

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОТИПОЖЕЖНОГО
ЗАХИСТУ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ЗА ДОПОМОГОЮ
ВОГНЕЗАХИСНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ**

Монографія

Харків 2023

Рекомендовано до друку
вченою радою НУЦЗУ України
(протокол від 27.04.23 № 9)

Рецензенти:

доктор технічних наук, професор О.Б. Скородумова,
кандидат технічних наук, доцент Н.В. Саєнко

УДК 614. 8

Підвищення ефективності протипожежного захисту металевих конструкцій за допомогою вогнезахисних інтумесцентних покриттів: монографія / О.М. Григоренко, Є.С. Золкіна. – Х.: НУЦЗУ, 2023. – 114 с.

Монографія присвячена розробці реактивних вогнезахисних покриттів із покращеними експлуатаційними властивостями, що спучуються під дією високих температур, для металевих будівельних конструкцій. Виконано аналітичний огляд сучасного стану проблеми розробок інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі різних плівкоутворювачів, зокрема на основі епоксиполімерів.

На основі експериментальних досліджень встановлено математичні моделі, що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів, наповнених системами: 1) поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширюваний графіт; 2) поліфосфат амонію-гідроксид алюмінію терморозширюваний графіт; 3) поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію.

Монографія розрахована на наукових, науково-педагогічних працівників, здобувачів вищої освіти за третім (доктор філософії) рівнем вищої освіти в галузі знань 26 «Цивільна безпека» за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» (освітньо-наукова програма «Пожежна безпека»).

УДК 614. 8

© Григоренко О.М., Золкіна Є.С. 2023
© НУЦЗУ, 2023

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
Розділ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВОГНЕЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ.....	7
1.1 Засоби вогнезахисту будівельних конструкцій.....	7
1.2 Загальні уявлення про вогнезахисні покриття інтумесцентного типу.....	11
1.3 Механізми вогнезахисної дії інтумесцентних покриттів.....	19
1.4 Сучасний стан розробок інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів.....	21
1.5 Висновки до розділу 1.....	27
Розділ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	28
2.1 Матеріали досліджень.....	28
2.2 Методи досліджень.....	37
2.2.1 Методи дослідження вогнезахисної ефективності.....	38
2.2.2 Методи дослідження експлуатаційних властивостей.....	41
2.2.3 Методи математичної обробки результатів досліджень.....	44
2.3 Висновки до розділу 2.....	46
Розділ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ.....	47
3.1 Дослідження ефективності плівкоутворювача.....	47
3.2 Дослідження впливу наповнювачів на властивості спученого коксового шару епоксидних композицій.....	51
3.3 Дослідження залежності кратності спучення епоксиполімеру від природи та вмісту добавок.....	63
3.4 Висновки до розділу 3.....	81
Розділ 4. РОЗРОБКА СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ.....	83
4.1 Оптимізація складів інтумесцентних вогнезахисних покриттів.....	83
4.2 Дослідження вогнезахисної ефективності розробленого покриття.....	89
4.3 Висновки до розділу 4.....	96
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	98
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	100
Додаток А.....	111

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ІВП – інтумесцентне (реактивне) вогнезахисне покриття;

ІС – інтумесцентна система;

ВЗ – вогнезахисний засіб;

ПФА – поліфосфат амонію;

МА – меламін;

ПЕ – пентаеритрит;

ТГ – терморозширюваний графіт;

ІГ – інтеркальований графіт;

мас.ч. – масова частина;

КІ – кисневий індекс;

аеросил – колоїдний діоксид кремнію;

бура – десятиводний тетраборат натрію.

ВСТУП

Металеві будівельні конструкції широко використовуються в будівництві. Однак, через невелику межу вогнестійкості, вони потребують додаткового протипожежного захисту. Вогнестійкість забезпечується вогнезахистом конструкцій, застосуванням вогнестійких сталей та зовнішніх несучих конструкцій. Кожен із цих методів має як свої переваги, так і свої недоліки. Найбільш перспективним є спосіб вогнезахисту, пов'язаний із застосуванням покриттів, що спучуються під впливом високих температур (інтумесцентні вогнезахисні покриття – ІВП).

Представлені на сьогодні в Україні інтумесцентні вогнезахисні покриття (за даними Українського центру сталюого будівництва) забезпечують межу вогнестійкості сталевих конструкцій до 120 хв. з терміном експлуатації 8–30 років, однак більшість із використовуваних в Україні покриттів мають обмежені умови експлуатації, зокрема у приміщеннях та з вологістю менше 75 %. Підвищена ж вологість часто знижує ефективність протипожежного захисту. Тому дослідження, спрямовані на розробку нових інтумесцентних вогнезахисних покриттів із поліпшеними експлуатаційними властивостями, є актуальними.

У монографії наведено аналіз наукової літератури України та світу з питань застосування інтумесцентних вогнезахисних покриттів для вогнезахисту металевих будівельних конструкцій. Визначено найбільш перспективні складові вогнезахисних покриттів, що використовуються в сучасних вітчизняних та європейських реактивних покриттях. Проаналізовано недоліки експлуатаційних властивостей існуючих вогнезахисних покриттів. Виконано аналітичний огляд сучасного стану проблеми розробок інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі різних плівкоутворювачів, зокрема на основі епоксиполімерів.

Представлено результати експериментальних досліджень, що дали змогу встановити закономірності та побудувати математичні моделі залежності кратності спучення ІВП на основі епоксиполімеру від вмісту компонентів покриття.

Отримані математичні моделі дозволяють прогнозувати кратність спучення покриттів на основі епоксиполімерів залежно від співвідношення між компонентами систем: поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ); поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт (ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ); поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил).

Наведено результати оптимізації вогнезахисних засобів (ВЗ) за лінійним коефіцієнтом спучення та визначено оптимальний вміст

компонентів указаних систем. Досліджено експлуатаційні характеристики покриттів оптимального складу та визначено раціональний вміст поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та терморозширюваного графіту у вогнезахисному покритті на епоксидній основі, що, одночасно, відрізняється високим показником кратності спучення ($K_L = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7 \text{ МПа}$), водостійкістю ($\Delta m_v = 4,1 \%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_k = 4,7 \%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину $NaOH$ ($\Delta m_l = 4,4 \%$).

Досліджено ефективність вогнезахисту металу покриттям з раціональним вмістом поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та терморозширюваного графіту шляхом порівняння результатів випробувань часу досягнення критичної температури ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) на зовнішній стороні металевих пластин, що захищена розробленим засобом та іншими відомими вогнезахисними покриттями.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВОГНЕЗАХИСТУ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

1.1 Засоби вогнезахисту будівельних конструкцій

Проблема забезпечення відповідного рівня межі вогнестійкості будівельних конструкцій, інженерних мереж та комунікацій є важливою складовою в галузі будівництва, промисловості та транспорту.

Згідно [1] вогнестійкість конструкції (виробу) – здатність будівельних конструкцій та елементів зберігати свою несучу здатність, а також чинити опір виникненню наскрізних отворів чи прогріванню до критичних температур і поширенню вогню.

У сучасному будівництві широко застосовують будівельні конструкції із залізобетону, сталі та дерева. З точки зору пожежної безпеки ці матеріали мають свої переваги та недоліки. Так, будівельні матеріали та конструкції з деревини є горючими. Під час пожежі вони поширюють полум'я своєю поверхнею. Вогнезахист дерев'яних будівельних конструкцій здійснюється за допомогою просочування та застосування вогнезахисних покриттів [2]. Конструкції із залізобетону під впливом високих температур втрачають свою міцність за рахунок так званого «крихкого руйнування» та дегідратації основних компонентів цементного каменю – алюмінатів та гідроксидів кальцію. Для вогнезахисту залізобетонних конструкцій найбільш поширено використовують облицювання, застосовують залізобетонні конструкції із заглибленим або потовщеним армуванням, застосуванням наповнювачів із приблизно однаковим із цементним каменем коефіцієнтом температурного розширення [3, 4]. Найбільш актуальним є вогнезахист металевих будівельних конструкцій.

Металеві конструкції широко використовуються в будівництві та у промисловості. Сталеві будівельні конструкції, попри всі свої переваги, – відносно легкість, міцність, надійність та технологічність використання – мають і суттєві недоліки. Одним із основних недоліків будівельних конструкцій зі сталей є їх низька межа вогнестійкості [5], внаслідок високої теплопровідності й низької температури переходу у пластичний стан – критичної температури ($T_{кр}$). Критичною вважають температуру, за якої текучість сталі знижується на 40–50 %, у порівнянні зі значенням текучості цієї ж марки сталі за нормальних умов [6, 7].

Під впливом високих температур та механічних навантажень у конструкціях виникають деформації теплового розширення за рахунок великого значення термічного коефіцієнта лінійного розширення і повзучості [8]. В умовах пожежі незахищені металеві конструкції

втрачають свою несучу здатність протягом 15 хвилин [9], що призводить до руйнування будівель, ускладнення евакуації людей та роботи оперативно-рятувальних підрозділів служби цивільного захисту під час ліквідації пожежі (рис. 1.1).



Рис. 1.1 – Руйнування будівлі внаслідок втрати несучої здатності металевих будівельних конструкцій під час пожежі

Так, у залежності від марки сталей, критична температура може різнитися і становити від 350 °С для вуглецевих сталей, до 700 °С – для високолегованих [6].

Підвищення ступеня вогнестійкості будівлі, в якій як несучі елементи використовуються сталеві конструкції, може бути досягнуто з використанням наступних способів [10]:

- здійсненням вогнезахисту будівельних конструкцій;
- використанням вогнестійких сталей;
- застосуванням зовнішніх несучих конструкцій.

У свою чергу засоби і способи вогнезахисту поділяються на дві підгрупи – активні та пасивні [11]. До активних належать засоби, що пов'язані з використанням систем пожежної сигналізації, автоматичних систем пожежогасіння, димовидалення та ін. Пасивні способи та засоби – безпосередній вогнезахист будівельних конструкцій шляхом створення термоізолюючого бар'єра між можливою зоною теплового впливу пожежі та конструкцією.

У роботах [6, 10] наведено основні способи пасивного вогнезахисту сталевих конструкцій. До них відносяться:

- використання захисних покриттів у вигляді тинькування, бетонування, напилювання вогнезахисних негорючих покриттів на основі вермикуліту чи мінеральних волокон, що спучуються під дією високих температур тонкошарових покриттів;
- облицювання теплоізоляційними вогнезахисними покриттями – панелями, стіновими матеріалами та керамічними елементами;
- заповнення конструкцій водою або бетоном.

Згідно [12–14] вогнезахисні плити та листові волоконні матеріали можуть забезпечувати високу межу вогнестійкості (до R 300), є екологічно нейтральними, не викликають корозії металів і під час пожежі не виділяють токсичних продуктів згоряння. Такий спосіб вогнезахисту вимагає улаштування спеціалізованих кріпильних систем та може застосовуватись для сталевих будівельних конструкцій простої конфігурації.

Вогнезахисне тинькування розчинами на основі гідралічних та гіпсових в'язучих і бетонування забезпечують високу межу вогнестійкості (до R 240); також є екологічно безпечними способами вогнезахисту. Не виділяють токсичних продуктів горіння під час пожежі. Є порівняно дешевими. Поряд із позитивними якостями, слід відмітити і те, що таке оброблення суттєво підвищує вагу конструкції, має погану адгезію до поверхні та не може бути застосоване для оброблення будівельних конструкцій складної конфігурації [12–14].

Тонкошарові покриття інтумесцентного типу – інтумесцентні вогнезахисні покриття (ІВП), у порівнянні з вищенаведеними способами вогнезахисту забезпечують дещо меншу межу вогнестійкості (до R 90–120) [12–14], мають обмеження щодо можливих зон експлуатації (можуть використовуватися лише всередині приміщень) та умов нанесення. Основні компоненти вогнезахисних фарб інтумесцентного типу (особливо органорозчинних) є небезпечними під час нанесення – викликають подразнення шкіри; в разі тривалого впливу вражають легені. А також виділяють токсичні продукти горіння під час пожежі. Разом із тим вогнезахисні покриття інтумесцентного типу є універсальними – вони можуть бути нанесені на поверхню будівельної конструкції будь-якої конфігурації. Слід також відмітити технологічність нанесення покриттів такого типу. Та головною перевагою покриттів інтумесцентного типу є те, що вони є тонкошаровими. Вони не обтяжують будівельну конструкцію понад міру.

Пасивний захист вважається ефективним, якщо через певний проміжок часу захищена конструкція не досягає визначеного нормативного значення межі вогнестійкості за певними видами

граничних станів за ознаками втрати несучої здатності (R), втрати цілісності (E) та втрати теплоізолювальної здатності (I). Залежно від ступеня вогнестійкості будівлі мінімальні значення класів вогнестійкості будівельних конструкцій наведені у ДБН В.1.1-7:2016 [15].

Найперспективнішим способом забезпечення нормативної межі вогнестійкості будівельних конструкцій, що не обтяжує будівельних конструкцій та може застосовуватися для конструкцій складної конфігурації, 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 теплоізолюючий шар [16].

Сертифіковані на сьогодні в Україні вогнезахисні покриття інтумесцентного типу наведено у табл. 1.1 [17].

Таблиця 1.1 – Сертифіковані в Україні вогнезахисні покриття інтумесцентного типу

№	Назва	Тип	Країна-виробник
1.	Promopaint SC3	На водній основі	Україна
2.	Amotherm Steel WB	На водній основі	Італія
3.	Ammokote MW-90	На водній основі	Україна
4.	Interchar 1120	На водній основі	Україна
5.	Defens M	На водній основі	Україна
6.	Nullifire-SC801 Intumescent Basecoat	На водній основі	Великобританія
7.	Nullifire-S 707-60 C801 Waterborne Base	На водній основі	Великобританія
8.	Ендотерм 170205	На водній основі	Україна
9.	Ендотерм 400202	На органічному розчиннику	Україна
10.	Ammokote MS-90	На органічному розчиннику	Україна

Провівши аналіз способів вогнезахисту сталевих конструкцій, можна дійти висновку, що найперспективнішим способом забезпечення нормативної межі вогнестійкості сталевих будівельних конструкцій, який не обтяжує будівельних конструкцій та може застосовуватися для конструкцій складної конфігурації, є вогнезахист за допомогою реактивних (інтумесцентних) покриттів, що дозволяє забезпечити межу вогнестійкості за втратою несучої здатності (R) до 120 хвилин.

1.2 Загальні уявлення про вогнезахисні покриття інтумесцентного типу

Дослідження, що стосуються використання ефекту спучення наповнених полімерів під час теплового впливу з метою вогнезахисту, відомі вже з кінця 30-х років ХХ століття. Склад сучасних негалогеновмісних покриттів детально описаний у [18]. Широке впровадження вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу (інша назва – реактивних покриттів) почалося вже з 80-х років ХХ століття після робіт Х. Вандерсала [19] та Каміно зі співавторами [20, 21].

Вогнезахисні покриття інтумесцентного типу, які використовуються на сьогодні з метою вогнезахисту будівельних конструкцій, мають типовий склад [19–22] з деякими відмінностями (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Традиційні складові сучасних вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу

№	Складова	Кількість (у % від маси), складових рецептури	
		На органічному розчиннику	На водній основі
1.	Розчинник органічний	26,3	-
2.	Вода	-	18,0
3.	Поліфосфат амонію	25,5	24,0
4.	Меламін (або карбамід)	8,5	8,0
5.	Пентаеритрит	8,5	8,0
6.	В'яжуче	10,5	25,5
7.	Діоксид титану	9,5	11,5
8.	Хлорований парафін	4,5	-
9.	Інші добавки	6,7	5,0

Сучасні інтумесцентні покриття, що використовуються для вогнезахисту, є багатокомпонентними системами, які, у загальному випадку, складаються із таких ключових компонентів [23, 24]:

- плівкоутворювача (в'яжучого);
- неорганічних кислот або речовин, які їх виділяють за температури 100–250 °С, – каталізаторів;
- сполук із великим вмістом вуглецю – коксоутворювачів (джерело вуглецю або карбонізуючий агент) – як правило, це багатоатомні спирти або поліоли);
- речовин, які здатні у процесі термічної деструкції виділяти значну кількість негорючих газів, – газоутворювачів

(органічні аміни або амідни, деякі неорганічні солі, здатні під час термічного розкладання виділяти значну кількість негорючих газів).

