

Л.М. Вахітова
Н.А. Таран
В.І. Бессарабов
В.Л. Дріжд
С.П. Придятько
А.П. Прудченко

РОЗРОБЛЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ УМОВ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ПОЖЕЖІ З ПОКРАЩЕНИМИ РЕОЛОГІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Мета. Метою даного дослідження є визначення впливу структури органомодифікованих наноглин на реологічні характеристики та вогнезахисну ефективність реактивних покриттів інтумесцентного типу, які можуть бути застосовані для вогнезахисту будівельних конструкцій в умовах вуглеводневої пожежі.

Методи дослідження. Методи дослідження – ІЧ-спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, метод скануючої електронної мікроскопії.

Результати. Досліджено вплив синтезованих органоглин - цетилтриметиламоній-монтморилоніту та талового біс-гідроксіетилметиламоній-монтморилоніту на в'язкість вогнезахисної фарби інтумесцентного типу та фізико-хімічні закономірності формування коксового шару в умовах високих температур.

Наукова новизна. Наукова новизна одержаних результатів полягає у встановленні факту утворення сталого структурованого покриття при додаванні наноглин, а також у розвитку уявлень про механізми перетворень вогнезахисних систем інтумесцентного типу в умовах високих температур. Показано, що динамічну в'язкість та статичну межу текучості вогнезахисних фарб значно підвищують монтморилоніти, модифіковані четвертинними амонієвими катіонами. При цьому коефіцієнт спучення покриття з додаванням органоглин залежить від показника динамічної в'язкості фарби та має тенденцію до зменшення для композицій з більшою в'язкістю. Цей процес супроводжується побудовою продуктивного теплоізолюючого каркасу, що підвищує температуру початку термічної деструкції вогнезахисної композиції та міцність утвореного коксового шару, перешкоджає седиментації компонентів у процесі формування покриття при висиханні на конструкції.

Практична значимість. Практична значимість досліджень пов'язана з тим, що використання модифікованих монтморилонітів у якості реологічних домішок в інтумесцентні системи дозволяє підвищити експлуатаційні характеристики вогнезахисних покриттів. Використані у роботі підходи модифікації бентонітових глин можуть бути рекомендовані як перспективні при розробці економічно доцільних імпортозамінних технологій з отримання органомодифікованих наноглин, а також для розроблення ефективних полімерних інтумесцентних покриттів нового покоління для мінімізації наслідків вуглеводневих пожеж.

Ключові слова: вогнезахист, інтумесцентна система, антипірени, наноглина, динамічна в'язкість, статична межа текучості, коефіцієнт спучення

Вступ.

Статистика аварій в гірничій галузі демонструє, що в більшості випадків це є пожежі [1, 2]. При цьому поряд зі стандартною або «целюлозною» пожежею може розвиватися так звана «вуглеводнева» пожежа, яка є найнебезпечнішою й призводить до найбільш трагічних наслідків. При утворенні метано-повітряних сумішей, що мають при певних концентраціях вкрай низьку температуру і енергію займання, навіть непомітні мікроскопічні іскри від статичного розряду або зіткнення твердих предметів здатні викликати пожежу або вибух - з ударною хвилею, турбулентним полум'ям та іншими вражаючими факторами. Для мінімізації наслідків таких ситуацій застосовуються різні способи вогнезахисту, серед яких найбільш

ефективними є покриття реактивного типу, які при тепловій дії спучуються, утворюючи на поверхні, що захищається, теплоізолюючий коксовий шар. До найбільш поширених реактивних покриттів можна віднести органорозчинні інтумесцентні склади зі стиролакрилатом (СА) в якості зв'язуючого.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Вуглеводнева пожежа характеризується стрімким зростанням температури до 1100 °С в перші 5 хв після загоряння і тепловим потоком близько 150-200 кВт/м². Принцип роботи вогнезахисного покриття в умовах вуглеводневої пожежі полягає в ізолюванні конструкції, що захищається від вогню. Ізоляцію забезпечує термічний бар'єр

(коксівий шар), уповільнюючи швидкість нагріву конструкції і забезпечуючи необхідний клас вогнестійкості. Від структури коксового шару, його міцності, адгезійних властивостей, щільності та об'єму прямим чином залежить прийнятність застосування покриття для умов вуглеводневої пожежі. Ступінь спучення вихідних покриттів досягає десятикратних значень, що і зумовлює низьку теплопровідність цих шарів та захист поверхні від нагрівання і горіння [3]. Використані інгредієнти в області підвищених температур вступають в реакції поліконденсації з утворенням тривимірних структур і в цьому ж температурному інтервалі виділяють при термоокислювальній деструкції газоподібні речовини, в основному аміак, вуглекислий газ і пари води [4]. В результаті відбувається спучення полімерно-олігомерних структур, що утворюються, з одночасною їх карбонізацією.

Традиційна інтумесцентна система складається з трьох основних складових [5, 6]: донор кислоти (фосфати, поліфосфати амонію (ПФА)), карбонізуючий агент (як правило, пентаеритрит (ПЕ) або його аналоги), газоутворювач (похідні меламіну (МА), діціандіаміду, сечовини). Якщо інтумесцентна система використовується у вигляді полімерного вогнезахисного покриття, то вона додатково містить зв'язуюче, наповнювачі та реологічні домішки. Однією з сучасних «зелених» технологій підвищення ефективності вогнезахисних фарб є застосування наноглин, які у вигляді домішок або у складі нанокомпозиту суттєво збільшують вогнезахисні та експлуатаційні властивості матеріалу та суттєво зміцнюють коксовий шар, що є вкрай необхідним ефектом для умов вуглеводневої пожежі [9, 10].

