

*О. М. Григоренко, к.т.н., доцент, доц. каф., НУЦЗУ,
Є. С. Золкіна, ад'юнкт ад'юнктури, НУЦЗУ*

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ КРАТНОСТІ СПУЧЕННЯ ЕПОКСИПОЛІМЕРУ ВІД ВМІСТУ ПОЛІФОСФАТУ АМОНІЮ, ПЕНТАЕРИТРИТУ ТА ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ГРАФІТУ

(представлено д.т.н. Кіреєвим О. О.)

Досліджено вплив поліфосфату амонію, пентаеритриту та інтеркальованого графіту на кратність спучення наповнених епоксиполімерів.

Ключові слова: спучення, вогнезахист, епоксиполімер, поліфосфат амонію, пентаеритрит, графіт інтеркальований.

Постановка проблеми. Найперспективнішим способом забезпечення нормативної межі вогнестійкості будівельних конструкцій є вогнезахист за допомогою реактивних (інтумесцентних) покриттів. Засоби цього типу утворюють на поверхні будівельної конструкції вогнезахисний покрив, який під дією полум'я спучується і утворює пористий тепло ізолюючий шар.

Інтумесцентні вогнезахисні покриття багатокомпонентні [1]. Від природи та вмісту основних компонентів системи залежить їх ефективність, яка визначається, у тому числі, й кратністю спучення. Тому, дослідження спрямовані на встановлення залежності кратності спучення реактивних покриттів від природи та вмісту основних їх компонентів є актуальним науково-технічним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Інтумесцентні вогнезахисні покриття мають ряд переваг, серед яких: простота використання, економічність, широкий спектр застосування, тощо. Однак, необхідно враховувати, що реактивний спосіб вогнезахисту полягає у використанні тонкошарових покриттів, склад яких спеціально підібрано з таким розрахунком, щоб забезпечити перебіг хімічної реакції під дією високих температур. Під час нагрівання компоненти інтумесцентної системи утворюють щільний теплоізоляційний шар і оберігають конструкцію від температурного впливу. Процеси термічних перетворень цього типу покриттів супроводжуються цілим комплексом ендотермічних хімічних реакцій, в ході яких виділяються речовини, що уповільнюють процес горіння. Матеріал, що спучується утворює спінену масу або зуглений залишок. Саме від характеристик спученого коксового шару, основною характеристикою якого є кратність спучення, буде залежати вогнезахисна ефективність покриття [2].

Інтумесцентні вогнезахисні покриття – це багатокомпонентні системи, які повинні містити в собі 3 основних компоненти [3, 4]: сполук із великим вмістом вуглецю – коксоутворювачів; неорганічних кислот

або речовин, які їх виділяють при температурі 100-250°C – каталізаторів; речовин, які здатні при термічній деструкції виділяти значну кількість негорючих газів – газотворювачів.

Найбільшого поширення набули вогнезахисні інтумесцентні покриття на основі фосфатів амонію (ФА), пентаеритриту (ПЕ) та меламіну (МА), що вводилися у різних пропорціях до водних або органічних розчинів полімерів [3–6]: полівінілацетатних, вінілверсататних, полімеракрилових, стиролакрилових та їх сумішей. Основними недоліками цих покриттів є висока токсичність продуктів горіння за рахунок присутності галогеновмісних компонентів (зокрема хлорпарафінів) та низькі експлуатаційні властивості [7].

Останнім часом увага науковців спрямована на дослідження вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів на основі полімеракрилових та епоксидних смол, сумішей полімеракрилових і кремнійорганічних дисперсій [5, 8, 9], меламін-формальдегідних смол [10].

Якщо порівнювати інтумесцентні вогнезахисні покриття на основі епоксидних смол з іншими полімерами, то можна стверджувати, що дані ІВП мають покращенні експлуатаційні властивості – високі міцнісні показники, хімічну та атмосферну стійкість, адгезію до багатьох матеріалів [11]. Епоксидні полімери завдяки цим властивостям застосовуються в багатьох галузях промисловості. Разом з тим вони мають ряд недоліків: порівняно низькі термо- і світлостійкість, підвищену пожежну небезпеку. За температури понад 150–170 °C починається їхнє розкладання, за температури 400°C відбувається займання. Для зниження горючості до їх складу вводять антипірени та мінеральні наповнювачі, які дозволяють отримувати негорючі композиції з кисневим індексом 29–33 %. Схильність вогнестійких епоксиполімерів до карбонізації дозволяє їх використовувати для вогнезахисту деревини [12, 13] та металевих будівельних конструкцій [14]. Для зниження горючості епоксидних полімерів можуть бути використані неорганічні сполуки фосфору [15, 16]. Спучення епоксиамінних композицій досягають введенням фосфорорганічних антипіренів, борної кислоти, меламіну [17]. Джерелом вуглецю при цьому в системі може слугувати сам епоксидний олігомер, поліюлі та карбоновмісні добавки [6, 16–19].