Типові приклади компонентів, що використовуються як складові вогнезахисних інтумесцентних покриттів, наведено у табл. 1.3 [18, 25, 26].

Таблиця 1.3 – Приклади компонентів, що використовуються як складові вогнезахисних інтумесцентних покриттів

Каталізатор (джерело кислоти)	Джерело вуглецю (джерело вуглецю або коксоутворювач)	Газоутворювач
Фосфорна кислота Сірчана кислота Борна кислота Солі амонію Фосфати, поліфосфати Борати, поліборати Сульфати Фосфати аміну або амідну Продукти реакції карбамідну з фосфорними кислотами Меламін фосфат Продукт реакції аміаку з P_2O_5 Фосфорорганічні сполуки Трикрезил фосфат Алкілфосфати Галогеналкілфосфати	Крохмаль Декстрин Сорбіт, манітол Пентаеритрит (мономер, димер, тример) Фенолформальдегідні смоли Метилोल-меламін Полімери, схильні до карбонізації, такі як поліаміди, поліуретани, полікарбонати, полімери на основі епоксидних смол	Сечовина (карбамід) Карбамідо- формальдегідні смоли Диціандіамід Меламін Гліцин Гуанідин Хлорпарафін

Аналіз сучасного стану наукових досліджень, що стосується розробки нових вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу, представлено у роботах [25, 27–29]. Згідно [7, 22, 26] виділяють два типи інтумесцентних вогнезахисних покриттів:

- системи, в яких в'язуче виконує функцію джерела вуглецю і спучується під час нагрівання;
- системи, в яких спучення відбувається за рахунок добавок, що вводяться до складу композиції.

Недоліком покриттів першого типу є те, що з часом відбувається старіння полімерної плівки, що негативно впливає на її крихкість та призводить до втрати стабільності піноутворення під час нагрівання. До

недоліків покриттів другого типу відносять те, що вони є багатокомпонентними, тому під час експлуатації в системі відбуваються як хімічні реакції між складовими покриття, вологою повітря, так і фізичні процеси вимивання та вивітрювання, що негативно впливають на вогнезахисні характеристики покриттів у випадку тривалого терміну їх використання. Крім того, вогнезахисні інтумесцентні покриття другого типу потребують ретельного підбору компонентів, оскільки навіть у випадку незначної зміни їх співвідношення у рецептурі можливі небажані зміни у структурі пінококсу та утворення спученої піни з неоптимальними структурою та розмірами пор, яка характеризується гіршими теплоізоляційними властивостями.

Важливим під час розробки рецептур вогнезахисних засобів є вибір плівкоутворювача [30]. Плівкоутворювач як складова інтумесцентних покриттів виконує наступні функції [31]:

- є матрицею для рівномірного розподілу інших компонентів композиції;
- забезпечує адгезію покриття до поверхні будівельної конструкції під час нанесення;
- газоподібні продукти термічної деструкції полімеру роблять додатковий незначний внесок в процес спінювання розплаву композиції;
- залежно від хімічної природи полімерного в'язучого можуть брати участь у процесі карбонізації та, відповідно, у процесі структурування формувати пінококс (за рахунок зшивання полімерних ланцюгів по подвійних зв'язках, які утворилися в результаті термодеструкції).

Як плівкоутворювач [28, 32, 33] традиційно використовують акрилові дисперсії та кополімери, дисперсії на основі полівінілацетату та його кополімерів, силікосанові каучуки, фенол-формальдегідні та епоксидні смоли. Оскільки плівкоутворювачі [30, 34] розрізняються за в'язкістю, за показником плинності, адгезією, показниками міцності, термостійкості та горючості, то експлуатаційні та технологічні властивості, переваги та недоліки вогнезахисних покриттів залежать, у першу чергу, від природи полімерного в'язучого (плівкоутворювача).

Найбільш часто як плівкоутворювач для реактивних вогнезахисних покриттів використовують дисперсії на основі полівінілацетату та його кополімерів.

Джерело кислоти є важливою складовою вогнезахисних інтумесцентних композицій. До типових джерел кислоти відносять фосфорну кислоту, її естери та солі, наприклад, солі амонію, аміни та амідні, перш за все, меламінфосфат та поліфосфат амонію. Поширеними каталізаторами також є солі сірчаної та борної кислот, у тому числі дисульфат n-нітроаніліну, сульфат амонію, борати лужних металів [26].

У більшості сучасних вогнезахисних реактивних покриттів як джерело кислоти використовується поліфосфат амонію (ПФА) [18] (рис. 1.2).

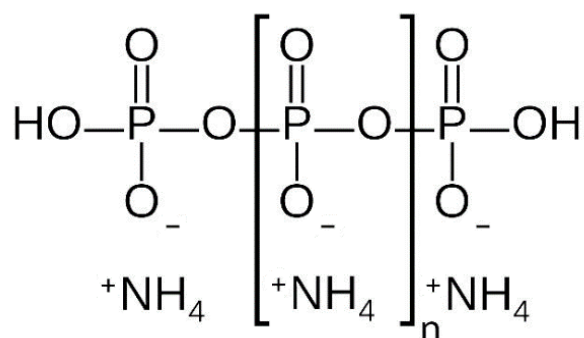


Рис. 1.2 – Структурна формула поліфосфату амонію

Поліфосфат амонію – це антипіренна добавка, що не містить галогенів та найчастіше використовується як джерело кислоти (донор кислоти) в інтумесцентних покриттях. Він має дуже добру термостійкість (200 °С), доступний у двох кристалічних формах. ПФА у кристалічній формі I характеризується меншою довжиною лінійного ланцюга, має нижчу температуру розкладання (приблизно 150 °С) і вищу розчинність у воді, ніж поліфосфат амонію кристалічної форми II. ПФА у кристалічній I має ступінь полімеризації $n = 100 \div 200$. Структура ПФА кристалічної форми II є зшитою. Молекулярна маса набагато вища за ПФА I зі значенням « n » вище 1000. ПФА II має вищу термостабільність (розкладання починається приблизно при 300 °С) і меншу розчинність у воді, ніж ПФА I. Поліфосфат амонію розкладається з утворенням поліфосфорних кислот та аміаку, які функціонують як каталізатор [18, 29]. Основним недоліком ПФА є його погана гідролітична стабільність. Для усунення цього обмеження застосовують поверхневу обробку або мікрокапсуляцію [35].

Останніми роками, згідно досліджень [25], використовуються новітні підходи до каталізу процесів карбонізації в інтумесцентних системах за рахунок синтезу фосфорних кислот у процесі термічного розкладання компонентів композиції. Це забезпечується наступними рішеннями:

- синтезом нових молекул за принципом «все-в-одному» (IFR), в якому антипірен є джерелом кислоти, газотворювачем та коксоутворювачем одночасно;
- синтезом кополімерів, в яких фосфор прищеплюється до полімерного ланцюга та під час термодеструкції виділяється в інтумесцентну систему;
- синергізмом між фосфорними солями як основними

добавками для полімерів.

Коксоутворювач (джерело вуглецю або карбонізуючий агент) – це сполуки із великим вмістом вуглецю та з великою кількістю хімічних зв'язків, як правило, гідроксильних груп, що потрібні для протікання реакції естерифікації. Для ефективного спінювання коксоутворювач повинен розкладатися за більш високої температури, ніж каталізатор (ПФА). Складний естер, який утворюється під час реакції карбонізуючого агента з кислотою, розкладається, утворюючи великий об'єм коксу; при цьому виділяється велика кількість води, вуглекислого газу та інших газів. Ефективність потенційного джерела вуглецю залежить від вмісту вуглецю та кількості реакційноздатних гідроксильних ділянок. Кількість вуглецю визначає величину коксового залишку, тоді як вміст гідроксилу визначає швидкість його зневоднення, а отже і швидкість утворення піни [22]. Відповідними матеріалами є багатоатомні спирти (пентаеритрит, резорцин та сорбіт) та вуглеводи (глюкоза, мальтоза), білки, крохмаль [18, 29], а також фенолформальдегіди [26].

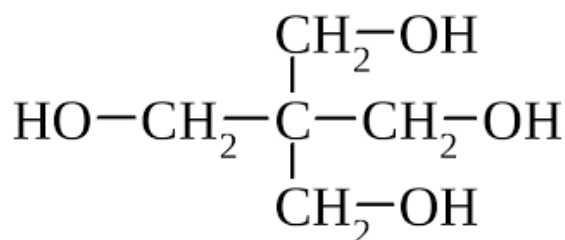


Рис. 1.3 – Структурна формула пентаеритриту

Газоутворювачі – це органічні сполуки, які здатні у процесі термічної деструкції виділяти значну кількість негорючих газів (аміаку, оксиду азоту, діоксиду вуглецю, водяної пари, хлориду водню тощо) та спінювати багатий вуглецем розплав полімеру-плівкоутворювача, утворюючи товстий ізолюючий шар. Температура розкладання газоутворювача повинна потрапляти у певні межі, що залежать як від природи плівкоутворювача, так і від характеру складових інтумесцентної системи та визначається, як правило, експериментально.

Важливим є підбір оптимальної кількості газоутворювача та його виду, оскільки від цього залежить швидкість газоутворення, а отже, і якість спіненої маси – за занадто низької швидкості висота спіненого шару буде недостатньою, щоб забезпечити скільки-небудь значущий теплоізоляційний ефект. І навпаки, за надмірної швидкості газоутворення утворюється спучений шар із великими діаметрами бульбашок або і взагалі, утворюється так званий «міхур», які мають

недостатні теплоізолюючі властивості для надійного захисту будівельних конструкцій від впливу температури. Найбільш широко вживані газоутворювачі наведено у табл. 1.3.

У багатьох рецептурах застосовують два газоутворювачі з дещо різними температурами розкладання для збільшення тривалості виділення газу та більшої висоти піни [29]. Низькотемпературний піноутворювач, як правило, являє собою амід або амін, наприклад, диціандіамід, карбамід, гліцин, меламін або гуанідин, тоді як піноутворювачем із більш високою температурою розкладання зазвичай є хлорований парафін. Для ефективності розплав, що утворюється під час дегідратації поліолу, повинен спінюватися шляхом виділення негорючих газів. Газоутворювачі повинні розкладатися за належних температур і виділяти велику кількість газоподібних матеріалів. Спучення повинно відбуватися після утворення розплаву і до моменту гелеутворення. У цьому випадку утворюється міцний вуглецевий каркас.

Найпоширенішим газоутворювачем у рецептурах реактивних вогнезахисних складів є меламін рис. 1.4.

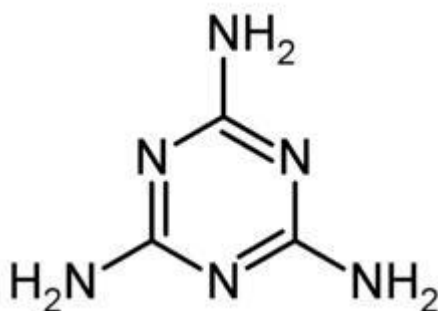


Рис. 1.4 – Структурна формула меламіну

Аналіз літературних джерел [18, 22, 24, 25, 27] показує, що проводяться систематичні дослідження з вивчення процесу спучування, що відбувається під час нагрівання інтумесцентних систем (ІС), що містять суміші коксоутворювачів, газоутворювачів з поліфосфатом амонію. Результати цих досліджень показують, що хімічна структура складових ІС сильно впливає на вихід сполук вуглецю, які у результаті утворюють вуглецевий каркас теплоізолюючого шару. Оскільки хімічні реакції відбуваються у процесі нагрівання їх у суміші з поліфосфатом амонію, це може змінювати вихід вуглецевого залишку. У роботі [25] показано, що структура спученого коксового залишку залежить від хімічної структури карбонізуючого агента та від того, чи утворюється коксовий шар у разі термічного розкладання поліфосфату амонію та інших наповнювачів, що утворюють інтумесцентну систему, окремо або

в полімерній матриці.

На процес утворення міцного карбонізованого каркасу в інтумесцентних системах також великий вплив мають і інші складові, зокрема неорганічні наповнювачі та добавки. Наявність додаткового наповнювача може змінити хід протікання хімічних реакцій (реакційну здатність компонентів системи), на теплофізичні властивості спученого карбонізованого шару (кратність спучення, міцність каркасу та його теплопровідність) та термостійкість звугленого (карбонізованого) шару під впливом температури джерела тепла. У сукупності це призводить до підвищення ефективності вогнезахисту [25].

Тому, під час розробки нових вогнезахисних засобів, необхідно враховувати їх вплив на кратність спучення та характеристики спіненого коксового шару. Однією з функцій добавок та наповнювачів у вогнезахисних покриттях, зокрема, є полегшення утворення зародків коксоутворення у парогазовій та конденсованій фазах. Очевидно, що отримання якісного однорідного шару пінококсу пов'язане зі збільшенням питомої поверхні часток дисперсної фази, тобто їх дисперсністю, та рівномірним розподілом компонентів в об'ємі розплаву. Крім того, оксиди деяких металів за підвищених температур здатні взаємодіяти із продуктами термічного розкладання поліфосфату амонію та суттєво підвищувати вихід коксового залишку [18].

Підвищення вогнезахисної ефективності реактивних вогнезахисних покриттів досягають уведенням до складу композицій силіцій- та металовмісних сполук, оксидів та гідроксидів металів, зокрема оксидів металів перехідної валентності [36], карбонатів, силікатів металів, комплексних сполук. Вказані речовини можуть виконувати роль каталізаторів коксоутворення, слугувати синергістами сповільнювачів горіння, змінювати закономірності протікання процесів горіння у підготовчій зоні полум'я та бути джерелом газоутворення при термічному розкладанні [22, 37].

Згідно [26] певні лужні компоненти досить суттєво зменшують висоту спіненого коксового шару. Також відмічено, що діоксид титану в більшості інтумесцентних систем є інертним і може бути використаний як пігмент. Крім того, як добавки у вогнезахисних засобах можуть використовуватися оксид цинку, гіпс, барит, бланфікс, бентоніт, модифіковані монтморилонітові глини, вермикуліт, перліт, графіт, сполуки силіцію, різноманітні волокна. Як сповільнювач горіння ІВП можуть містити оксид стибію та його суміші із SiO_2 , сполуки бору, цинку та ін.

Дослідженню впливу добавок на вогнезахисну ефективність «традиційних» інтумесцентних систем на основі поліфосфату амонію, пентаеритриту та меламіну присвячено ряд сучасних робіт [37, 38]. У результаті цих досліджень встановлено, що зниження кратності

спучення вказаних систем, у разі додавання оксидів і гідроксидів металів, є загальною тенденцією, що свідчить про їх участь у процесі інтумесценції. При цьому інтенсивність спучення для систем із домішками оксидів знижується в ряду: $\text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{CuO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CaO}$, а з домішками гідроксидів у ряду – $\text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Ca}(\text{OH})_2$. Гідроксиди металів ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) знижують спучення меншою мірою, ніж їх оксидні аналоги (Al_2O_3 , MgO , CaO). Позитивний вплив домішок цих антипіренів у композицію ПФА/ПЕ/МА проявляється у підвищенні маси коксового залишку в інтервалі температур 250–600 °С. Найбільш ефективним серед оксидів металів, як випливає із результатів цих досліджень, є діоксид титану. Введення в інтумесцентну систему ПФА/ПЕ/МА монтморилоніту (ММТ), модифікованого четвертинними амонієвими солями, згідно з результатами досліджень [39, 40], також є ефективним.