Вогнезахисну дію наноглин стосовно інтумесцентних систем складу ПФА/ПЕ/МА слід розглядати за трьома основними механізмами:

– каталіз або інгібування хімічних процесів між компонентами інтумесцентної системи (ІС) зі зміною механізмів реакцій, їх швидкостей і складу продуктів на всіх етапах термічних перетворень аж до зміни структури і складу коксового шару;

– створення бар'єрних перешкод для доступу кисню в зону горіння і міграції газів, що виділяються;

– участь в процесах карбонізації з утворенням теплоізолюючого коксового шару підвищеної міцності і термостійкості.

Незважаючи на те, що в літературі є дані з вивчення вогнезахисних покриттів [7, 8], які витримують не тільки високі температури, але і удар полум'ям, дослідження їх реологічних якостей і вогнезахисної ефективності є обмеженими. В зв'язку з цим вирішення проблеми пошуку продуктивних загушувачів для інтумесцентних фарб є необхідним та своєчасним.

Актуальність досліджень у запропонованому напрямку продиктована гострою потребою будівельної галузі України в надійній вогнезахисній продукції, що відповідає вимогам та стандартам ЄС стосовно вогнезахисту об'єктів стратегічного значення. Необхідність удосконалення вогнезахисних матеріалів для умов вуглеводневої пожежі обумовлена також глобальною проблемою підвищення пожежної безпеки критично важливих об'єктів в умовах посилення терористичних загроз та війн із застосуванням тяжкої та вибухової зброї, а також негайною необхідністю в особливих заходах безпеки України, як для вугільних, оборонних та інших критично важливих об'єктів у зоні проведення АТО, так і для стратегічних об'єктів та інфраструктури на території країни.

Мета досліджень.

Метою даного дослідження є визначення впливу структури органомодифікованих наноглин на реологічні характеристики та вогнезахисну ефективність реактивних покриттів інтумесцентного типу, які можуть бути застосовані для вогнезахисту будівельних конструкцій в умовах вуглеводневої пожежі.

Обговорення результатів.

Застосування органомодифікованих наноглин дозволяє вирішувати цілий комплекс проблем: 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 [11, 12].

За підсумками літературних даних та попередніх досліджень у якості оптимальних нанододатків для інтумесцентних систем було визначено монтморилоніт, модифікований катіонами четвертинних амонієвих солей, що містять алкільні ланцюги жирного ряду [11-14]. Двоїтий характер дії цих сполук (як ефективних згущувачів та антипіренів) має забезпечити інтумесцентному покриттю додаткові поліпшені показники вогнезахисної ефективності за двома напрямками:

- створення сталої наноструктурної системи за рахунок максимального розподілення наноглини 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 мелаїну, що значно прискорює нуклеофільні процеси у фосфорних та фосфонових кислотах.

Для проведення досліджень була використана глина ПБА-18 Дашуківської ділянки Черкаського родовища, з якої було вилучено монтморилоніт (ММТ) за методикою [13]. Na-форму монтморилоніту отримано шляхом обміну катіонів глинистого мінералу за методикою, описаною в експериментальній частині. Na-ММТ потім модифікували цетилтриметиламоній бромідом (ЦТАБ) і таловим біс-гідроксіетилметиламоній хлоридом (ТГЕМХ), як описано в експериментальній частині.

У цій роботі порівняно реологічні і вогнезахисні характеристики синтезованих органоглин ЦТА-ММТ та ТГЕМ-ММТ з комерційним аналогом наноглиною

Organoclay 801D виробництва китайської фірми «Zhejiang».

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

Дані скануючої електронної мікроскопії дозволяють встановити розмір частинок досліджуваних глин. З цих даних походить, що завдяки процедурі органомодифікації вихідної глини ПБА-18 здійснюється зменшення розміру частинок природного наносилікату в 3-4 рази, а отримані з глини Дашуківського родовища органомодифіковані монтморилоніти (ЦТА-ММТ та ТГЕМ-ММТ) мають розмір частинок у 2-3 рази менший, ніж комерційний продукт Organoclay 801D, який використовується в промисловості як загущувач органорозчинних композицій.

Метод ІЧ-спектроскопії є дуже чутливим до природи і вмісту октаедричних атомів (Al, Fe, Mg) у структурі шаруватих силікатів, а, відповідно, й до змін, що відбуваються на різних стадіях обробки мінералів. На рис. 1 наведено ІЧ-спектр бентонітової глини, яку було одержано зі зразку природної глини після відмивки за методикою, описаною в [13]. Чистоту ММТ контролювали за зникненням піків, характерних для кальцитів. В спектрі ММТ (рис. 1) відсутні смуги поглинання кальцитів 890 см^{-1} , 706 см^{-1} , які проявляються в зразках вихідної глини. В цілому ІЧ-спектр отриманого ММТ відповідає структурі цієї сполуки і збігається з аналогічними дослідженнями, наведеними в літературі: смуги в інтервалі $3600 - 3400$ і 1635 см^{-1} відносяться до ОН-валентних і деформаційних коливань вільної та зв'язаної води, смуга при 1037 см^{-1} відповідає валентним коливанням Si-O-Si тетрадрів силіцій-кисневого каркаса, а смуги 469 і 519 см^{-1} – деформаційним коливанням зв'язків Me-O, смуга 798 см^{-1} відповідає Si-O-Si коливанням кілець з SiO_4^{4-} тетрадрів.

Для отримання органоглин – монтморилоніту, модифікованого катіонами цетилтриметиламонія і талового біс-гідроксіетилметиламонія, застосовували Na-ММТ шляхом заміщення катіонів Na^+ на катіони онієвих сполук (див. експериментальну частину, підрозд. 2, 3).