Постановка завдання та його вирішення. Виникає зацікавленість у встановленні закономірностей впливу складу інтумесцентної композиції на основі епоксидних олігомерів на кратність спучення коксового шару.

У якості об'єкту дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ-2093-92), затверділі затверджувачем поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-357-00203447-99). Для зниження горючості і, одночасно, для прискорення утворення міцного коксового залишку до їх складу вводили поліфосфат амонію (ПФА), пентаеритрит (ПЕ) та інтеркальований графіт (ІГ).

Дослідження проводилися згідно теорії планування експериментів з побудовою ортогонального композиційного плану другого порядку [19].

В результаті патентного аналізу наукової літератури [1–19] зроб-

лено припущення про вміст компонентів у композиції у межах, наведених у табл. 1.

Табл. 1. Значення факторів і їх інтервали варіювання

Фактори	Рівні варіювання		
	-1	0	+1
Кодовані значення	-1	0	+1
Вміст поліфосфату амонію, мас.ч. (x_1)	20	25	30
Вміст пентаеритриту, мас.ч. (x_2)	20	25	30
Вміст інтеркальованого графіту, мас.ч. (x_3)	3	6	9

Функцією відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_L , що визначали за методикою ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [20] при температурі камери муфельної печі $340 \pm 5^\circ\text{C}$.

Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку наведені у табл. 2.

Перевірку відтворюваності дослідів здійснювали за критерієм Кохрена. Після обробки експериментальних даних були отримані розрахункові значення коефіцієнтів регресії (табл. 3) та здійснено оцінку їх значущості за допомогою критерію Стьюдента.

Перевірку адекватності моделі здійснювали за критерієм Фішера. Аналіз рівняння регресії показав, що модель є адекватною при рівні значимості 0,05. Проте коефіцієнти регресії b_{3^2} та b_{23} є не значимими оскільки перебиваються довірчими інтервалами, а, отже, дорівнюють нулю.

У результаті отримали рівняння регресії, яке описує залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L від вмісту компонентів інтумесцентної композиції на основі епоксидного олігомеру:

$$y = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1^2 + 10,82x_2^2. \quad (1)$$

Табл. 2. Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Дослід	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	K_L	
								Y_{u1}	Y_{u2}
1	1	1	1	1	1	1	1	35	38
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	51	48
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	23	19
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	37	42
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	16	17
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	20	24
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	10	14
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	17	20
9	1	0	0	0	0	0	0	21	23
10	1	1,215	0	0	0	0	0	18	14

Продовження табл. 2

Дослід	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$K_{\text{л}}$	
								Y_{u1}	Y_{u2}
11	1	-1,215	0	0	0	0	0	4	7
12	1	0	1,215	0	0	0	0	41	37
13	1	0	-1,215	0	0	0	0	32	36
14	1	0	0	1,215	0	0	0	14	18
15	1	0	0	-1,215	0	0	0	27	30

Табл. 3. Розрахункові значення коефіцієнтів регресії

№	Коефіцієнт регресії	Співвідношення факторів	Значення коефіцієнтів регресії
			$K_{\text{л}}$
1	b'_0	1	25,1
2	b_1	x_1	8,239776
3	b_2	x_2	3,612891
4	b_3	x_3	-5,3579
5	$b_{1'1}$	$x_1^2 - 11/15$	-6,60856
6	$b_{2'2}$	$x_2^2 - 11/15$	10,82428
7	$b_{3'3}$	$x_3^2 - 11/15$	1,176983
8	b_{12}	$x_1 x_2$	2,1875
9	b_{13}	$x_1 x_3$	-2,4375
10	b_{23}	$x_2 x_3$	0,8125

За рівняннями регресії та за допомогою програми «Maple» побудовані поверхні відгуку (рис. 1–3), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{\text{л}}$ інтумесцентної композиції на основі епоксидного олігомеру від вмісту поліфосфату амонію (x_1), пентаеритриту (x_2) та інтеркальованого графіту (x_3).