Широковживаною добавкою, що покращує вогнезахисні характеристики інтумесцентних покриттів, є графіт та його різновиди – фулерени, інтеркальований або терморозширюваний графіт [27, 41, 42].

Терморозширюваний графіт (ТГ) є похідним від інтеркальованих сполук графіту (ІГ), який отримують або шляхом окиснення хімічним реагентом, або електрохімічним способом в інтеркалюючій кислоті (H_2SO_4 , HNO_3 тощо) (рис. 1.5) [18, 27]. Він є привабливим до використання у складі вогнезахисних інтумесцентних покриттів, завдяки його властивості значно збільшувати свій об'єм під час нагрівання – коефіцієнт розширення більше 200 мл/г [25].

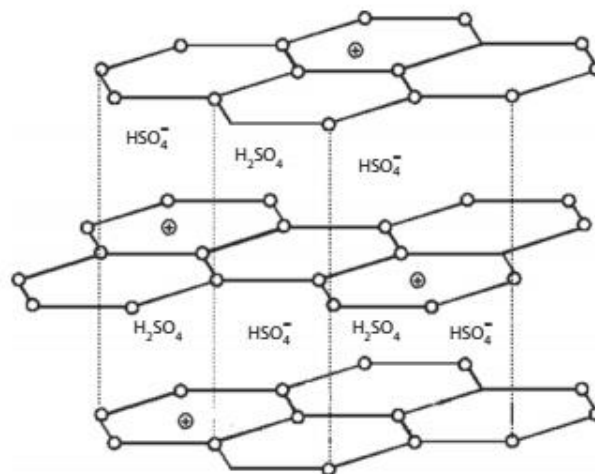


Рис. 1.5 – Будова кристалічної решітки інтеркальованого H_2SO_4 графіту

Температура, за якої графіт починає розширюватися, змінюється залежно від використовуваної для інтеркаляції кислоти. Під впливом

тепла відбувається відшарування графіту, тобто його розширення. Відшарування відбувається уздовж осі кристалічної структури. При цьому об'єм графіту збільшується приблизно у сто разів.

Терморозширюваний графіт можна комбінувати з іншими антипіренними добавками, такими як дигідроксид магнію, поліфосфат амонію, борат цинку, червоний фосфор та гідроксид алюмінію [18, 25, 43].

Використання нанорозмірних полімінеральних добавок, силікатів, зокрема діоксиду кремнію (SiO_2), у рецептурі інтумесцентних вогнезахисних засобів та їх вплив на вогнезахисні властивості покриттів останніми роками викликають неабияку зацікавленість науковців [44–47]. Результати досліджень [44] дозволяють стверджувати про ефективність використання дрібнодисперсного діоксиду кремнію (SiO_2) у вогнезахисних засобах. Вогнезахисний синергетичний ефект діоксиду кремнію в інтумесцентних системах пояснюється утворенням компактного обвугленого шару, який запобігає розтріскуванню спученого коксового шару. При цьому надмірне введення цієї добавки є небажаним, оскільки може обмежити утворення зв'язків $\text{P} - \text{O} - \text{C}$, $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ в карбонізованому залишку та призводити до зменшення кратності спучення композиції.

Отже, отримання ефективних вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу пов'язане із ретельним підбором компонентів композиції: плівкоутворювача (в'язучого), донор-кислоти, карбонізуючого агента та газоутворювача. Технологічні та експлуатаційні властивості покриття будуть залежати, в першу чергу, від плівкоутворювача. Регулювання вогнезахисних та експлуатаційних характеристик є можливим у разі введення до складу композицій наповнювачів та добавок. Найбільш ефективними добавками є діоксид титану (TiO_2), дрібнодисперсний діоксид кремнію (SiO_2) та терморозширюваний графіт (ТГ).

1.3 Механізми вогнезахисної дії інтумесцентних покриттів

Вогнезахисний ефект інтумесцентних покриттів пов'язаний з двома основними факторами – хімічним та фізичним [48]. Хімічний фактор пов'язаний із поглинанням енергії полум'я за рахунок ендотермічних хімічних реакцій та фазових перетворень з наступним утворенням теплоізолюючого фізичного бар'єра у вигляді спіненого коксового шару [48]. Фізичний фактор полягає у тому, що утворений коксовий шар діє як бар'єр, уповільнюючи тепло- і масообмін між газом і конденсованою фазою, тим самим захищаючи поверхню металу від дії тепла [25]. При цьому кратність спучення ІВП досягає значень 20–80.

Спрощено механізм утворення коксового шару представляють як

сукупність послідовних і паралельних процесів [25, 26]: виділення неорганічної кислоти за температур, що залежать від природи джерела кислоти та інших компонентів покриття, естерифікація кислотою коксоутворювачів (плавлення композиції під час естерифікації або безпосередньо перед нею), розкладання складних естерів шляхом зневоднення та формування вуглецево-неорганічного залишку, спінювання в'язкої карбонізованої маси газоподібними продуктами деструкції, гелеутворення та твердіння спіненого коксового шару за рахунок взаємодії з продуктами розкладання кислоти.

Процес спучення автори [7, 46, 49] розділяють на кілька етапів (рис. 1.6):



Рис. 1.6 – Етапи спучення інтумесцентного вогнезахисного покриття

1-й етап. Термічне розкладання (зона плавлення) – під впливом полум'я покриття досягає критичної температури, відбувається термічне розкладання неорганічної кислоти, плівка починає плавитися і перетворюється у в'язку рідину.

2-й етап. Спучення (реакційна зона) – на цій стадії активується газоутворювач, починається його розкладання та виділення у в'язку масу газоподібних продуктів термічної деструкції. Оскільки реакція є ендотермічною, то частина енергії витрачається на протікання цієї реакції, охолоджуючи реакційну зону. Частина газів, які утворилися під час розкладання, затримується у покритті, змушуючи розплавлену матрицю спучуватися та збільшувати товщину покриття до 100 разів від початкової товщини. При цьому утворюються пористі структури (бульбашки) з низькою щільністю та низькою теплопровідністю, які діють як тепловий бар'єр, що перешкоджає прогріванню структури всередину. Процес спучення триває до моменту, коли не вичерпається газоутворювач або вуглецева матриця не стане досить в'язкою, щоб продовжувати утримувати газові бульбашки.

3-й етап. Утворення вуглецевого каркасу (зона коксування) – за підвищення температури пористі утворення тверднуть і виділяють залишкові леткі сполуки з утворенням вуглецевого каркасу. На цій стадії структура каркасу містить велику кількість карбону і, зазвичай, характеризується чорно-сірим кольором поверхні.

4-й етап. Структурні зміни у вуглецевому каркасі (зона деградації вуглецевого каркасу) – вуглецевий каркас окислюється з виділенням CO_2 . Ця стадія характеризується руйнуванням чорної та компактної структури вуглецевого каркасу з утворенням крихкої пилоподібної піни білого кольору.

Слід відмітити, що кожна складова інтумесцентної системи може по-різному впливати на процеси утворення вуглецевого каркасу. Характер та узгодженість протікання реакцій та фізичних процесів є важливими, оскільки вони повинні відбуватися у певній послідовності та за визначених температур.

Температурні межі, за яких відбуваються вказані етапи, різняться залежно від складу інтумесцентного вогнезахисного покриття. Умовне значення температурних меж для окремих етапів [7]:

1-й етап. Термічне розкладання (зона плавлення) – 90–310 °С;

2-й етап. Спучення (реакційна зона) – 180–470 °С.

3-й етап. Утворення вуглецевого каркасу (зона коксування) – 220–690 °С.

4-й етап. Структурні зміни у вуглецевому каркасі (зона деградації вуглецевого каркасу) – 410–820 °С.

Таким чином, встановлено, що вогнезахисний ефект інтумесцентних покриттів пов'язаний із фізичним та хімічним факторами, які визначаються характером протікання реакцій та фазових перетворень з наступним утворенням теплоізолюючого фізичного бар'єра у вигляді спіненого коксового шару та залежать від компонентів вогнезахисного покриття.

1.4 Сучасний стан розробок інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів

Як уже було зазначено вище у попередніх розділах, на технологічні та експлуатаційні властивості інтумесцентних вогнезахисних покриттів великий вплив має плівкоутворювач. Тому важливим моментом при розробці вогнезахисних засобів є вибір плівкоутворювача – полімерного в'язучого. Як плівкоутворювачі [28, 32] традиційно використовують акрилові дисперсії та кополімери, дисперсії на основі полівінілацетату та його кополімерів, силікосанові каучуки, фенол-формальдегідні та епоксидні смоли. Переваги та недоліки вогнезахисних покриттів, у першу чергу, визначаються

природою полімерного в'язучого.

Так, у плівкоутворювачів на водній основі очевидними перевагами є їх екологічність. У роботі [30] наведено один зі способів попередньої оцінки ефективності ІВП на водній основі, здійснено порівняння таких характеристик вогнезахисного покриття як втрата маси, коефіцієнт спучення, теплоізолювальна ефективність для полівінілацетатних, акрилових та стирол-акрилових водних дисперсій з фіксованим вмістом компонентів інтумесцентної системи (пентаеритриту, оксиду титану (IV) TiO_2 , поліфосфату амонію, меламіну). Результати досліджень свідчать про ефективність використання в якості вогнезахисних покриттів ВЗ на основі полівінілацетатної дисперсії марки ДФ 51/10С, яка забезпечує кратність спучення до 84,6. Однак ІВП на водній основі є чутливими до кліматичних факторів під час нанесення і в період експлуатації, можуть викликати корозію металів в разі нанесення на непідготовлену поверхню та схильні до вимивання компонентів системи, тому втрачають свої вогнезахисні властивості з часом [23].

Перевагами вогнезахисних покриттів на основі плівкоутворювачів на органічних розчинниках є можливість їх нанесення за низьких температур, краща атмосферо- та водостійкості. Основним загальним недоліком ВЗ на основі поліфосфату амонію, пентаеритриту, меламіну та органічного плівкоутворювача є токсичність продуктів їхнього термічного розкладання за рахунок наявності галогеновмісних компонентів (зокрема хлорпарафінів) [28].

Окремо слід виділити ВЗ на основі епоксидних олігомерів. Якщо порівнювати інтумесцентні вогнезахисні покриття на основі епоксидних смол з іншими плівкоутворювачами, то можна стверджувати, що зазначені ІВП мають покращені експлуатаційні властивості – високі міцнісні показники, хімічну та атмосферну стійкості, адгезію до багатьох матеріалів [50].

Епоксидні смоли – органічні сполуки, що містять у своїй будові дві або більше епоксидних (етіленоксидних, гліциділових) груп. Епоксидні смоли мають молекулярні маси 30000 та більше. Для отримання сітчастих зшитих макромолекул з великою макромолекулярною масою ці речовини повинні бути затверднені. Основними затвердниками епоксидних смол є поліаміни, тіоколи, ізоціанати, ангідриди, кислотні та карбоксифункціональні поліестери, поліфеноли, аміносмоли, фенольні смоли, каталітично затверджувані сполуки [50]. Перевагами використання композицій на основі епоксидних смол у якості ІВП є можливість регулювання у широких межах властивостей покриття завдяки підбору відповідного олігомеру та затвердника, а також його модифікування наповнювачами та добавками різної природи [51].

Разом із тим, немодифіковані епоксиполімери горючі – кисневий індекс (КІ) становить 19,3–19,8 % [52, 53]. Отримання ІВП на їх основі є можливим у разі модифікації епоксиполімерів антипіренами, у тому числі й галогеновмісними, мінеральними наповнювачами. Використання галогеновмісних антипіренів є ефективним та економічним способом зниження горючості епоксиполімерів. Кисневий індекс модифікованих галогеновмісними антипіренами епоксиполімерів може досягати 29–34 % [54, 55]. Механізм дії галогеновмісних антипіренів пов'язаний з інгібуванням активних радикалів H^* та OH^* , що утворюються при термічному розкладанні полімеру, атомами галогенів [56]. Однак галогеновмісні антипірени підвищують димоутворювальну здатність і токсичність продуктів горіння, погіршують технологічні та експлуатаційні властивості композиційних матеріалів на основі епоксидних смол [57]. Вплив хімічної природи та вмісту фосфатних наповнювачів та бромовмісних антипіренів на термостійкість, горючість та димоутворювальну здатність представлено у роботі [58], показано, що з точки зору горючості більш ефективними є бромовмісні антипірени. Однак, останнім часом, як у країнах ЄС, так і в Україні існують певні обмеження щодо використання галогеновмісних матеріалів, спрямованих на забезпечення безпеки людей та охорону навколишнього середовища. Тому використання галогеновмісних антипіренів для отримання ІВП на основі епоксидних матеріалів є не бажаним.

На відміну від галогенів, на думку авторів [59, 60], більш перспективним, з метою розробки інтумесцентних вогнезахисних складів на базі епоксидних олігомерів, є використання фосфоровмісних антипіренів.

В результаті аналізу наукової літератури встановлено, що вогнезахисні епоксиполімери (негалогеновмісні) отримують уведенням до їх складу фосфатів, пентаеритриту, меламіну, гідроксидів лужноземельних металів, графіту [23, 24, 28, 29, 53, 61–66].

У роботі [64] наводяться результати експериментальних досліджень вогнезахисних покриттів для деревини на основі епоксиамінних композицій. Вогнезахисні покриття отримували модифікацією композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, затвердненого моноціанетилдиетилентриаміном марки УП-0633М. Регулювання горючості та експлуатаційних властивостей здійснювали за допомогою карбаміду, карбамідо-формальдегідної смоли та амофосу з різним співвідношенням добавок та їх поєднанням. Ефективність вогнезахисту оцінювалася методом «вогневої труби». За результатами досліджень встановлено, що ефективним антипіреном є амофос, що забезпечує віднесення композицій, наповнених амофосом у кількості

15–30 мас.ч., до групи негорючих матеріалів у разі втрати маси зразка менше 0,8 % . При цьому горіння зразків не відбувається.

У роботі [61] проводилися дослідження для встановлення можливості використання таніну як карбонізуючого агента в інтумесцентних вогнезахисних покриттях на основі новолачної смоли DEN 431, затвердненої диетилтолуендіаміном (diethyltoluenediamine – DETDA) зі співвідношенням смоли до затвердника як 2:1. Інтумесцентна система, що забезпечувала спучення, складалася з фосфорорганічного антипірену 9,10-дигідро-9-окси-10-фосфафенантрен-10-оксид (9,10-dihydro-9-oxu-10-phosphaphenanthrene-10-oxide – DOPO), триетаноламіну, борної кислоти, меламіну та таніну чорної акації як джерела вуглецю. Досліджувані покриття випробовували пальником, який забезпечував температуру полум'я 1150 °С. Покриття наносили на сталеву пластину, а тепловий захист оцінювали шляхом впливу полум'я на зразок протягом 30 хв. Результатами досліджень встановлено, що використання меламіну та фосфорорганічної сполуки як піноутворювачів модифікує поведінку епоксидного покриття та перетворює його на інтумесцентний матеріал. Використання таніну поліпшує теплоізоляцію підкладки завдяки ефекту карбонізації. Температура зразків, що містять 10 % таніну, була майже на 300 °С нижчою порівняно зі сталеву пластину без покриття.