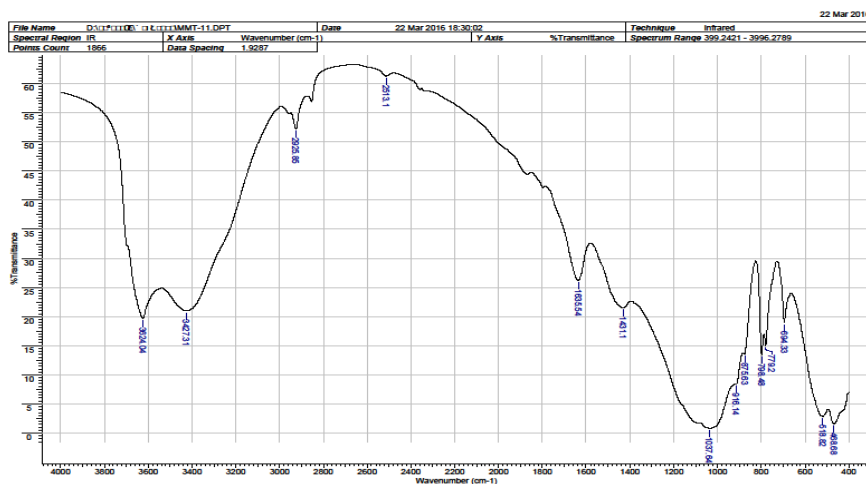
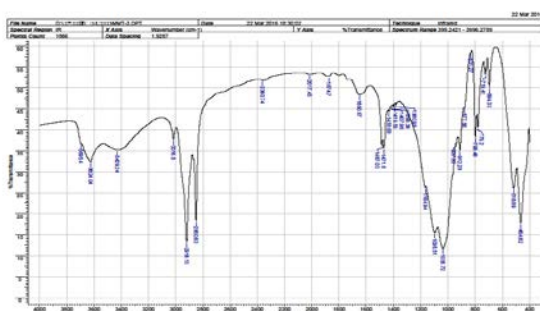


Рис.1. ІЧ-спектр зразка ММТ, вилученого з глини ПБА-18

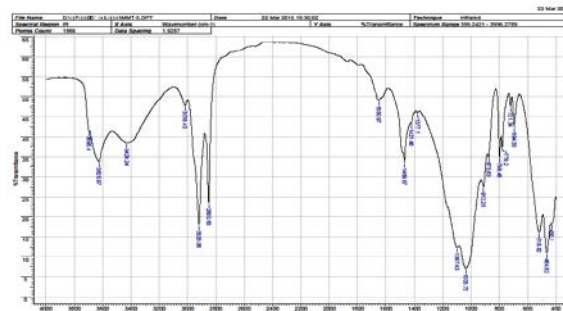
На рис.2 (а) представлено ІЧ-спектр ММТ, модифікованого ЦТАБ за методом І (див. експериментальну частину, підрозд. 2), який підтверджує вміст катіона цетилтриметиламонію у зразку наявністю смуг поглинання в області $2918 - 2860 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням групи $-\text{CH}_2-$ алкільного ланцюга, а також появою піку 1471 cm^{-1} , характерного для катіона R_4N^+ . Аналіз спектру показує, що в модифікованій глині відбулося збільшення інтенсивності піків при частоті 3695 cm^{-1} ,

пов'язаних з наявністю гідроксильних груп у зразках. Така зміна інтенсивності піків, найімовірніше, означає збільшення обмінної ємності модифікованої глини в порівнянні з вихідною.

Абсолютно ідентичним ІЧ-спектром (рис. 2 (б)) характеризується ЦТА-ММТ, одержаний за методом ІІ (підрозд. 2 експериментальної частини).

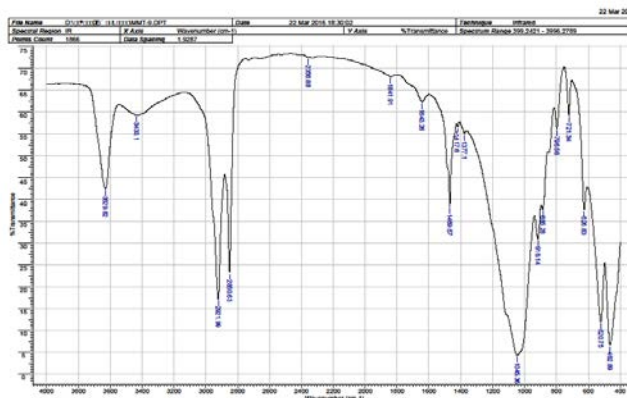


(а)

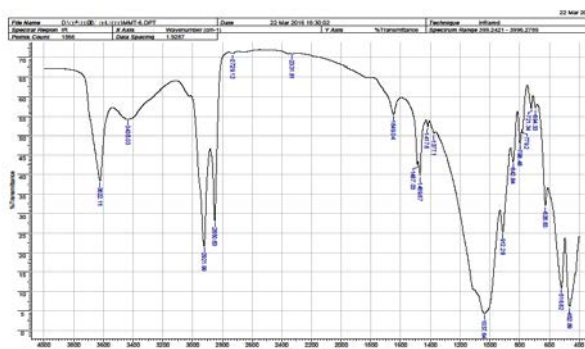


(б)

Рис.2. ІЧ-спектри органоглини ЦТА-ММТ, одержаної за методом І (а) та за методом ІІ (б)



(a)



(б)

Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованої органіглини ТТЕМ -ММТ (а) та Organoclay 801D (б)

Спостережувані смуги поглинання ідентифікуються наступним чином: 3620 – 3400 cm^{-1} , 1045, (1037) cm^{-1} , 520, (518) cm^{-1} відповідають поглинанню глини ММТ, смуги в області 2921 – 2860 cm^{-1} відповідають валентним коливанням групи $-\text{CH}_2-$ алкільного ланцюга, а смуги 1490 – 1470 cm^{-1} - катіону R_4N^+ .