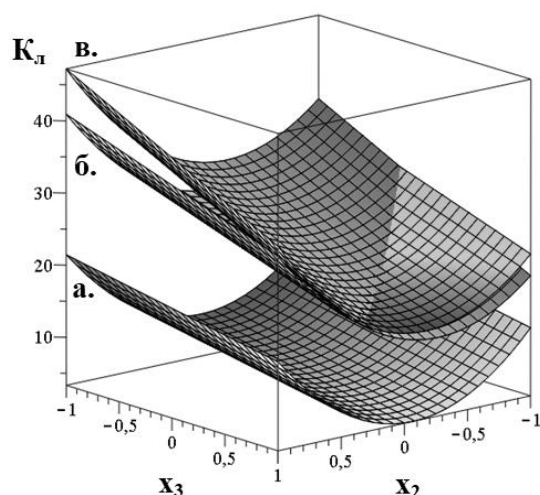


Рис. 1. Залежність кратності спучення $K_{\text{л}}$ зразка від вмісту пентаеритриту x_2 та інтеркальованого графіту x_3 при кількості поліфосфату амонію x_1 : а – $x_1 = -1$; б – $x_1 = 0$; в – $x_1 = 1$

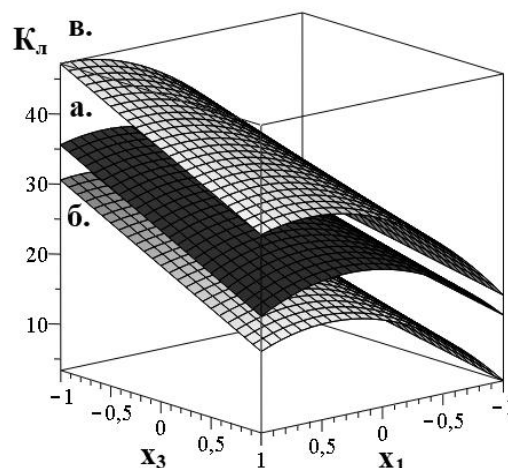


Рис. 2. Залежність кратності спучення $K_{\text{л}}$ зразка від вмісту поліфосфату амонію x_1 та інтеркальованого графіту x_3 при кількості пентаеритриту x_2 : а – $x_2 = -1$; б – $x_2 = 0$; в – $x_2 = 1$

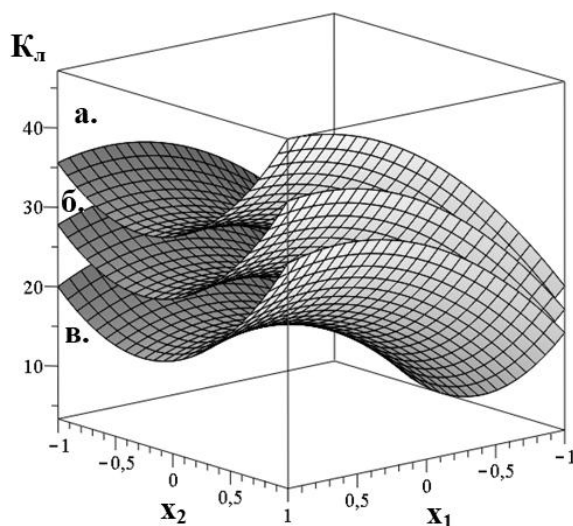


Рис. 3. Залежність кратності спучення K_d зразка від вмісту поліфосфату амонію x_1 та пентаеритриту x_2 при кількості інтеркальованого графіту x_3 : а – $x_3 = -1$; б – $x_3 = 0$; в – $x_3 = 1$

Як бачимо із рис. 1 поверхня в найкращі показники по кратності спучення ($K_d = 48$) досягаються при введенні максимальної кількості поліфосфату амонію та пентаеритриту та мінімальному значенні інтеркальованого графіту. При цьому екстремум поверхні відгуку знаходиться на межі варіювання поліфосфату амонію.

Мала ефективність інтеркальованого графіту в системі може бути пояснена низькою температурою випробувань (340 ± 5 °C), тоді як температура початку терморозширення є дещо вищою.

Висновки. Таким чином, на основі проведеного експерименту було досліджено вплив поліфосфату амонію, пентаеритриту та інтеркальованого графіту на кратність спучення (показник лінійного коефіцієнта спучення K_d) наповнених епоксиполімерів. Отримані в результаті експерименту дані можуть бути використані для подальших досліджень з розробки вогнезахисних епоксиполімерів з покращеними показниками спучення коксового шару.

ЛІТЕРАТУРА

1. Трифонова О. Н. Оптимизация огнезащиты металлических конструкций. Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т.22. №. 1. С. 58–62.
2. Григоренко О. М. Підвищення ефективності протипожежного захисту деревини з використанням епоксидних композицій зі зниженим димоутворенням: монографія. Харків, 2014. 96 с.
3. Зыбина О. А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов: дис. доктора техн. наук: 05.17.06. Санкт-Петербург, 2015. 260 с.
4. Вахітова Л. М. Калафат К. В., Дріжд В. Л., Таран Н. А. Хімічні рішення проблем вогнезахисту. Наука та інновації. 2015. Т.11, № 6. С. 47–56.