Дослідження Suzanne Laik зі співавторами [67] присвячені вивченню двох різних епоксидних систем: перша – на базі тетрагліциділового (діамінодіфеніл) метану (TGDDM), що являє собою ароматичний тетрафункціональний епоксидний форполімер з еквівалентною масою епоксидної смоли від 117 до 134 г/екв., та 4,4'-метиленбісу (2,6-диетиланіліну) (MDEA) в якості затвердника; друга – на базі двокомпонентної комерційної композиції MVR444 (Cytek, Великобританія). Для модифікації композицій використовували трисиланофеніл поліедрального олігомерного сил'сесквіоксану (POSSOH) як антипірен та три(ацетилацетонат) алюмінію як каталізатор. Випробування вогнезахисних характеристик здійснювали за допомогою тесту UL-94 відповідно до стандарту ASTM D3801 та методу конусного калориметра згідно ISO 5660. У результаті досліджень встановлено, що сукупна наявність обох сполук значно покращує вогнестійкість композицій.

В роботі [68] для підвищення вогнезахисної ефективності епоксидних композицій, наповнених фосфоровмісним наповнювачем, додатково вводили коінтеркальований графіт, який отримали за наявності окиснювачів – персульфату калію (SP-пск) та біхромату калію (SP-бхк). У результаті досліджень вогнезахисної ефективності вказаних епоксиполімерів у режимі стандартної пожежі встановлено, що

зазначене покриття товщиною 1-2 мм, нанесене на металеву пластину, дозволяє забезпечити межу вогнестійкості за втратою несучої здатності (R) до 45 хв.

У праці [69] проведено аналіз результатів дослідження термічної та термоокиснювальної деструкції азотовмісних епоксиполімерів із додаванням (10 м.ч.) металовмісних добавок. Визначено основні параметри деструкції наповнених епоксиполімерів, у тому числі й величину коксового залишку (M_{K3}). Показано, що введення до складу вогнезахисних епоксиамінних композицій металовмісних добавок значно збільшує величину коксового залишку. Зроблено висновок про вплив кислотно-основних властивостей добавок на стійкість до термічної деструкції.

Дослідження закономірностей термоокиснювальної деструкції та механізмів перебігу процесів коксоутворення інтумесцентних систем на основі епоксиполімерів представлені також у низці вітчизняних [70, 71] та закордонних джерел [72–74]. Однак питанням, які стосуються процесів утворення коксового шару в епоксиамінних вогнезахисних композиціях, уваги приділено менше. Тому виникає необхідність проведення таких досліджень.

Слід зазначити, що кожна складова інтумесцентної системи може по-різному впливати на процеси термоокиснювальної деструкції, що обумовлює вимоги до їх вибору. Так, плівкоутворювач, що виконує роль в'язучого, окрім основних своїх функцій, повинен розкладатися чи переходити у в'язкоплинний стан за таких же температур, при яких відбувається деструкція пінококсоутворюючих сполук. Введення до складу вогнезахисних покриттів добавок може змінювати 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 [75] 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 фрагмента (M_C), яку визначають за результатами термомеханічних досліджень.

Механізм перетворення вогнезахисних епоксиамінних композицій пов'язаний з їх схильністю до дегідратації під впливом температури полум'я унаслідок відриву атома водню від ароматичної та аліфатичної ланок ланцюга, з подальшою конденсацією вуглецевих залишків і утворенням квазіграфітової структури [54]. У праці [54] наведено результати досліджень показників пожежної небезпеки епоксидної смоли, затвердненої затвердником, приготованим

гідросульфідним методом натрію на основі трис(2-хлоретил)фосфату (tris(2-mercaptoethyl) phosphate – ТМЕР) і гідросульфиду натрію. Вогнестійкість затверділої епоксидної смоли визначали випробуванням на вертикальне горіння (UL-94) і випробуванням на граничний кисневий індекс (LOI). За результатами випробувань встановлено, що затверділі зразки, що містять 21,6 мас. % ТМЕР, мали оцінку UL-94 V0 і значення LOI 29,2 %.

В роботі [76] наведено результати досліджень впливу різних концентрацій вогнезахисних реактивів (4 і 8 мас.%) на величину кисневого індексу, термічну стабільність і займистість епоксидної смоли. Як вогнезахисні реактиви використовували фосфоро-азотовмісні сполуки, активні в конденсованій фазі, газоутворювачі, активні в конденсованій фазі, а також відомі як промотори вугілля орґанофосфати, активні переважно в конденсованій фазі. Встановлено, що вогнезахисні реактиви зменшують займистість композитів до 50 %, не впливаючи на їх механічні властивості. Однак не було приділено уваги показнику кратності спучення.

Використання антипіренів та мінеральних наповнювачів дозволяє отримувати негорючі композиції з кисневим індексом 29–33 % [77]. Схильність вогнестійких епоксиолімерів до карбонізації дозволяє їх використовувати для вогнезахисту деревини [78, 79] та металевих будівельних конструкцій [80], конструкцій нафтових платформ, що працюють в умовах впливу агресивних середовищ [81].

Особливістю ІВП на основі епоксидних олігомерів також є те, що джерелом вуглецю для утворення спученого коксового шару при термічних впливах є сам полімер. У дослідженнях [63–65] було показано, що модифікація епоксиолімерів моноамонійфосфатом, активованою базальтовою лускою та оксидами металів перехідної валентності, дозволяє отримати вогнезахисну композицію для деревини з кисневим індексом 27–33 % та із прийнятними експлуатаційними характеристиками. Для зниження горючості епоксиолімерів авторами [66] запропоновано використання сполук силіцію як шляхом введення до структури епоксиолімерів атомів силіцію, так і наповненням інертними антипіренами на основі силіцію. У роботі [82] для модифікації епоксидних композиційних матеріалів авторами використовувався інертний кварцит та динас із високим вмістом SiO₂. Горючість полімерів була оцінена за показником кисневого індексу.

З літературних джерел [83, 84] відомо, що інтумесцентні системи для вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів зазвичай складаються із поліфосфату амонію чи амофосу як кислотного агента [61, 63, 83, 84] та широкого спектру наповнювачів як інертних (оксид кремнію) [68], базальтова луска [65], сполук металів [62, 80] так і таких, що інтенсифікують газоутворення (десятиводний тетраборат натрію

(бура), гідроксид алюмінію (тригідрат оксиду алюмінію) [61, 83] та є додатковим джерелом вуглецю [24, 61]. Для отримання інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів також використовують традиційні інтумесцентні системи, що містять поліфосфат амонію, пентаеритрит, меламін [85–87].

Проведений аналіз свідчить, що на особливу увагу заслуговують вогнезахисні фосфоро-азотовмісні епоксиполімери. Можливість застосування модифікованих негорючих епоксиполімерів у якості вогнезахисних покриттів для будівельних конструкцій викликає зацікавленість у вивченні такої характеристики ІВП, як кратність спучення.

1.5 Висновки до розділу 1

У розділі подано аналіз сучасних світових досягнень у сфері розробки та застосування вогнезахисних інтумесцентних покриттів для металевих конструкцій. Проведено огляд методів забезпечення нормативної межі вогнестійкості будівельних конструкцій. Встановлено, що найперспективнішим способом забезпечення нормативної межі вогнестійкості металу, який не обтяжує будівельні конструкції та може застосовуватися для конструкцій складної конфігурації, є вогнезахист за допомогою реактивних (інтумесцентних) покриттів, що дозволяє забезпечити межу вогнестійкості за втраченою несучою здатності (R) до 120 хвилин.

Досліджено світові тенденції з розробки ефективних вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу. Визначено основні напрями модифікації вогнезахисних покриттів та запропоновано способи для досягнення цього.

Встановлено, що ефективність реактивних вогнезахисних покриттів залежить від ретельного підбору компонентів композиції: плівкоутворювача (в'язучого), донор-кислоти, карбонізуючого агента та газоутворювача. Технологічні та експлуатаційні властивості вогнезахисних покриттів визначаються, в основному, природою плівкоутворювача. Перспективним є використання акрилових, полівінілацетатних, стирольних дисперсій та їхніх сумішей, а також епоксидних та кремнійорганічних смол. Регулювання вогнезахисних та експлуатаційних характеристик є можливим при додатковому введенні до складу композицій наповнювачів та добавок.

Встановлено, що вогнезахисний ефект інтумесцентних покриттів пов'язаний із фізичним та хімічним факторами, які визначаються характером протікання реакцій та фазових перетворень із наступним утворенням теплоізолюючого фізичного бар'єра у вигляді спіненого коксового шару та залежать від компонентів вогнезахисного покриття.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1 Матеріали досліджень

Як уже зазначалося у попередньому розділі, інтумесцентні вогнезахисні покриття є багатокомпонентними системами, основними компонентами яких є [23, 24] плівкоутворювач, каталізатор (джерело неорганічної кислоти), коксоутворювач та газоутворювач. На експлуатаційні та технологічні властивості вогнезахисних покриттів значний вплив має природа полімерного в'язучого (плівкоутворювача).

На першому етапі для дослідження залежностей експлуатаційних характеристик ІВП від природи плівкоутворювача як об'єкти дослідження використовували ВЗ на основі полівінілацетатної (Д51С), стирол-акрилової (Tritex SA50) та полімер-акрилової (Tritex PA50) дисперсій, а також композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ 2093-92), затверднені поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-214-00203312-2002).

Структурні формули епоксидного олігомеру та затвердника наведено на рис. 2.1 та 2.2.

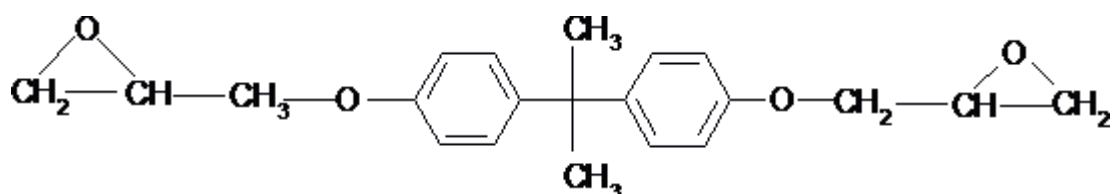


Рис. 2.1 – Структурна формула епоксидного олігомеру ЕД-20

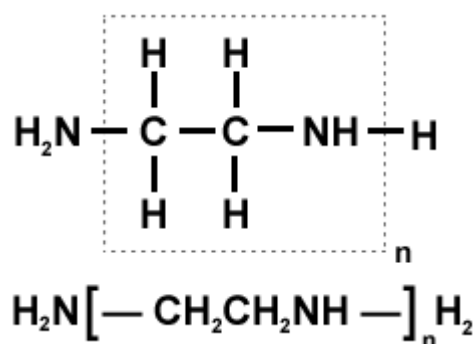


Рис. 2.2 – Структурна формула затвердника поліетиленполіаміну (ПЕПА)

Основні характеристики дисперсій наведено у таблиці 2.1, епоксидного олігомеру ЕД-20 та затвердника – у таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 – Основні характеристики дисперсій, що використовувалися для досліджень

Показник	Дисперсія		
	Tritex SA50	Tritex PA50	Д51С
Зовнішній вигляд	Біла емульсія	Біла емульсія	В'язка рідина білого або злегка жовтуватого кольору
Масова доля сухого залишку, %, не менше	50±2	50±2	51
В'язкість за Брукфільдом, Па·с	1,0–3,0	0,8–3,0	1,0–3,0
Щільність, кг/м ³	1040±50	1040±50	1100±50
pH	7–9	7–9	4,7–6,0
Розмір часток, мкм	0,05–0,12	0,05–0,12	1–3
Мінімальна температура плівкоутворення (МТП), °С	18±2	16±2	5
Зовнішній вигляд плівки	Глянцевий, прозорий та нелипкий	Світлий, глянцевий та прозорий	Гладка, прозора (допускається незначна каламутність)
Вільний мономер, %	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,48

Таблиця 2.2 – Основні характеристики епоксидного олігомеру та затвердника, що використовувалися для досліджень

Характеристики	Назва	
	ЕД-20	Поліетиленполіамін (ПЕПА)
1.	2.	3.
Зовнішній вигляд	В'язка, прозора світло-жовта рідина без видимих механічних включень і слідів води	Рідина від світло-жовтого до темно-бурого кольору без механічних включень, з різким запахом аміаку

Продовження табл. 2.2

1.	2.	3.
Середня молекулярна маса, г/моль	390–430	–
Масова частка епоксидних груп, %	20,0–21,6	–
Масова частка летких речовин, %, не більше	0,2	–
Масова частка гідроксильних груп, %, не більше	1,6	–
Масова частка неорганічного хлору, %, не більша	0,001	–
Масова частка легко омилюваного хлору, %, не більше	0,1	–
Масова частка загального азоту, %	–	30
Динамічна в'язкість за температури 298 К, Па·с	16,0–19,0	0,9
Густина за температури 298 К, кг/м ³	1300	950–1010
Масова частка азоту, що титрується кислотою, %	–	19,5–22,0
Масова частка мінеральних домішок, %	–	0,2
Масова частка теоретичних аміногруп, %	–	5–9
Затверднювальна здатність, год	–	1,5
Час желатинізації, не менше, год	14–19	–

Для регулювання властивостей розроблюваних ВЗ використовували антипірени та наповнювачі різної природи – поліфосфат амонію (ПФА), меламін (МА), пентаеритрит (ПЕ), гідроксид алюмінію ($Al(OH)_3$), десятиводний тетраборат натрію (бура), діоксид титану (TiO_2), колоїдний діоксид кремнію (аеросил) та терморозширюваний графіт (ТГ).

Поліфосфат амонію (ammonium polyphosphate) – високомолекулярна неорганічна сіль, яку використовують як антипірен у лакофарбових матеріалах.

Хімічна формула: $(NH_4PO_3)_n$.

Структурна формула ПФА наведена на рис 1.2.

Характеристики використовуваного у роботі поліфосфату амонію Exolit AP 422 наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристики поліфосфату амонію

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий порошок
Хімічний склад	$[NH_4PO_3]_n$ ($n > 1000$)
Масовий вміст фосфору, %	31,0–32,0
Масовий вміст вологи, %, не більше	0,25
Масовий вміст нітрогену, %	14,0–15,0
Густина (25 °C), г/см ³	1,9
Насипна густина, г/см ³	0,7
В'язкість (25 °C) 10 %-ї суспензії у воді, Па·с, не більше	0,1
pH (25 °C) 10 % суспензії у воді	5,5–7,5
Розчинність у воді (25 °C), г/100 мл води, не більше	0,5
Кислотне число, мг КОН/г, не більше	1,0
Температура термічної деструкції, °C, не нижче	275
Середній розмір частинок, D50, мкм	17
Масовий вміст частинок із розміром менше 50 мкм, % не менше	95,0

Меламін (2, 4, 6-триаміно-1, 3, 5-триазін) призначений для отримання синтетичних смол та клеїв.

Хімічна формула: $C_3N_6H_6$.

Структурна формула меламіну наведена на рис 1.4.

В дослідженнях використовували меламін вищого сорту ОКП 24 7833 0120 01, відповідно до ГОСТ 7579-76 «Меламин. Технические условия». Основні характеристики меламіну наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристики меламіну

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий дрібнокристалічний порошок без сторонніх включень
Масовий вміст меламіну, %, не менше	99,8
Молярна маса, г/моль	126,12
Густина, (25 °С), г/см ³	1,573
Температура плавлення, °С	343
Масовий вміст нерозчинних у воді речовин	Відсутні
Масовий вміст води, %, не більше	0,1
Масовий вміст заліза, %, не більше	0,0005
pH 2%-го водного розчину	7,5–8,5

Пентаеритрит технічний (2,2-диметилпропандіол) призначений для виготовлення лакофарбової продукції, поліграфічних фарб, мастил, нітрації.

Хімічна формула: $C_5H_{12}O_4$.

Структурна формула пентаеритриту наведена на рис 1.3.

Відносна молекулярна маса – 136,15.