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

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

Оксид	ПБА-18	ММТ	ЦТА-ММТ	ТТЕМ-ММТ	Organoclay 801D
SiO_2	52,42	55,72	53,32	52,81	59,17
Al_2O_3	18,6	19,57	18,61	19,18	12,89
Fe_2O_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_2O	4,15	3,8	3,62	3,71	1,69

У результаті проведених досліджень була продемонстрована можливість інтеркаляції четвертинних онієвих катіонів в

монтморилоніт вітчизняного походження (продукт ПБА-18, виробництва ПАТ «Дашбент»). 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 текучості вихідної фарби.

Реологічні властивості інтумесцентної фарби забезпечують технологічність останньої при нанесенні на поверхню, що захищається, і якість шару, що висихає. Занадто висока в'язкість може супроводжуватися зморщуванням шару фарби при сушінні, утворенням «апельсинової кірки» або глибоких одиночних тріщин. Занадто низька в'язкість може бути причиною утворення на поверхні шару напливів.

Вогнезахисні фарбувальні композиції, з точки зору реології, відносяться до класу рідин з неньютонівським типом течії. Загальна структурна особливість неньютонівських рідин полягає в наявності одиниць течії, розміри яких в багато разів перевищують розміри молекул рідини. Тобто, неньютонівська рідина розглядається як суцільне дисперсійне середовище, а будь-які частинки – як дисперсійна фаза. Компоненти останньої при взаємодії між собою утворюють деякі агрегати, групування – система стає структурованою. З іншої сторони, існують неструктуровані системи, які представлені як шароподібні або анізотропічні частинки, що не зв'язані між собою силами тяжіння. Взаємодія частинок проявляється у створенні достатньо міцних контактів, передусім коагуляційної природи.

Існує загальна думка, згідно якої межа текучості пов'язана зі структурою речовини. Припускається, що всі частинки зв'язані між собою, утворюючи сітку чи каркас. Малі зовнішні сили зумовлюють пружну деформацію сітки. При достатньо високому напруженні сітка руйнується, її окремі елементи зміщуються необоротно – система починає текти. Таким чином, межу текучості можна пов'язати з міцністю незруйнованої структури.

Для визначення характеристик динамічної в'язкості та статичної межі текучості були приготовані інтумесцентні фарби за методом [14] з додаванням різних органомодифікованих ММТ. Рецептури

фарб наведено у табл. 2. Коефіцієнти спучення, значення яких представлені у табл. 2, визначали, як описано в експериментальній частині.

З даних табл. 2 походить, що домішки наноглин у кількості 1 % (ПБА-18 та ММТ, №1 і 3, табл. 2) майже не впливають на динамічну в'язкість фарби, помітні зміни в'язкості спостерігаються при вмісті наноглини більше 3 %. При домішках органомодифікованих наноглин (ЦТА-ММТ, ТГЕМ-ММТ, Organoclay 801D, № 5–11, табл. 2) збільшення в'язкості досягає 3-4 разів у порівнянні з фарбами, що не містять модифікаторів реології.

Статична межа текучості побічно залежить від динамічної в'язкості, але більшою мірою вона обумовлена тиксотропними властивостями фарби. Ця величина характеризує опір фарби зсуву і вказує на кількість фарби, що не стікає під власною вагою на вертикально орієнтованій сталевій поверхні. Значення межі текучості для зразків, отриманих нами, представлені в табл. 2. Видно, що в даних системах вони змінюються в межах від 7 до 25,6 г/100 см². На основі даних табл.2 можна стверджувати, 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 спучення інтумесцентного покриття (майже у 3 рази) при збільшенні вмісту наноглини до 5 %. Збільшення маси коксового шару систем з органоглинами можна пояснити, на наш погляд, тим, що при ексфоліації шаруватого силікату утворюється велика кількість анізотропних наночастинок, які є підсилюючими елементами в матриці полімеру.

Отримані експериментальні результати визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних композицій К мають важливе практичне значення, бо дозволяють констатувати позитивний вплив нанодомішок на термостабільність та густину коксового шару, який є відповідальним за теплоізоляцію конструкції в умовах пожежі. Однак, слід звернути увагу на те, що домішки монтморилоніту та його органомодифікованих аналогів (ЦТА-ММТ і ТГЕМ-ММТ) є причиною зниження значень К. Тому при створенні рецептури

інтумесцентного покриття з наноглинами доцільно визначати оптимальну кількість домішки наноглини для підвищення

в'язкості композиції без критичного зниження коефіцієнта спучення.

Таблиця 2 – Склад, реологічні та вогнезахисні характеристики інтумесцентних композицій

Компонент	Вміст компонента у системі, мас. %											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ПФА	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
МА	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ПЕ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
СА	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
TiO ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Сольвент	34	30	34	30	34	32	34	34	32	34	32	35
ПБА-18	1	5										
ММТ			1	5								
ЦТА-ММТ					1	3						
ТГЕМ-ММТ (спосіб I)							1		3			
ТГЕМ-ММТ (спосіб II)								1				
Organoclay 801D										1	3	
–												
Динамічна в'язкість, Па·с	8	13	10	18	15	25	22	27	32	18	30	7
Статична межа текучості, г/100 см ²	7,0	12,0	9,2	15,9	12,3	20,1	17,6	18,0	25,6	15,3	23,8	6,9
Коефіцієнт спучення, см ³ /г	54	21	52	24	50	32	59	62	30	52	26	74
Залишок коксового шару, мас. %	71	74	72	78	75	79	74	78	79	75	78	54

Звертає на себе увагу той факт, що додавання в інтумесцентну фарбу наносполук значно знижує (у середньому більше ніж на 20 %) втрату маси зразків в порівнянні з ненаповненою фарбою (табл. 2). Ця обставина свідчить про позитивний внесок наноглин на рівні протікання хімічних процесів, що відповідають за формування термостабільного коксового шару, що вкрай важливо для покриттів, які

мають застосовуватись в умовах вуглеводневої пожежі.