5. Alongi J., Han Z., Bourbigot S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review. *Progress in Polymer Science*. 2015. Vol. 51. P. 28–73.

6. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. *Journal of Fire Sciences*. 2016. 34(2). P. 120–163.

7. Андрющенко Л. А., Борисенко В.Г., Кудін О. М., Горнескуль М. М. інтумесцентні вогнезахисні покриття у сучасному будівництві (огляд). *Проблеми надзвичайних ситуацій*. 2019. № 1(29). С. 121–138.

8. Price, Erik J., et al. Intumescent, Epoxy-Based Flame-Retardant Coatings Based on Poly (acrylic acid) Compositions. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. № 12(16). P. 18997–19005.

9. Silveira Mauro Ricardo da, et al. Intumescent coatings based on tannins for fire protection. *Materials Research*. 2019. № 22(2). URL: <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392019000200226&script=sciarttext> (дата звернення 10.05.2020).

10. Gravit Marina, et al. Estimation of the pores dimensions of intumescent coatings for increase the fire resistance of building structures. *Procedia engineering*. 2015. №117. P. 119-125.

11. Hryhorenko O., Zolkina Y., Saienko N., Popov Y., Bikov R. Investigation of adhesive-strength characteristics of fire-retardant epoxy polymers modified with metal-containing additives. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 907. №1. P. 1–6. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/907/1/012060/pdf> (дата звернення 17.09.2020).

12. Григоренко О. М. Исследование эффективности огнезащиты древесины эпоксидными композициями с пониженной дымообразующей способностью. *Проблемы пожарной безопасности*. 2012. Вып. 32. С. 57–61. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/bitstream/123456789/726/1/grigorenko.pdf> (дата звернення 12.10.2020).

13. Андронов В. А., Данченко Ю. М., Саенко Н. В., Коссе А. Г., Плисюк Т. И. Оценка эффективности применения эпоксидных полимерных композиций для огнезащиты клееной древесины. *Проблемы пожарной безопасности*. 2014. №.36. С. 10–16. URL: http://repositsc.nuczu.edu.ua/bitstream/123456789/469/1/Ppb_2014_36_4.pdf (дата звернення 12.10.2020).

14. Weil E. D. Fire-protective and flame-retardant coatings-A state-of-the-art review. *Journal of fire sciences*. 2011. Vol.29. №. 3. P. 259–296.

15. Zhuang R.C., Yang J., Wang D.Y., Huang Y.X. Simultaneously enhancing the flame retardancy and toughness of epoxy by lamellar dodecyl-ammonium dihydrogen phosphate. *RSC advances*. 2015. Vol. 5(121). P. 100049–100053.

16. Jian Rong-Kun, et al. Single component phosphamide-based intumescent flame retardant with potential reactivity towards low flammabili-

ty and smoke epoxy resins. *Journal of hazardous materials*. 2019. Vol. 371. P. 529–539.

17. Evtushenko Yu. M., et al. Effect of aluminum hydroxide on the fireproofing properties of ammonium polyphosphate–pentaerythritol-based intumescent coating. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019. 16 (5). P. 1389–1398.

18. Vahabi Henri, et al. Short-lasting fire in partially and completely cured epoxy coatings containing expandable graphite and halloysite nanotube additives. *Progress in Organic Coatings*. 2018. 123. P. 160–167.

19. Винарский М. С., Лурье М. В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Киев, 1975. 168 с.

20. ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Захист від пожежі. Вогнезахисне оброблення будівельних конструкцій. Загальні вимоги та методи контролювання. Київ, 2011. 9 с.

А. Н. Григоренко, Е. С. Золкина

Исследование зависимости кратности вспучивания эпоксиполимера от содержания полифосфата аммония, пентаэритрита и интеркалированного графита

Исследовано влияние полифосфата аммония, пентаэритрита и интеркалированного графита на кратность вспучивания наполненных эпоксиполимеров.

Ключевые слова: вспучивание, огнезащита, эпоксиполимер, полифосфат аммония, пентаэритрит, графит интеркалированный.

О. Hryhorenko, Y. Zolkina

Study of the dependence of the expansion rate of epoxy polymer on the content of ammonium polyphosphate, pentaerythritol and intercalated graphite

The effect of ammonium polyphosphate, pentaerythritol and intercalated graphite on the expansion rate of filled epoxy polymers was studied.

Keywords: swelling, fire protection, epoxy-polymer, ammonium polyphosphate, pentaerythritol, intercalated graphite.