Температура плавлення – 252 °С.

У дослідженнях використовували пентаеритрит марки А вищого сорту відповідно до ГОСТ 9286-89 «Пентаэритрит технический. Технические условия» ОКП 24 2241 0120. Основні характеристики пентаеритриту наведено у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Характеристики пентаеритриту

Фізико-хімічні характеристики	Марка А вищий сорт
Зовнішній вигляд	Білий кристалічний порошок без сторонніх домішок, видимих неозброєним оком. Допускається сіро-блакитний або жовтуватий відтінок
1.	2.
Масовий вміст монопентаеритриту, %, не менше	97
Температура плавлення, °С, не нижче	255(250)
Масовий вміст води і летких речовин, %, не більше	0,2

1.	2.
Масовий вміст води і летких речовин, %, не більше	0,2
Масовий вміст золи, %, не більше	0,006(0,01)
Масовий вміст сахаристих речовин у перерахунку на глюкозу, %, не більше	0,01
Кольори плаву за платиново-кобальтовою шкалою, не більше	100
Масова частка гідроксильних груп, %, не менше	49,5(49,3)
pH водного розчину пентаеритриту з масовим вмістом 5 %	5,7–7,0
Масовий вміст продукту, що проходить через сито із сіткою 01К, %, не більше	Не нормується

Діоксид титану. Хімічно інертний і нерозчинний у слабких кислотах, лугах та органічних розчинниках пігмент білого кольору.

Хімічна формула: TiO_2 .

Марка діоксиду титану, що використовували під час досліджень – R-2041 (рутильна модифікація), призначений для виробництва лакофарбових матеріалів.

Температура плавлення – 1640 °C (з розкладанням).

Густина: 4,26 г/см³ (рутильна модифікація).

Розчинність: У воді – не розчиняється; не розчиняється в органічних розчинниках, в розбавлених мінеральних кислотах (окрім плавикової) та розбавлених розчинах лугів. Повільно розчиняється в концентрованій сірчаній кислоті, концентрованих розчинах лугів, насиченому розчині $KHCO_3$.

Структурна формула пігментного діоксиду титану наведена на рис 2.3.

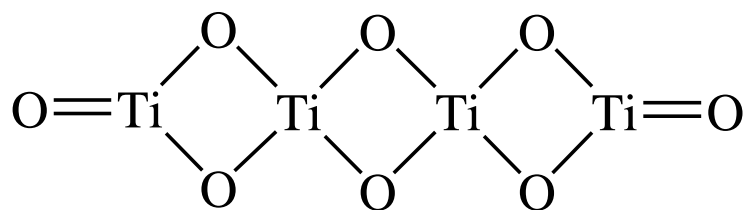


Рис. 2.3 – Структурна формула пігментного діоксиду титану (рутильна модифікація)

Основні характеристики діоксиду титану марки R-2041 наведено у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Характеристики діоксиду титану марки R-2041

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий порошок
Хімічний склад	діоксид титану, TiO_2 рутильної модифікації
Масовий вміст TiO_2 , %, не менше	94,0
Масовий вміст TiO_2 рутильної форми, %, не менше	97,0
Масовий вміст летких речовин, %, не більше	0,5
pH водної суспензії	6,5–8,0
Густина, г/см ³	4,26
Розмір первинних частинок, мкм, не більше	0,35
Світлостійкість	висока
Білизна, умовні од., не менш	97

Гідроксид алюмінію.

Хімічна формула: $Al(OH)_3$.

Структурна формула гідроксиду алюмінію наведена на рис 2.4.

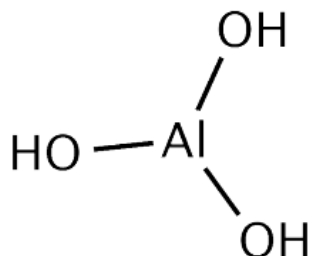


Рис. 2.4 – Структурна формула гідроксиду алюмінію

В дослідженнях використовували гідроксид алюмінію марки TS-303. Основні характеристики гідроксиду алюмінію марки TS-303 наведено у таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Характеристики гідроксиду алюмінію марки TS-303

Характеристики	Значення
1.	2.
Зовнішній вигляд	Порошок білого кольору або прозорий

Продовження табл. 2.7

1.	2.
Молярна маса, г/моль	78
Густина, г/см ³	2,42
Температура плавлення, °С	300
Масова частка води, %, не більше	0,3
Втрата маси під час прожарювання, %	33,0–34,5
Масова частка оксидів заліза, %, не більше	0,01
рН водної суспензії з масовою часткою 10 %, од., не більше	10
Середній розмір часток, мкм	3–5
Білизна, у.о., не менше	95

Аеросил (колоїдний діоксид кремнію).

Хімічна формула: SiO_2 .

Структурна формула діоксиду кремнію наведена на рис 2.5.

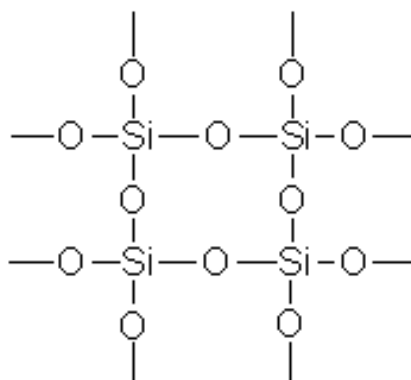


Рис. 2.5 – Структурна формула діоксиду кремнію

В дослідженнях використовували аеросил марки А-300. Основні характеристики аеросилу марки А-300 наведено у таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Характеристики аеросилу марки А-300

Характеристики	Значення
1.	2.
Зовнішній вигляд: неущільненого ущільненого	Пухкий блакитно-білий порошок Біла маса у вигляді пухких шматочків
Масовий вміст двоокису кремнію (SiO_2) в перерахунку на прожарену речовину, %, не менше	99,9

Продовження табл. 2.8

1.	2.
Масовий вміст оксиду заліза (Fe_2O_3), %, не більше	0,003
Масовий вміст оксиду алюмінію (Al_2O_3), %, не більше	0,05
Масовий вміст діоксиду титану (TiO_2), %, не більше	0,02
pH суспензії	3,6–4,3
Масовий вміст вологи, %, не більше	1,5
Втрати маси під час прожарювання, %, не більше	2
Насипна щільність, г/л: неущільненого	40–60
ущільненого	110–140
Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{г}$, за методом БЕТ	300±30
Масовий вміст великих часток, %, не більше	0,04

Графіт терморозширюваний.

Хімічна формула: С.

В дослідженнях використовували окислений терморозширюваний графіт марки GRAFT EG-350. Основні характеристики графіту марки GRAFT EG-350 наведено у таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Характеристики терморозширюваного графіту марки GRAFT EG-350

Характеристики	Значення
1.	2.
Зовнішній вигляд	Сріблясто-сірий пухкий порошок
Вміст вуглецю, %, не менше	98
Вміст сірки, %, не більше	0,05
Вміст золи, %, не більше	1
Вологість, %, не більше	1
Початкова температура розширення, °С	170
Ступінь розширення, мл/г	350
pH водної витяжки	6,7
Вміст летких речовин, %	11,3

1.	2.
Густина, г/см ³	2,09–2,23
Вміст часток розміром не більше 100 мкм, %, не менше	90

Десятиводний тетраборат натрію (бура).

Хімічна формула: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В дослідженнях використовували десятиводний тетраборат натрію марки А. Основні характеристики десятиводного тетраборату натрію марки А наведено у таблиці 2.10.

Таблиця 2.10 – Характеристики десятиводного тетраборату натрію марки А

Характеристики	Значення
Зовнішній вигляд	Білий або прозорий дрібнокристалічний порошок
Масовий вміст десятиводного тетраборату натрію, %, не менше	99,5
Масовий вміст сульфатів, %, не більше	0,1
Масовий вміст карбонатів, %, не більше	0,1
Масовий вміст арсену, %, не більше	0,001
Масовий вміст залишку на ситі з розміром комірок більше 1,000 мм, %, не більше	1,0
менше 0,063 мм, %, не більше	4,0

Вогнезахисні покриття інтумесцентного типу є складними системами. Їх вогнезахисна ефективність та експлуатаційні характеристики будуть залежати від цілого ряду факторів, що визначаються шляхом проведення відповідних досліджень.

2.2 Методи дослідження

Розробка інтумесцентних вогнезахисних покриттів є складним завданням, оскільки введення як окремих компонентів, так і їх сукупності у систему нерідко призводить до зміни технологічних чи експлуатаційних характеристик покриття. Тому розробка вогнезахисних покриттів супроводжується цілим комплексом

експериментальних досліджень. Умовно методи досліджень, що використовувалися під час виконання роботи, можна розділити на наступні групи:

- методи дослідження вогнезахисної ефективності;
- методи дослідження експлуатаційних властивостей;
- методи математичної обробки результатів досліджень.

2.2.1 Методи дослідження вогнезахисної ефективності

Одним із критеріїв ефективності вогнезахисних покриттів є кратність спучення. Для дослідження кратності спучення коксового шару під час термічного впливу проводилися випробування зразків з визначення лінійного коефіцієнта спучення K_L , що здійснювали на основі методики ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [88], та визначали втрату маси зразків після цих випробувань. Для достовірності даних, що отримувались у результаті експериментальних досліджень із визначення лінійного коефіцієнта спучення, випробування проводили на трьох зразках (проти двох, що визначено ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [88]).

Сутність методу визначення лінійного коефіцієнта спучення K_L полягає у визначенні співвідношення товщини покриття, нанесеного на сталеву пластину, розмірами $50 \times 50 \pm 1$ мм та товщиною $2,0 \pm 0,2$ мм, до та після температурного впливу. На відміну від ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010, дослідження проводили як за фіксованого значення температури 340°C , що визначено ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010, так і за температур 350°C , 400°C та $450^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

Для оцінки лінійного коефіцієнта K_L спучення використовувалося наступне співвідношення:

$$K_L = \frac{h_{c1} + h_{c2} + h_{c3} + h_{c4} + h_{c5}}{d_n}, \quad (2.1)$$

де h_{c1}, \dots, h_{c5} – результати вимірювання товщини спученого покриття у відповідних точках, мм;

d_n – товщина шару покриття до випробувань, визначена товщиноміром як середнє у п'яти точках для кожного зразка.

Підготовка зразків здійснювалась наступним чином: на сталеву підготовлену пластину наносили шар досліджуваного покриття з відповідним вмістом компонентів. Зразки висушували за температури $20 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 48 годин та за температури $70 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом трьох годин відповідно до вимог [88].

Підготовлені зразки витримували в печі протягом 20 хв, після

чого їх встановлювали на негорючу поверхню для охолодження ще на 30 хв.

Вимірювання товщини нанесеного шару покриття здійснювали за допомогою товщиноміра Profiline TG-3210. Вимірювання товщини спученого шару після температурного впливу здійснювали за допомогою глибиноміра штангенциркуля Dnipro-M HP-15 у п'яти точках для кожного зразка, що розташовані: перша – в геометричному центрі зразка, а ще чотири – рівновіддалені від центральної точки по діагоналі, на відстані, що дорівнює 0,25 довжини цієї діагоналі.

Похибка вимірювання при визначенні товщини покриття товщиноміром Profiline TG-3210 становила ± 2 мкм. У процесі вимірювання товщини спученого коксового шару штангенциркулем Dnipro-M HP-15 похибка вимірювання становила ± 2 мкм.

Дослідження проводили в муфельній печі СНО30/1100И4ПР (рис. 2.6, а).



а



б

Рис. 2.6 – Обладнання, що використовували для визначення лінійного коефіцієнта спучення K_L та втрати маси зразків Δm : а – муфельна піч СНО30/1100И4ПР; б – ваги REDWAG PS 4500.R2.M

Втрати маси зразків Δm (%) визначали за співвідношенням:

$$\Delta m = \left(1 - \frac{m_B + m_{pl}}{m_{II} + m_{III}} \right) \cdot 100, \quad (2.2)$$

де m_B – маса пластини з покриттям після випробування, г;
 m_{II} – маса пластини з покриттям після сушки, г;
 m_{III} – маса пластини, г.

Визначення маси здійснювали з точністю до 0,01 г за допомогою вагів REDWAG PS 4500.R2.M (рис. 2.6, б).

Випробування K_d та Δt проводили на трьох зразках для кожного досліду та брали середнє арифметичне значення.

Вогнезахисна ефективність покриттів для протипожежного захисту металевих конструкцій також визначається часом від початку температурного впливу до моменту досягнення конструкцією критичної температури. Критична температура для конструкцій з різних сталей в середньому складає 470–550 °С, з алюмінієвих сплавів – 165–225 °С для стандартного зразка конструкції з вогнезахисним матеріалом [89]. Згідно методу визначення вогнезахисної здатності вогнезахисних покривів для будівельних конструкцій з металу ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [88] критичною вважається температура, що перевищує початкове її значення на 480 °С.

Для порівняльної оцінки вогнезахисної ефективності досліджуваних вогнезахисних покриттів використовували метод, описаний в [89–91].

Суть методу полягає у визначенні часу прогрівання до критичної температури (500 °С) зразка металеві пластини розміром 120×120×3 мм, що захищена досліджуваним вогнезахисним покриттям. Нагрівання пластини здійснюються у випробувальній печі, оснащєній електричними нагрівачами. Схема випробувальної печі наведена на рис. 2.7, а.

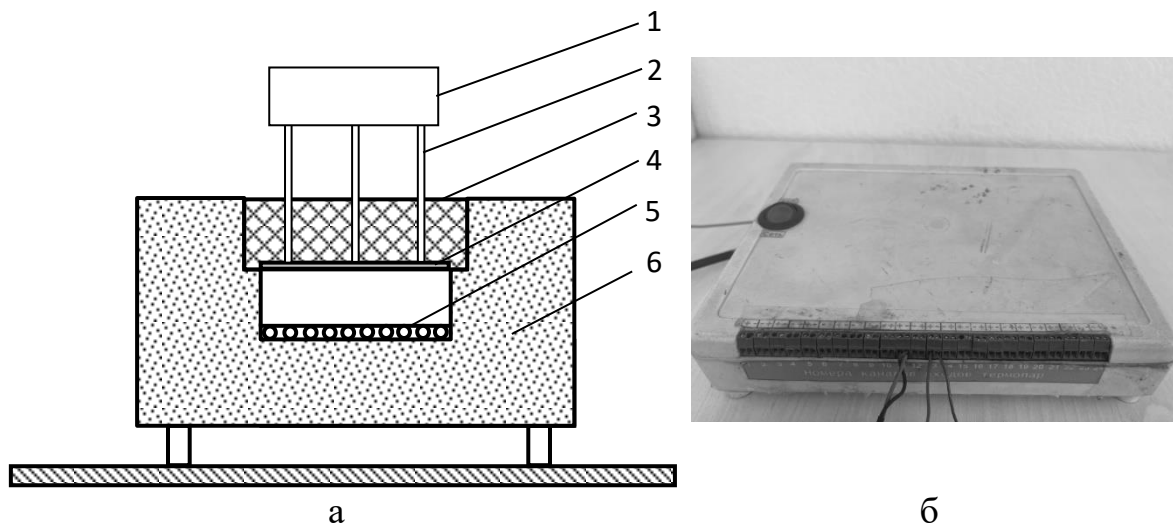


Рис. 2.7 – Обладнання, яке було використано для порівняльної оцінки вогнезахисної ефективності вогнезахисних покриттів: а – схема випробувальної печі: 1 – прилад для фіксації температури; 2 – термопари; 3 – блок утримувача зразка; 4 – дослідний зразок (пластина із нанесеним вогнезахисним покриттям); 5 – нагрівальний елемент; 6 – теплоізоляція; б – прилад фіксації температури

Зняття значень температури здійснювали за допомогою термопар типу L та двадцятичотириканального приладу фіксації температури (рис. 2.7, б). Для контролю температури всередині нагрівальної камери використовували одну термопару. Для контролю температури зворотного від нагрівальної камери боку пластинки використовували п'ять термопар, розміщених у п'яти точках: перша – в геометричному центрі зразка, а ще чотири – рівновіддалені від центральної точки по діагоналі, на відстані, що дорівнює 0,25 довжини цієї діагоналі.