Невід'ємною властивістю вогнезахисної фарбувальної композиції як структурованої дисперсної системи, в якій частинки дисперсійної фази утворюють агрегати, є тиксотропність. Остання представляє собою реологічне явище, при якому структура речовини руйнується в результаті течії, але в стані спокою здатна відновлюватись. Взаємодія частинок між

собою призводить до утворення зв'язків між ними з наступним утворенням трьохмірної сітчастої структури. У порівнянні з силами, які діють в середині частинок чи молекул, ці

зв'язки відносно слабкі, вони доволі легко розриваються, коли дисперсія піддається зсуву на протязі тривалого часу.

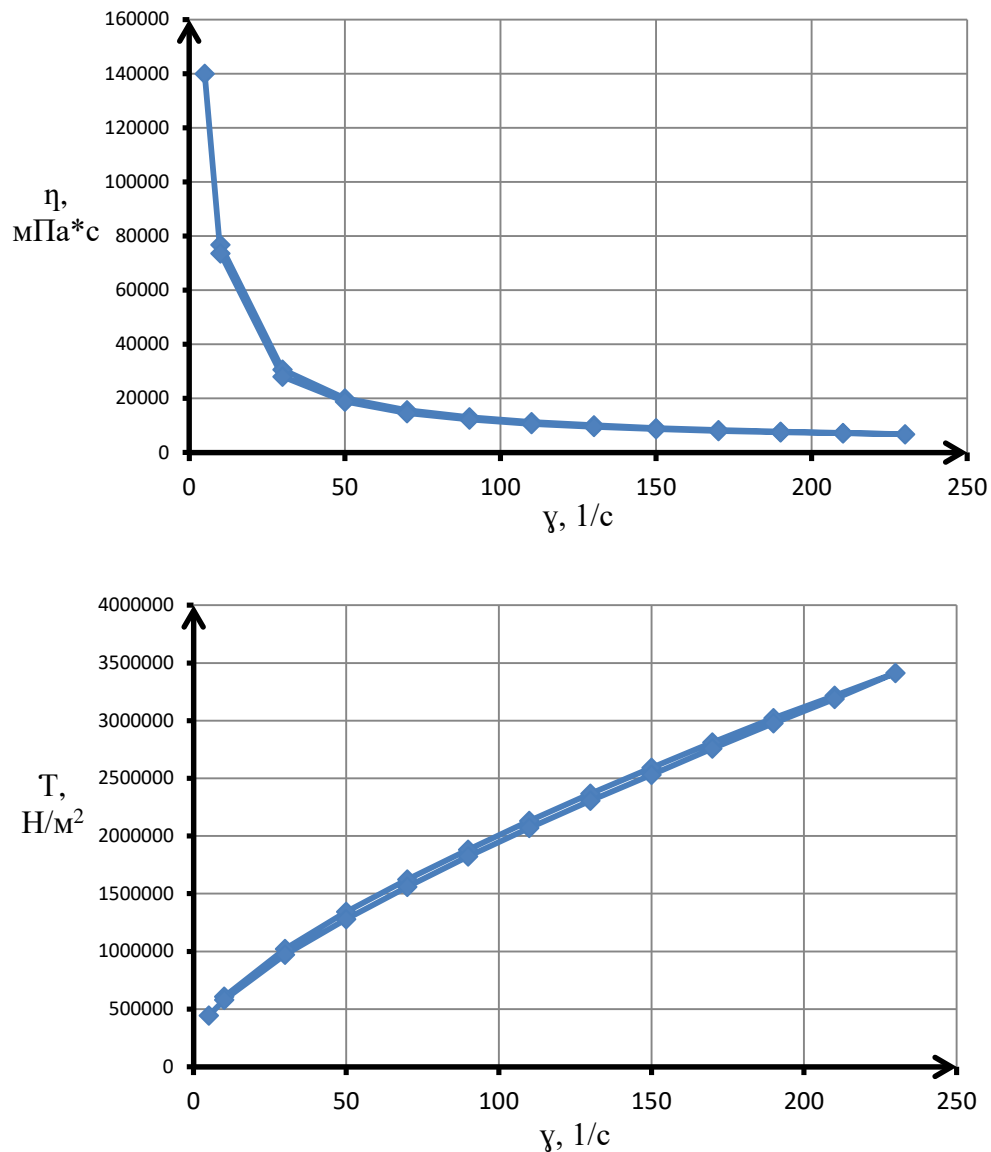


Рис. 4. Криві тиксотропності композиції 8

Під дією постійної швидкості зсуву протягом певного часу сітка руйнується, а в'язкість знижується, досягаючи при даній швидкості зсуву свого найнижчого рівня. На рис. 4. представлено вид кривих тиксотропності композиції 8 (згідно нумерації табл. 2) у координатах «в'язкість (η) – швидкість зсуву ($\dot{\gamma}$)» та «напряга зсуву (T) – швидкість зсуву ($\dot{\gamma}$)». В'язкість, як видно з відповідної кривої, знижується при збільшенні швидкості зсуву в результаті одночасного руйнування структури та порушення молекулярної орієнтації. Коли в

другій частині експерименту швидкість зсуву постійно знижується, в'язкість зростає в значно меншій мірі, чим вона зменшувалась раніше. Отже, така властивість як тиксотропність має велике значення, зокрема, при використанні фарбувальних композицій. Так як нанесення останніх на вертикальну поверхню призводить до руйнування їх тиксотропної структури, фарбу можна легко нанести тонким шаром на поверхню. При нанесенні на поверхню, фарба повинна відновити свою структуру якнайшвидше, щоб запобігти

сповзанню з вертикальної поверхні шару покриття.

