвертичные аммониевые катионы, значительно повышают динамическую вязкость и статический предел текучести интумесцентных красок, предотвращают седиментацию компонентов. Образуется стабильная структурированная система, что создает технологические преимущества при нанесении и эксплуатации огнезащитного покрытия. Показано, что коэффициент вспучивания покрытия с добавлением наноглин зависит от показателя динамической вязкости краски.

Ключевые слова: интумесцентное огнезащитное покрытие, органоглина, коэффициент вспучивания, динамическая вязкость.

N.A. Taran¹, V.L. Drizhd², L.N. Vahytova², S. P. Prydatko¹, A.Y. Makhno³

¹Krasnoarmiysk Industrial Institute, Pokrovsk, Ukraine

²L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

³Donetsk National University, Vinnitsa, Ukraine

APPLICATION OF ORGANOCCLAYS IN TECHNOLOGY OF INTUMESCENT FIRE PROTECTIVE COATINGS

The methods of producing organo-montmorillonites (organoclay) from Dashukovsky deposit (Ukraine) bentonite clay have been designed. It was found that montmorillonites having in its structure a quaternary ammonium cations increase considerably a dynamic viscosity and the static yield strength of intumescent paints, prevent sedimentation of the components. The stable structured system is formed that creates technological advantages in the application and operation of fire retardant coating. It is shown that the intumescence coefficient of the coating with the addition of nanoclay depends on the dynamic viscosity of the paint.

Keywords: intumescent fire retardant coating, organoclay, intumescence coefficient, dynamic viscosity.