Для побудови залежності температури зовнішньої сторони пластини від часу брали середнє арифметичне значення температури, виміряне у п'яти точках.

2.2.2 Методи дослідження експлуатаційних властивостей

Інтумесцентні вогнезахисні покриття, поряд зі своїми позитивними якостями, такими як забезпечення високого теплоізолюючого ефекту спученого коксового шару, за порівняно невисокої товщини нанесеного покриття, мають і суттєві недоліки, головними із яких є обмеження щодо можливих зон експлуатації [92], що пов'язано із низькою стійкістю таких покриттів до атмосферної вологи, дії агресивних середовищ, невисокою адгезією до різних поверхонь та корозійною активністю. Це суттєво знижує сферу застосування вогнезахисних покриттів реактивного типу.

Тому під час проведення досліджень, спрямованих на розробку вогнезахисних покриттів, потрібно враховувати ці характеристики.

У роботі проводили дослідження наступних експлуатаційних властивостей:

- часу висихання покриття;
- адгезійної міцності;
- водостійкості;
- стійкості до дії кислотного середовища;
- стійкості до дії лужного середовища.

Час висихання покриття досліджували згідно з ДСТУ ISO 9117-5:2015 [93] з використанням модифікованого методу Бендоу–Вульфа. Суть методу полягає у визначенні мінімального проміжку часу, за який можна отримати необхідний ступінь просихання потрібного шару фарби, з урахуванням вибраних умов. Під час дослідження було виконано випробування з визначення часу висихання до ступеня 3 згідно [90].

Визначення ступеня висихання здійснювали наступним чином. На три підготовлені сталеві пластинки з розмірами 95×160 мм та товщиною 0,5 мм наносили шар досліджуваного покриття. Після витримки у приміщенні з температурою 23±2 °С та відносною

вологістю 60–70 % на тестову пластинку із покриттям розміщували паперовий диск діаметром 26 мм із густиною паперу в межах від 60 до 80 г/м². Зверху на паперовий диск розміщували гумовий диск діаметром 22±1 мм та товщиною 5±0,5 мм. На гумовий диск по центру розміщували вантаж вагою 200 г. Після 60 с вантаж знімали, а тестову пластинку перевертали вертикально. Вважалося, що покриття досягло ступеня висихання 3 у тому випадку, якщо паперовий диск падав.

Важливою характеристикою лакофарбових матеріалів, у тому числі і протипожежного призначення, є адгезія. Адгезію визначали двома методами – методом Х-подібного надрізу згідно із ISO 16276-2 [94] та методом визначення міцності при відриві.

Визначення адгезії методом Х-подібного надрізу здійснювали у лабораторних умовах на сталевих пластинках із розмірами 95×160 мм та товщиною 0,5 мм з шаром нанесеного покриття. Перед випробуванням пластинка з покриттям витримувалася у приміщенні за температури 23±2 °С та відносної вологості 60–70 % не менше 72 годин. Х-подібні надрізи виконували по пофарбованій поверхні однолезовим ріжучим предметом з довжиною кожного надрізу не менше 40 мм та кутом перетинання надрізів у межах від 30 до 45°. На надріз розміщували клейку стрічку довжиною не менше 75 мм, уздовж гострих кутів міцно притискаючи до покриття. Через 5 хвилин плавним рухом під кутом 60° здійснювали видалення стрічки разом із залишками фарби. Ступінь руйнування покриття у балах здійснювали візуально порівнюючи із маркерами, наведеними у додатку А ISO 16276-2. Для кожної серії зразків дослід повторювали 5 разів.

Визначення адгезії методом визначення міцності при відриві здійснювали згідно з ГОСТ 14760 [95]. В основу методу покладено визначення руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразка клейового з'єднання у стик зусиллям, прикладеним перпендикулярно до площини склеювання.

У процесі дослідження використовували розривну машину Р-5. Зразки, що були призначені для випробувань, готували шляхом склеювання досліджуваними покриттями двох виготовлених зі сталі Ст3 частин діаметром 25±0,1 мм та висотою 13±0,25 мм. Підготовлені та витримані за температури 23±2 °С та відносної вологості 60–70% не менш як 72 години зразки розміщували у затискному пристрої машини та прикладали навантаження до моменту руйнування. При цьому фіксували найбільше навантаження, що досягнуто під час випробування.

Адгезійну міцність при відриві $\sigma_{\text{відр}}$ (МПа) обчислювали за формулою:

$$\sigma_{\text{відр}} = \frac{P}{F}, \quad (2.3)$$

де P – руйнівне навантаження, кН;

F – площа склеювання, мм².

Водостійкість досліджуваних покриттів оцінювали випробуванням при статичному занурюванні у воду. Сутність методу полягає у тому, щоб дослідити зміну маси зразка вогнезахисного покриття після його витримки у воді протягом певного часу.

Випробування проводилися на зразках покриття з розмірами $50 \times 50 \pm 1$ мм та товщиною $1 \pm 0,1$ мм, що виготовлялися шляхом їх формування у заготовках з алюмінієвої фольги. Після формування заготовки витримувалися у приміщенні з температурою 23 ± 2 °С та відносною вологістю до 50 ± 5 % не менш як 88 годин без доступу світла. Після витримки зразки звільнялися від заготовок із алюмінієвої фольги, зважувалися із точністю до 0,001 г та визначалися лінійні розміри не менш як у 5 точках. Після чого зразки занурювали у ємність із 1 л дистильованої води на визначений термін. Після спливання визначеного терміну зразки виймали з ємності, протирали за допомогою фільтрувального паперу та висушували за температури 40 °С не менше 1 години, а потім масу зразків визначали повторно. Зміну маси зразків після випробувань при статичному занурюванні у воду Δm_v (%) визначали за формулою:

$$\Delta m_v = \frac{m_0 - m_d}{m_0}, \quad (2.4)$$

де m_0 – маса досліджуваного зразка покриття до випробувань, г;
 m_d – маса досліджуваного зразка покриття після випробувань, г.

Дослідження проводилися на п'яти зразках кожного покриття. Оцінку водостійкості здійснювали після 120 днів випробувань.

Стійкість до дії агресивних середовищ визначали згідно з методикою ISO 175 [96]. Сутність методу полягає у тому, щоб дослідити зміну маси зразка вогнезахисного покриття після його витримки в агресивному середовищі протягом певного часу. Досліджували стійкість до дії 10%-го розчину H_2SO_4 (Δm_k , %), та стійкість до дії 10%-го розчину $NaOH$ ($\Delta m_{л}$, %).

Хід виконання дослідження, підготовка та випробування зразків здійснювали таким же чином, як і під час дослідження водостійкості, з тією різницею, що замість води зразки занурювали у 10%-й розчин H_2SO_4 та 10%-й розчин $NaOH$.

Зміну маси зразків після випробувань при статичному занурюванні у 10%-й розчин H_2SO_4 ($\Delta m_k, \%$) та 10%-й розчин $NaOH$ Δm_l (%) визначали за формулою 2.4.

Дослідження виконували на п'яти зразках кожного покриття. Оцінку стійкості до дії агресивних середовищ здійснювали після 120 днів випробувань.

2.2.3 Методи математичної обробки результатів досліджень

Для підбору складу компонентів реактивних (інтумесцентних) вогнезахисних покриттів використовували метод математичного планування експериментів з побудовою ортогонального композиційного плану другого порядку. Для отримання достовірної інформації про вплив компонентів та їх співвідношення на показник лінійного коефіцієнта спучення покриття під час термічного впливу, а також для оптимізації складу покриття використовували повний факторний експеримент (ПФЕ) [97]. Функцією відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_L , що визначали за методикою ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010.

Завдання дослідження полягає у визначенні та аналізі лінійного коефіцієнта спучення K_L як функції від наступних факторів:

$$K_L = f(C_1, C_2, C_3), \quad (2.5)$$

де K_L – значення коефіцієнта спучення K_L досліджуваного вогнезахисного покриття;

C_1, C_2, C_3 – вміст компонентів системи.

Експеримент проводився відповідно до принципів теорії планування експерименту. Обробка результатів плану експерименту містила обчислення оцінок коефіцієнтів регресії, перевірку їх значущості, оцінку відтворюваності експериментів і встановлення адекватності отриманих рівнянь регресії. При цьому використовували статистичні критерії Кохрена, Стьюдента і Фішера (за довірчої ймовірності 95 %). Це дозволило побудувати квадратичні моделі, які адекватно описують вплив співвідношення компонентів на кратність спучення вогнезахисних покриттів.

Рівняння регресії, що описують залежність властивостей досліджуваних вогнезахисних покриттів від вмісту компонентів, були отримані у вигляді поліномів виду:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i + \sum_{j=1, i \neq j}^n b_{ij} \cdot x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} \cdot x_i^2, \quad (2.6)$$

де x_i, x_j – незалежні змінні (фактори);

b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коефіцієнти регресії, отримані у результаті експерименту.

Визначення коефіцієнтів регресії здійснювали за формулою 2.7:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iu} y_u}{\sum_{u=1}^n x_{iu}^2}, \quad (2.7)$$

де i – номер стовпчика у матриці планування;

x_{iu} – елементи i -го стовпчика.

Конструювання ортогонального плану другого порядку полягає в додаванні експериментальних точок до ядра повного факторного експерименту (ПФЕ) – до нарощування точок, розташованих у центрі плану (на нульовому рівні факторів) і на деякій відстані від центру в «зіркових точках».

Інтервал варіювання вибирався відповідно до існуючої у наукових публікаціях та патентах інформації [9, 61, 80, 98–103], а також на підставі даних, отриманих у ході попереднього експерименту [104, 105]. Кодування факторів здійснювалося за формулою:

$$x_i = \frac{X_i - x_i^0}{h_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, k, \quad (2.8)$$

де X_i – натуральне значення фактора;

x_i^0 – основний рівень i -го фактора;

h_i – інтервал варіювання того ж фактора.

Перевірка адекватності моделі виконувалася за допомогою критерію Фішера. Модель вважається адекватною, якщо виконується нерівність:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,005; f_{ад}; f_y)}, \quad (2.9)$$

де $S_{ад}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n (\bar{y}_u - y_u)^2}{f_{ад}}$ – дисперсія адекватності;

y_u – розрахункове значення відгуку в u -му досліді;
 $F_{(0,005; f_{ад}; f_y)}$ – критерій Фішера за 5%-го рівня значущості;
 $f_{ад} = n - 0,5(k + 2)(k + 1)$ – кількість ступенів свободи при визначенні похибки дослідів.

2.3 Висновки до розділу 2

Отже, у розділі було визначено матеріали та методи для проведення наукових досліджень, спрямованих на розробку інтумесцентного покриття з покращеними експлуатаційними властивостями. Для проведення експериментальних досліджень запропоновано використовувати плівкоутворювачі на основі полівінілацетатної (Д51С), стирол-акрилової (Tritex SA50) та полімер-акрилової (Tritex PA50) дисперсій, а також композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, затверднені поліетиленполіаміном (ПЕПА). Для регулювання властивостей досліджуваних вогнезахисних інтумесцентних складів запропоновано використовувати антипірени та наповнювачі різної природи – поліфосфат амонію, меламін, пентаеритрит, гідроксид алюмінію, десятиводний тетраборат натрію, діоксид титану, колоїдний діоксид кремнію (аеросил) та терморозширюваний графіт.

Під час виконання досліджень як критерій вогнезахисної ефективності покриттів використовували лінійний коефіцієнт случення K_L , що вимірювали згідно з методикою ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Для порівняльної оцінки вогнезахисної ефективності використовували час прогрівання до критичної температури (500 °С) зразка металевої пластини, захищеної досліджуваним вогнезахисним покриттям.

Критеріями ефективності, з точки зору експлуатаційних властивостей, взято адгезійну міцність, водостійкість та стійкість до дії агресивних середовищ, що визначалися за відповідними методиками.

Для підбору та оптимізації складу компонентів реактивних (інтумесцентних) вогнезахисних покриттів використовували метод математичного планування експериментів із побудовою ортогонального композиційного плану другого порядку.

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ

3.1 Дослідження ефективності плівкоутворювача

Аналіз літературних джерел та патентної інформації показав, що 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 [24, 48, 25, 29]: полівінілацетатних, вінілверсататних, полімеракрилових, стиролакрилових та їх сумішей. Основними недоліками цих покриттів є висока токсичність продуктів горіння за рахунок наявності галогеновмісних компонентів (зокрема хлорпарафінів) та низькі експлуатаційні властивості [28].

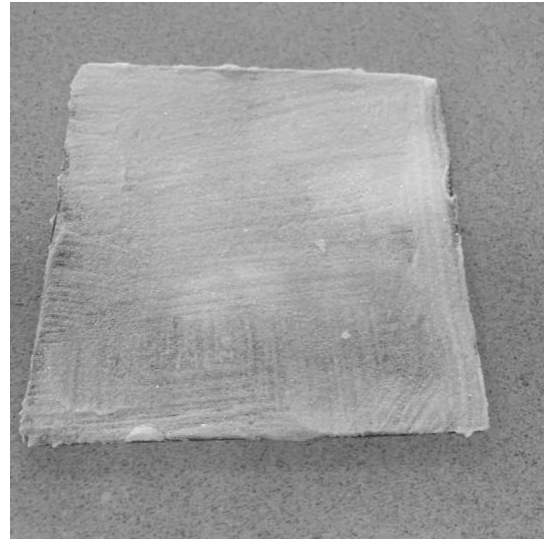
Останнім часом увага науковців спрямована на дослідження вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів на основі полімеракрилових та епоксидних смол, сумішей полімеракрилових і кремнійорганічних дисперсій [25, 61, 106], меламін-формальдегідних смол [107].

Важливим при розробці рецептур вогнезахисних засобів є вибір плівкоутворювача. Тому на першому етапі дослідження було проведено порівняння експлуатаційних характеристик ІВП на основі плівкоутворювачів різної природи. Для цього було проведено випробування та порівняння характеристик прототипів ІВП, що містили фіксований вміст «традиційних» компонентів – поліфосфату амонію (ПФА), меламіну (МА) та пентаеритриту (ПЕ) у співвідношенні 3:1:1 відповідно. Як плівкоутворювач використовували дисперсії – полімеракрилову Tritex PA50 (прототип П1) стиролакрилову Tritex SA50 (прототип П2), полівінілацетатну Д51С (прототип П3) та епоксидну смолу ЕД-20, затверднену поліетиленполіаміном (прототип П4).

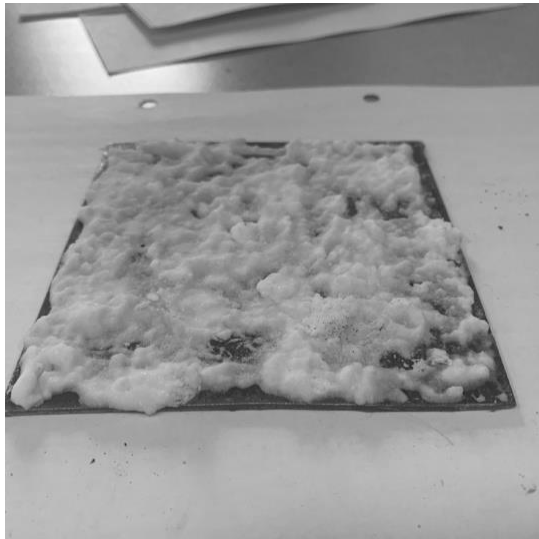
Прототипи покриттів із різним плівкоутворювачем для випробувань готували згідно з вимогами до методів випробувань, що наведені у розділі 2. Зразки прототипів покриттів, нанесених на металеву пластину зі сталі Ст3 розмірами 150×150 мм та товщиною 2 мм. Зовнішній вигляд прототипів вогнезахисних покриттів, що різняться природою плівкоутворювача, нанесених на сталеву пластину, показано на рис. 3.1.