Висновок.

Як основні висновки з проведених досліджень слід зазначити:

-додавання наноглин в інтумесцентну систему збільшує динамічну в'язкість фарби в 1,5-4,5 рази;

- коефіцієнт спучення у присутності наноглин залежить від показника динамічної в'язкості фарби і має тенденцію до зменшення для композицій з більшою в'язкістю, спучення системи зменшується на 30-50% в порівнянні з системою, що не містить наноглину;

- залишок коксового шару систем з наноглинами збільшується у середньому на 20-30 %.

Останній висновок в купі зі зниженням коефіцієнта спучення 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 демонструють створення сталої структурованої інтумесцентної системи з синтезованими наноглинами, що характеризується поліпшеними реологічними властивостями фарби та перешкоджає седиментації компонентів у процесі формування покриття при висиханні на конструкції.

Експериментальна частина.

Методики модифікації монтморилоніту.

1. 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 °С протягом двох діб до постійної ваги (близько 75 г) і використовували в якості вихідного реагенту для отримання модифікованих глин.

2. Модифікація Na-ММТ цетилтриметиламоній бромідом.

Метод I. 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 II. 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).

3. 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-гідроксіетилметиламонія 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.

Визначення коефіцієнта спучення

Об'ємний коефіцієнт спучення K (см³/г) визначали після нагрівання інтумесцентної суміші в уніфікованих умовах за певної температури протягом 5 хв. Значення K розраховували за формулою:

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

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:

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

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

Дослідження реологічних властивостей інтумесцентних вогнезахисних композицій

Дослідження реологічних властивостей зразків інтумесцентних вогнезахисних композицій проводилось з використанням ротаційного реометра BrookfieldDV-III.

Віскозиметри Brookfield - це ротаційні віскозиметри, принцип роботи яких заснований на вимірюванні закручування каліброваної пружини при обертанні шпинделя (циліндра та ін.) в тестованій рідині з постійною швидкістю. В хімічну склянку ємністю 200 мл поміщали інтумесцентну вогнезахисну композицію в об'ємі, достатньому для занурення в неї до мітки шпинделю ротаційного реометру. Нагрівали на водяній бані до 25 °С. При досягненні необхідної температури зразка, двічі проводили вимірювання в'язкості в діапазоні швидкостей зсуву 10-230 с⁻¹ з кроком в 20 с⁻¹ (I частина експерименту) та з послідовним зниженням швидкості зсуву в діапазоні 230-5 с⁻¹ з вищезазначеним кроком (II частина експерименту). Для отримання найбільш точних результатів експерименту шпинделі було підібрано так, щоб обертаючий момент двигуна приладу мав значення від 10 до 100 %. Окрім значення в'язкості при певній швидкості зсуву, прилад обчислює відповідне значення напруги зсуву, яке чисельно дорівнює добутку в'язкості та відповідній їй швидкості зсуву. Було обчислено середнє значення в'язкості та напруги зсуву зразків при досліджуваних швидкостях зсуву після двох послідовних вимірів. Отримані результати реєструвались на електронний носій інформації.

Список літератури

1. Залознова Ю.С., Брага І.Г. Оцінка стану охорони та безпеки праці й соціально-економічних наслідків їх незабезпечення у вугільній промисловості України // Економіка промисловості. 2011. №2. С. 271–279.
2. Білецький В.Н., Козловська А.А. Вугільна промисловість України і Польщі: сучасний стан та перспективи // Схід. 2008. № 7. С. 3–10.
3. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. – Л.: Химия 1989. 184 с.
4. Зыбина О.А., Варламов А.В., Мнацаканов С.С. Проблемы технологии коксообразующих огнезащитных покрытий. Новосибирск: СИБПРИНТ, 2010. 50 с.
5. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating // Surface and Coatings Technology. 2006. V.34 (201). P. 979–987.
6. Bourbigot S., Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities// J. Mater. Chem. 2007.V.22 (17). P. 2283–2300.
7. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник. – 3-е изд. М.: ПожКнига. 2004. 256 с.
8. Дыбаль Д.А., Шишилов О.Н., Гарустович И.В. Пассивная огнезащита в условиях углеводородного пожара// Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. 6. С. 16-19.
9. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites / M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mulhaupt // Polymer. 2001. V.42. P. 4501–4507.
10. Zanetti M., Bracco P., Costa L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites // Polym. Degrad. Stabil. 2004. V.85. P. 657–665.
11. Kiliaris P., Papaspyrides C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy // Progress in Polymer Science. 2010. N 35. P.902–958.
12. Ненахов С.А. Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огне-защитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19, № 8. С.11 – 58.
13. Органомодифицированный монт-мориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем / Л.Н. Вахитова, Н.А. Таран, В.Л. Дрижд // Хім. пром-сть України. 2014. №1. С. 57–62.

14. Вплив наносполук на структуру коксового шару інтумесцентної композиції/ Л.М. Вахітова, Н.А. Таран, В.Л. Дріжд, М.П. Лапушкін, А.Ф. Попов // Хім. пром-сть України. 2013. №5. С. 9–15.

References

1. Zaloznova Y.S., Braga I.G. (2011), "Assessment of the condition of protection and safety of labor and the socio-economic consequences of their failure in the coal industry of Ukraine", ["Ocinka stanu ohorony ta bezpeky praci i socialno-economicnykh naslidkiv ikh nezabezpechennya u vuhilnyy promyslovosti Ukrainy". *Economica promyslovosti*, No. 2, pp. 271-279 (in Ukrainian)].
2. Biletskiy V.N., Kozlovska A.A. (2008), "Coal industry of Ukraine and Poland: current state and perspectives", ["Vugilna promyslovist Ukrainy i Polschi: suchasnyi stan ta perspektivy", *Skhid*, No.7, pp. 3–10 (in Ukrainian)].
3. Mashlyakovskiy L.N., Lykov A.D., Repkin V.Y. (1989), "Organic coatings of low combustibility", ["Organicheskie pokrytia ponizhennoy goruchesti" L.: *Chimia*, 184 p (in Russian)].
4. Zybina O.A., Varlamov A.V., Mnazakanov S.S. (2010), "Problems of technology of char-forming fire proof coatings", ["Problemy technologii koksoobrazuyuschich ognезaschitnykh pokrytyy". Novosibirsk: SIBPRINT, 50 p. (in Russian)].
5. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. (2006), "Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating", *Surface and Coatings Technology*, No. 34 (201) pp. 979–987 (in English).
6. Bourbigot S., Duquesne S. (2007), "Fire retardant polymers: recent developments and opportunities", *J. Mater. Chem.*, No. 22 (17), pp. 2283–2300 (in English).
7. Sobur S.V. (2004), "Fire protection of materials and constructions: Handbook", ["Ognезaschita materialov i konstrukciy: Spravochnik". 3-dedit. M.: PozhKniga, 256 p. (in Russian)].
8. Dybal D.A., Shishilov O.N., Garustovich I.V. (2017), "Passive fire protection in a hydrocarbon fire", ["Passivnaya ognезaschita v usloviyakh uglevodородnogo pozhara", *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie*, No. 6, pp. 16–19 (in Russian)].
9. Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mulhaupt R. (2001), "Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites", *Polymer*, No. 42, pp. 4501–4507 (in English).
10. Zanetti M., Bracco P., Costa L. (2004), "Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites", *Polym. Degrad. Stabil.*, No. 85, pp.657–665 (in English).
11. Kiliaris P., Papaspyrides C.D. (2010), "Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy", *Progress in Polymer Science*, No. 35, pp.902–958 (in English).
12. Nenahova S.A., Pimenova V.P. (2010), "Physico-chemistry of foaming fire retardant coatings based on ammonium polyphosphate", ["Phiziko-khimiya vspeni-vayuschichsya ognезaschitnykh pokrytyy na osnove polifosphata ammonia", *Pozharovzryvobezopasnost*, No. 19(8), pp. 11–58 (in Russian)].
13. Vakhitova L.N., Taran N.A., Drizhd V.L. (2014), "Organommodified montmorillonite. Component of fire retardant intumescent systems", ["Organomodifirovanniy montmorillonit. Komponent ognезaschitnykh intumescentnykh system", *Chim. Promyslovist Ukrainy*, No.1, pp.57–62 (in Russian)].
14. Vakhitova L.M., Taran N.A., Drizhd V.L., Lapushkin M.P., Popov A.F. (2013), "Influence of nanocompounds on the structure of the char layer of the intumescent composition", ["Vplyv nanopoluk na strukturu koksovogo шарu intumescentnoi kompozycji", *Chim. Promyslovist Ukrainy*, No.5, pp.9–15. (in Ukrainian)].

Надійшла до редакції 05.05.2018

Рецензент д-р. техн. наук, проф. В.К. Костенко

Вахітова Любов Миколаївна – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, (вул. Харківське шосе, 50; Київ, Україна, 02160).

E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

Таран Надія Анатоліївна - старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук, доцент кафедри геотехнологій і охорони праці, Індустріальний інститут ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» МОН України, ([пл. Шибанкова, 2](#); Покровськ, Україна, 85300).

E-mail: nadegda5.09.2017@gmail.com

Бессарабов Володимир Іванович - доцент, кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник кафедри промислової фармації, Київський національний університет технологій та дизайну (вул. Неміровіча-Данченка, 2; Київ, Україна, 01011).

E-mail: drvib500@gmail.com

Дріжд Варвара Леонідівна - молодший науковий співробітник, кандидат технічних наук, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України (вул. Харківське шосе, 50; Київ, Україна, 02160).

E-mail: drizhd@nas.gov.ua

Придятько Світлана Павлівна – доцент, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімічних технологій, ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» МОН України, ([пл. Шибанкова, 2](#); Покровськ, Україна, 85300).

E-mail: psp1609@ukr.net

Прудченко Анатолій Павлович - кандидат хімічних наук, директор малого приватного науково-виробничого підприємства «Технологія», (вул. Семінішкіна, 27, оф. 7, Маріуполь, 87515).

E-mail: prudchenko1958@gmail.com

РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УСЛОВИЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПОЖАРА С УЛУЧШЕННЫМИ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Цель. Целью данного исследования является определение влияния структуры органомодифицированных наноглин на реологические характеристики и огнезащитную эффективность реактивных покрытий интумесцентного типа, которые могут быть применены для огнезащиты строительных конструкций в условиях углеводородного пожара.

Методы исследования. Методы исследования - ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, метод сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. Исследовано влияние синтезированных органоглин -цетилтриметиламмоний-монтмориллонита и таллового бис-гидроксиэтилметиламмоний-монтмориллонита на вязкость исходной огнезащитной краски и физико-химические закономерности формирования коксового слоя в условиях высоких температур.

Научная новизна. Научная новизна исследования заключается в установлении факта образования устойчивого структурированного покрытия при добавлении наноглин, а также в развитии представлений о механизмах преобразований огнезащитных систем интумесцентного типа в условиях высоких температур. Показано, что динамическую вязкость и статический предел текучести огнезащитных красок значительно повышают монтмориллониты, модифицированные четвертичными аммониевыми катионами. При этом коэффициент вспучивания покрытия с добавлением органоглин зависит от показателя динамической вязкости краски и имеет тенденцию к уменьшению для композиций с большей вязкостью. Этот процесс сопровождается понижением продуктивного теплоизолирующего каркаса, повышает температуру начала термической деструкции огнезащитной композиции и прочность образованного коксового слоя, препятствует седиментации компонентов в процессе формирования покрытия при высыхании на конструкции.