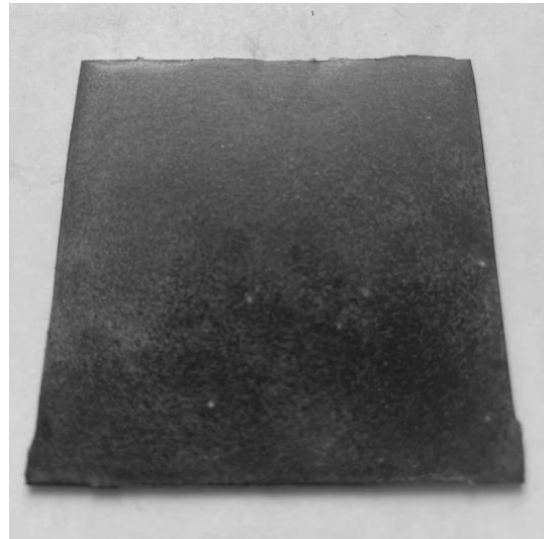
а



б



в



г

Рис. 3.1 – Зразки прототипів вогнезахисного покриття з фіксованим вмістом поліфосфату амонію, меламіну та пентаеритриту у співвідношенні 3:1:1 відповідно на основі різних плівкоутворювачів: а – полімеракрилової дисперсії Tritex PA50 (П1); б – стиролакрилової дисперсії Tritex SA50 (П2); в – полівінілацетатної дисперсії Д51С (П3); г – епоксидного олігомеру ЕД-20 (П4)

Порівняння прототипів вогнезахисних покриттів, що містили фіксований вміст «традиційних» компонентів ІВП – поліфосфату амонію, меламіну та пентаеритриту у співвідношенні 3:1:1 відповідно, з різними плівкоутворювачами здійснювали за наступними характеристиками:

- часом висихання покриття до ступеня 3 згідно з ДСТУ ISO 9117-5;
- адгезією покриття згідно з ДСТУ ISO 16276-2;

- адгезійною міцністю методом рівномірного відриву згідно з ГОСТ 14760;
- водостійкістю за методикою, описаною у підпункті 2.2.2;
- стійкістю до дії кислотного середовища згідно з ISO 175;
- стійкістю до дії лужного середовища згідно з ISO 175;
- лінійним коефіцієнтом спучення за ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010.

Також розрахунковим шляхом визначали вміст летких органічних сполук (ЛОС) у досліджуваних вогнезахисних засобах, їх густину та теоретичну витрату для товщини сухого шару 1 мм.

Порівняння характеристик прототипів вогнезахисних покриттів з існуючим та сертифікованим в Україні ІВП наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Фізико-хімічні, технологічні та експлуатаційні характеристики інтумесцентних вогнезахисних покриттів

Характеристика	Ammokote MW-90	Покриття на основі Tritex PA50 (П1)	Покриття на основі Tritex SA50 (П2)	Покриття на основі Д51С (П3)	Покриття на основі ЕД-20 (П4)
1.	2.	3.	4.	5.	6.
Колір	білий	білий	білий	білий	прозорий
Вміст нелетких речовин, не менше, %	69±2	88±2	88±2	89±2	96±2
Динамічна в'язкість (20°C), Па·с	20-30	-	-	-	-
Густина, г/см ³	1,27–1,39	1,21–1,25	1,21–1,25	1,45–1,50	1,55–1,65
Теоретична витрата для товщини сухого шару 1 мм, кг/м ²	1,7	1,5	1,5	1,55	1,6
Час висихання покриття до ступеня 3, не більше, год ДСТУ ISO 9117-5	2	2	2	12	12

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Адгезія покриву згідно з ДСТУ ISO 16276-2, не більше, бал	1	2	1	2	0
Адгезійна міцність методом рівномірного відриву, $\sigma_{\text{відр}}$, МПа	0,4	0,21	0,25	0,37	4,6
Водостійкість, $\Delta m_{\text{в}}$, % (120 діб)	8,4	9,1	9,3	12,7	5,2
Стійкість до дії 10%-го розчину H_2SO_4 , $\Delta m_{\text{к}}$, % (120 діб)	12,1	13,2	13,9	16,1	5,8
Стійкість до дії 10%-го розчину NaOH , $\Delta m_{\text{л}}$, % (120 діб)	11,9	13,5	14,2	18,3	5,7
Лінійний коефіцієнт спучення ($K_{\text{л}}$) за ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010	20	22	21	25	27

Як видно із результатів випробувань (табл. 3.1), лінійний коефіцієнт спучення, згідно з ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010, для усіх покриттів лежить у межах від 20 (для покриття Ammokote MW-90) до 27 для прототипу покриття П4 на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, що свідчить про перспективність використання таких вогнезахисних засобів з точки зору забезпечення протипожежного захисту будівельних конструкцій. Найкращі показники лінійного коефіцієнта спучення має композиція П4 ($K_{\text{л}} = 27$) та П3 ($K_{\text{л}} = 25$).

Проте такі показники як водостійкість, стійкість до дії кислотного та лужного середовищ, адгезія покриву та адгезійна міцність серед досліджуваних покриттів є кращими для прототипу покриття на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (П4). Причому адгезійна міцність за випробуваннями методом рівномірного відриву ($\sigma_{\text{відр}}$, МПа) для покриття П4 у 11,5 разів є вищою за адгезійну міцність сертифікованого покриття Ammokote MW-90. При порівнянні цього ж показника для покриття П4 із прототипами покриттів П1, П2 та П3, адгезійна міцність під час випробувань методом рівномірного відриву в покриття П4 у 21,9, 18,4 та 12,4 разів є вищою за адгезійну міцність покриттів П1, П2 та П3 відповідно.

Кращі показники водостійкості, за статичного занурювання у

воду, так само має покриття П4 (табл. 3.1). Причому втрата маси зразків (Δm_b , %) після 120 діб випробувань для покриття П4 у 1,62 рази є меншою, у порівнянні з Ammokote MW-90; у порівнянні з П1 є меншою у 1,75; з П2 – у 1,79 та з П3 – у 2,44 рази.

Стійкість до дії 10%-го розчину сірчаної кислоти визначали згідно з методикою ISO 175. Втрата маси зразків (Δm_k , %) після 120 діб випробувань (занурювання у 10%-й розчин сірчаної кислоти) для покриття П4 у 2,09 рази є меншою, у порівнянні з Ammokote MW-90; у порівнянні з П1 – меншою у 2,28 рази, з П2 – у 2,40 та з П3 – у 2,78 рази.

Стійкість до дії 10%-го розчину NaOH визначали згідно з методикою ISO 175. Втрата маси зразків (Δm_d , %) після 120 діб випробувань (занурювання у 10%-й розчин NaOH) для покриття П4 у 2,09 рази є меншою, у порівнянні з Ammokote MW-90; у порівнянні з П1 – менша у 2,39 рази, з П2 – у 2,49 та з П3 – у 3,21 рази.

Час висихання покриття досліджували згідно з ДСТУ ISO 9117-5:2015 [93] з використанням модифікованого методу Бендоу–Вульфа. Для покриттів Ammokote MW-90, П1 та П2 час висихання покриття до ступеня 3 становить не більше 2 годин, тоді як для покриттів П3 та П4 – не більше 12 годин, що необхідно враховувати у подальшому при розробці технологій нанесення покриття на основі ПВА-дисперсій чи епоксидних смол на будівельні конструкції.

Таким чином, враховуючи результати порівняння характеристик прототипів вогнезахисних покриттів, що містили фіксований вміст «традиційних» компонентів ІВП та відрізнялись природою плівкоутворювача, можна стверджувати, що покриття на основі епоксидних смол мають кращі показники водостійкості та стійкості до дії агресивних середовищ та адгезійну міцність. Тому перевагу було віддано покриттям на основі епоксидної смоли. Подальші дослідження проводилися з композиціями на основі епоксидної смоли ЕД-20, затвердненої поліетиленполіаміном.

3.2 Дослідження впливу наповнювачів на властивості спученого коксового шару епоксидних композицій

Інтумесцентні вогнезахисні покриття на основі епоксидних смол, у порівнянні з традиційними вогнезахисними засобами, мають покращені експлуатаційні властивості – високі міцнісні показники, хімічну та атмосферну стійкості, адгезію до багатьох матеріалів. Проте немодифіковані епоксиполімери є горючими і для отримання ІВП на їх основі до їх складу вводять антипірени та наповнювачі. Інтумесцентні системи для вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів (негалогеновмісні) зазвичай складаються із поліфосфату амонію чи

амофосу як кислотного агента та широкого спектру наповнювачів як інертних, так і таких, що інтенсифікують газоутворення чи є додатковим джерелом вуглецю. Таким чином, дослідження залежності характеристик спученого коксового шару, а особливо, кратності спучення від складу ІВП на основі епоксидних олігомерів є актуальними.

Розробка вогнезахисних покриттів, що спучуються під впливом високих температур, є складним науково-практичним завданням, яке вимагає чіткого розуміння ролі кожного із компонентів у інтумесцентній системі. У [61, 63–69, 108, 109] наведено результати досліджень впливу основних компонентів епоксидних вогнезахисних покриттів, що дають уявлення про кратність спучення, горючість, експлуатаційні та технологічні характеристики епоксиамінних покриттів. Однак ці дослідження проводилися у комплексі, що не дає змоги оцінити вплив кожного із компонентів на утворення захисного коксового шару. Слід відмітити, що кожна складова вогнезахисного інтумесцентного покриття по-різному впливає на процеси коксоутворення, що зумовлює вимоги до їх вибору. Таким чином, метою монографії є розробка інтумесцентного вогнезахисного покриття з покращеними експлуатаційними властивостями.

За результатами попередніх досліджень [110], які проводилися з метою дослідження впливу металовмісних добавок на процеси спучення епоксиполімерів зниженої горючості на базі відомої епоксидної композиції [111], встановлено, що введення до складу композиції навіть незначної кількості добавок може у значній мірі впливати на кратність спучення покриття. Тому під час розробки ІВП необхідно досліджувати як вплив окремих добавок та наповнювачів на кратність спучення, так і їх вплив у разі застосування у комплексі.

Як об'єкт дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ-2093-92), затверділі затвердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-214-00203312-2002). Для зниження горючості епоксиполімерів та для формування пористого коксового шару під час термічного впливу до їх складу вводили поліфосфат амонію (ammonium polyphosphate (ПФА)) у кількості 10–40 мас.ч. Модифікацію наповненої поліфосфатом амонію композиції для дослідження характеристик спученого коксового шару проводили введенням до її складу гідроксиду алюмінію (aluminum hydroxide (Al(OH)₃)), десятиводним тетраборатом натрію (sodium tetraborate decahydrate (бура)), оксидом титану (IV) (titanium oxide (TiO₂)), пентаеритритом (pentaerythritol (ПЕ)), колоїдним діоксидом кремнію (pyrogenic silicon dioxide SiO₂ – aerosil (аеросил)) та терморозширюваним графітом (expandable graphite (ТГ)).

Для дослідження характеристик спученого коксового шару проводилися випробування зразків із визначення лінійного коефіцієнта спучення K_L , що здійснювали на основі методики ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [88] та визначали втрату маси зразків після цих випробувань. Порядок виконання досліджень наведено у підпункті 2.2.1

Результати дослідження лінійного коефіцієнта спучення K_L та втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту поліфосфату амонію під час випробувань за температури 350, 400 та 450 °С представлено на рис. 3.2, 3.3.

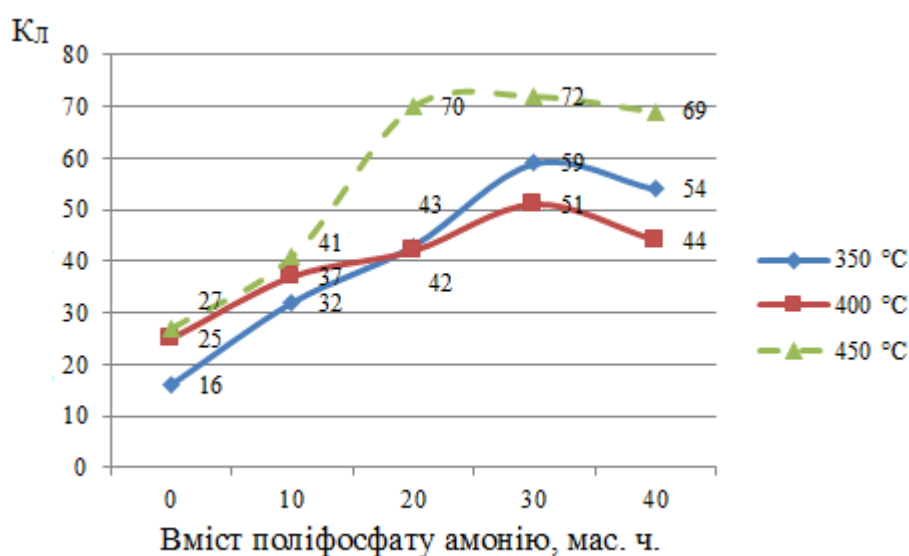


Рис. 3.2 – Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L від вмісту поліфосфату амонію за результатами випробувань за температури 350 °С, 400 °С та 450 °С

Із представлених на рис. 3.2 залежностей кратності спучення від вмісту поліфосфату амонію видно, що зі збільшенням вмісту компонента зростає і лінійний коефіцієнт спучення до значення 72 при вмісті поліфосфату амонію 25 мас.ч. та температури випробувань 450 °С. За температур 350 °С та 400 °С максимальне значення K_L отримано при вмісті поліфосфату амонію 30 мас.ч. і становить 60 та 51 відповідно.

Втрата маси досліджуваних зразків (рис. 3.3) зменшується зі збільшенням вмісту поліфосфату амонію до 30 мас.ч., після чого відбувається незначний приріст втрати маси. Очікувано, що за вищих температур втрата маси є більшою. При наповненні епоксиполімеру поліфосфатом амонію у кількості 30 мас.ч. спостерігаються найнижчі значення втрати маси 30, 54 та 54 % за температур 350, 400 та 450 °С відповідно.