Практическая значимость. Практическая значимость исследований связана с тем, что использование модифицированных монтмориллонитов в качестве реологических добавок в интумесцентные системы позволяет повысить эксплуатационные характеристики огнезащитных покрытий. Используемые в работе подходы модификации бентонитовых глин могут быть рекомендованы как перспективные при разработке экономически целесообразных импортозамещающих технологий по получению органомодифицированных наноглин, а также для разработки эффективных полимерных интумесцентных покрытий нового поколения для минимизации последствий углеводородных пожаров.

Ключевые слова: огнезащита, интумесцентная система, антипирены, наноглина, динамическая вязкость, статический предел текучести, коэффициент вспучивания.

Вахитова Любовь Николаевна - старший научный сотрудник, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины (ул. Харьковское шоссе, 50; Киев, Украина, 02160),

E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

Таран Надежда Анатольевна - старший научный сотрудник, кандидат химических наук, доцент кафедры геотехнологий и охраны труда, Индустриальный институт ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет» МОН Украины, (пл. Шибанкова, 2; Покровск, Украина, 85300).

E-mail: nadegda5.09.2017@gmail.com

Бессарабов Владимир Иванович - доцент, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры промышленной фармации, Киевский национальный университет технологий и дизайна (ул. Немировича-Данченко, 2; Киев, Украина, 01011).

E-mail: drvib500@gmail.com

Дрижд Барвара Леонидовна - младший научный сотрудник, кандидат технических наук, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины (ул. Харьковское шоссе, 50; Киев, Украина, 02160).

E-mail: drizhd@nas.gov.ua

Придятько Светлана Павловна - доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет» МОН Украины, (пл. Шибанкова, 2; Покровск, Украина, 85300).

E-mail: psp1609@ukr.net

Прудченко Анатолий Павлович - кандидат химических наук, директор малого частного научно-производственного предприятия «Технология», (ул. Семинишина, 27, оф. 7, Мариуполь, 87515)

E-mail: prudchenko1958@gmail.com

DEVELOPMENT OF FIRE RETARDANT COATING FOR THE CONDITIONS OF HYDROCARBON FIRE WITH IMPROVED RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS

Purpose. The purpose of this study is to determine the influence of the organomodified nanoclay structure on the rheological characteristics and fire retardant efficiency of reactive coatings of intumescent type that can be used for fire protection of building structures in the conditions of a hydrocarbon fire.

Methods of investigation. Methods of investigation are IR-spectroscopy, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy.

Results. The effect of synthesized organoclay - cetyltrimethylammonium-montmorillonite and tallow bis-hydroxyethylmethylammonium-montmorillonite on the viscosity of the initial fire retardant paint and the physico-chemical regularities of the char layer formation under high-temperature conditions has been studied.

Scientific novelty. The scientific novelty of the study is to establish the fact of the formation of stable structural coating with the addition of nanoclays, and also in the development of ideas about the mechanisms of intumescent type fire-protective systems transformation in high-temperature conditions. It has been shown that montmorillonites modified with quaternary ammonium cations significantly increase the dynamic viscosity and the static limit of fluidity of flame retardant paints. The intumescence coefficient of the coating with the addition of organoclays depends on the dynamic viscosity of the paint and tends to decrease for compositions with higher viscosity. This process is accompanied by the construction of a productive heat-insulating frame, raises the temperature of the onset of thermal destruction of the fire retardant composition and the strength of the formed char layer, prevents sedimentation of the components during the formation of the coating upon drying on the structure.

Practical significance. Practical significance of the research is due to the fact that the use of modified montmorillonites as rheological additives in the intumescent system makes it possible to improve the performance characteristics of fire retardant coatings. The approaches used in the work to modify bentonite clays can be recommended as promising for the development of economically viable import-substituting technologies for obtaining organomodified nanoclays, as well as for the development of effective polymeric intumescent coatings of a new generation to minimize the consequences of hydrocarbon fires.

Keywords: fire protection, intumescent system, fire retardants, nanoclay, dynamic viscosity, static limit of fluidity, intumescence coefficient.

Vakhitova Lyubov Mykolayivna - senior researcher, candidate of chemical sciences, leading researcher, L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, (Kharkivske shose, 50; Kyiv, Ukraine, 02160)

E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

Taran Nadiya Anatoliyivna - senior researcher, candidate of chemical sciences, associate professor of the department of geotechnologies and labor protection, Industrial Institute of Donetsk National Technical University, Ministry of Education and Science of Ukraine, (Shybankova square, 2; Pokrovsk, Ukraine, 85300).

E-mail: nadegda5.09.2017@gmail.com

Bessarabov Volodymyr Ivanovich - associate professor, candidate of chemical sciences, leading researcher of the department of industrial pharmacy, Kyiv National University of Technology and Design (Nemirovicha-Danchenko Str., 2; Kyiv, Ukraine, 01011).

E-mail: drvib500@gmail.com

Drizhd Varvara Leonidivna - candidate of technical sciences, junior researcher, L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, (Kharkivske shose, 50; Kyiv, Ukraine, 02160).

E-mail: drizhd@nas.gov.ua

Pridatko Svitlana Pavlivna - associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor of the department of chemical technologies, Donetsk National Technical University, Ministry of Education and Science of Ukraine, (Shybankova square, 2, Pokrovsk, Ukraine, 85300).

E-mail: psp1609@ukr.net

Prudchenko Anatoliy Pavlovych - candidate of chemical sciences, director of small private research and production enterprise "Technology" (Seminishina Str., 27, of. 7, Mariupol, 87515).

E-mail: prudchenko1958@gmail.com