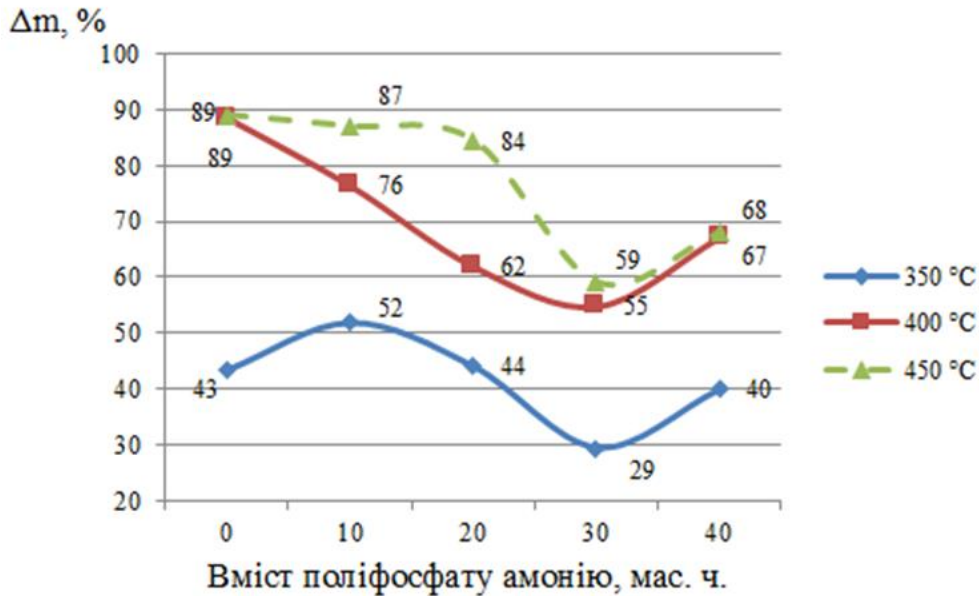


Рис. 3.3 – Залежність втрати маси Δm (%) від вмісту поліфосфату амонію за результатами випробувань за температури 350 °C, 400 °C та 450 °C

З рис. 3.2 та 3,3 видно, що введення поліфосфату амонію в полімерну матрицю у кількості 20–30 мас.ч. дозволяє отримати покриття з найвищим значенням кратності спучення для всіх діапазонів досліджуваних температур. У роботі [64] наведено результати досліджень горючості епоксиполімерів за показником кисневого індексу від вмісту домішок. За результатами цих досліджень введення до складу епоксиполімеру амофосу (основний компонент – дигідрофосфат амонію) дозволяє отримати «самозатухаючу» композицію з кисневим індексом 26 та 31 % при наповненні 20 і 30 мас.ч. відповідно.

Таким чином, подальші дослідження виконували на бінарних сумішах, одним із компонентів яких обрали поліфосфат амонію в кількості 25 мас.ч. (композиція ЕПФ), а другим – гідроксид алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$), десятиводний тетраборат натрію (бура), діоксид титану (TiO_2), пентаеритрит (ПЕ) у кількостях 10–50 мас.ч. та колоїдний діоксид кремнію (аеросил) та терморозширюваний графіт (графіт) у кількості 2–10 мас.ч. Результати дослідження лінійного коефіцієнта спучення K_L та втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту вказаних компонентів під час випробувань за температури 350, 400 та 450 °C представлено на рис. 3.4–3.15.

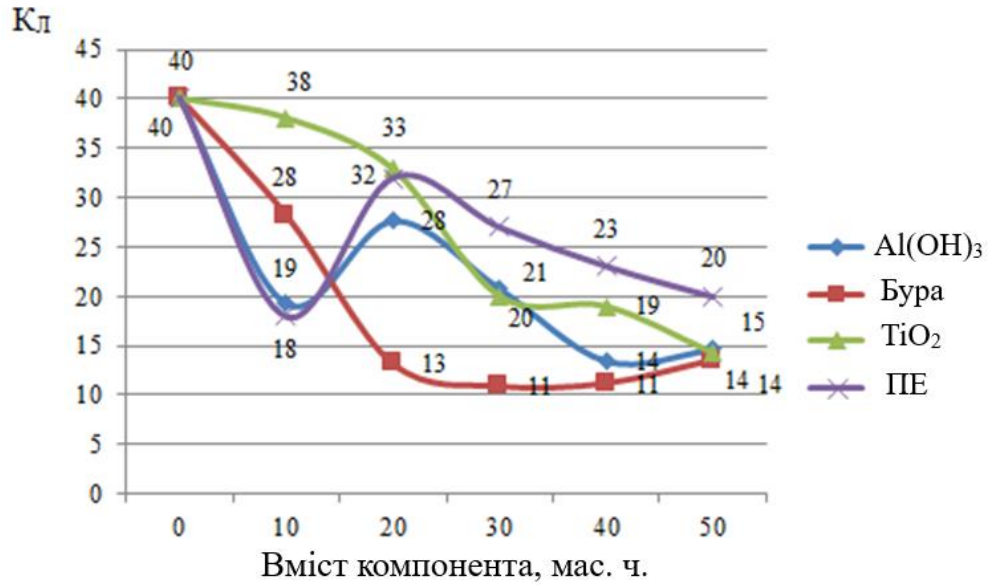


Рис. 3.4 – Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{\text{л}}$ епоксиполімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) за результатами випробувань за температури 350 °С

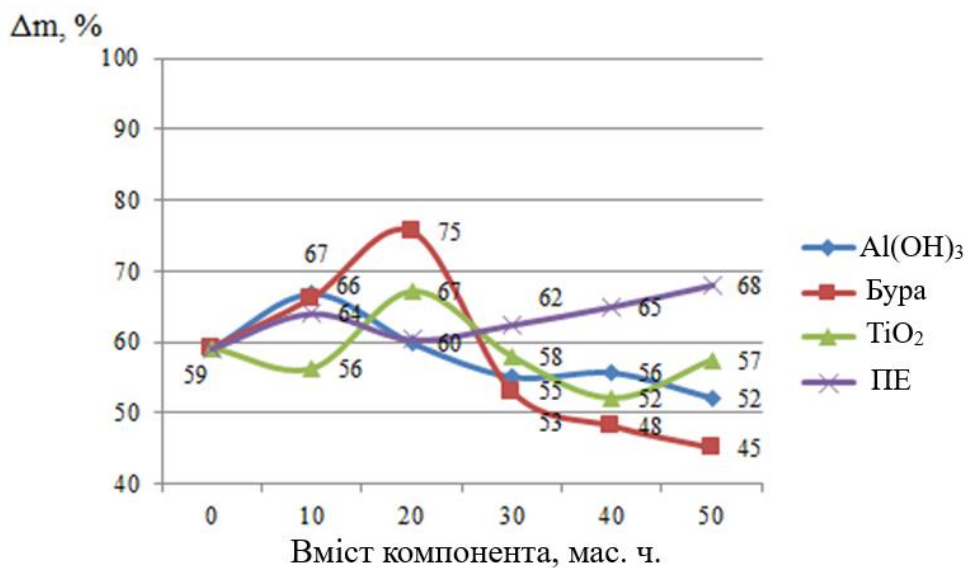


Рис. 3.5 – Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) за результатами випробувань за температури 350 °С

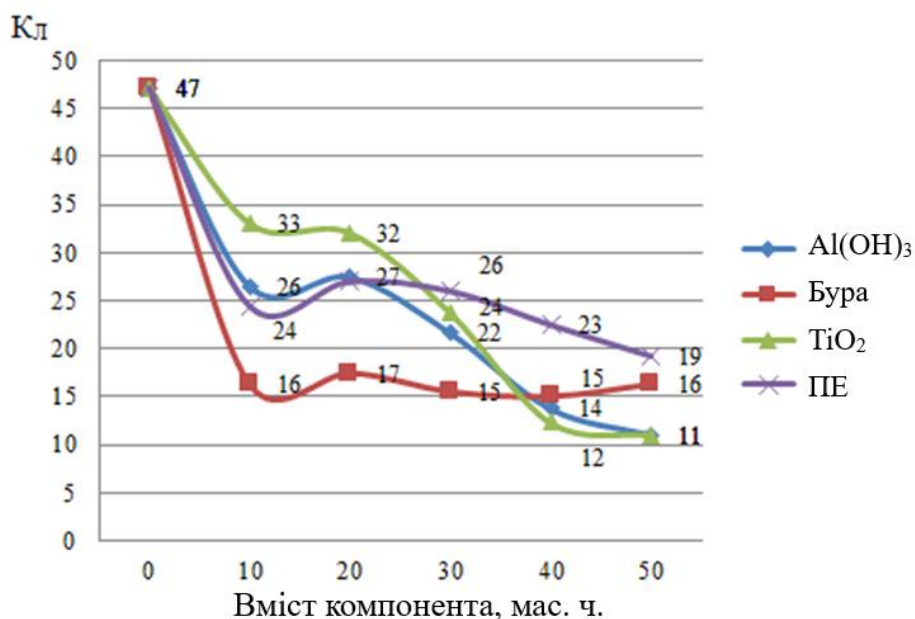


Рис. 3.6 – Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) за результатами випробувань за температури 400 °С

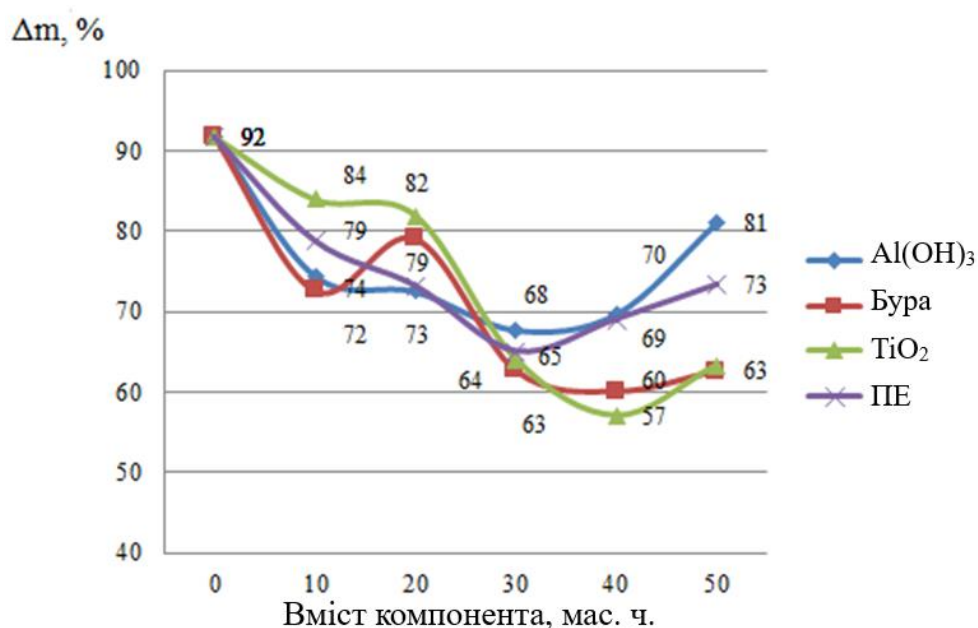


Рис. 3.7 – Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) за результатами випробувань за температури 400 °С

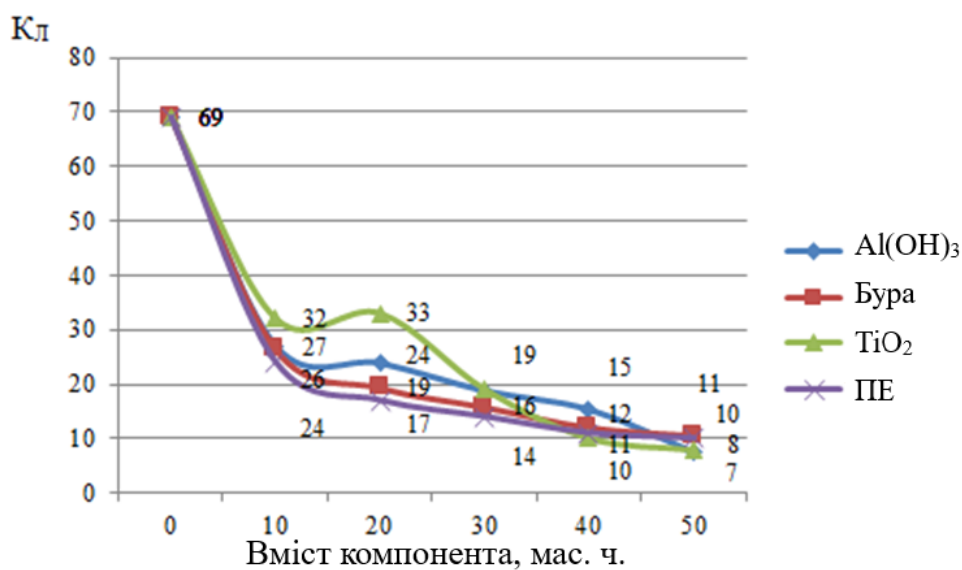


Рис. 3.8 – Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L (епоксиолімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) за результатами випробувань за температури 450 °С

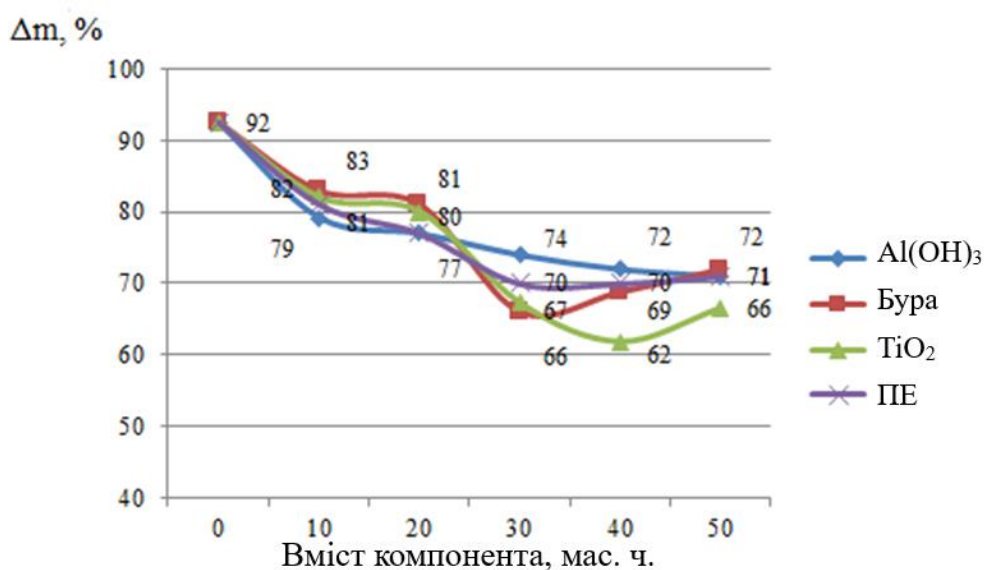


Рис. 3.9 – Залежність втрати маси Δm (%) епоксиолімеру від вмісту компонента (гідроксиду алюмінію, десятиводного тетраборату натрію, оксиду титану (IV) та пентаеритриту) за результатами випробувань за температури 450 °С

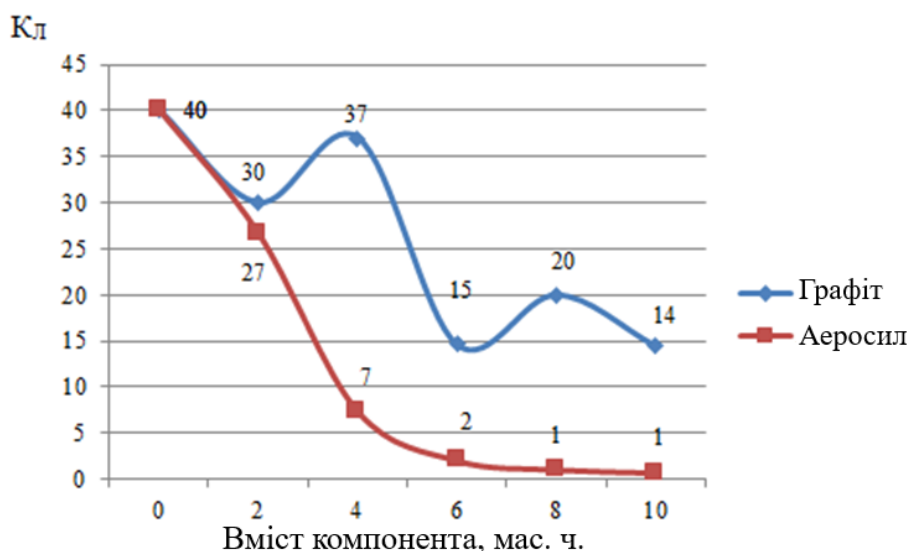


Рис. 3.10 – Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту компонента (терморозширюваного графіту та аеросилу) за результатами випробувань за температури 350 °С

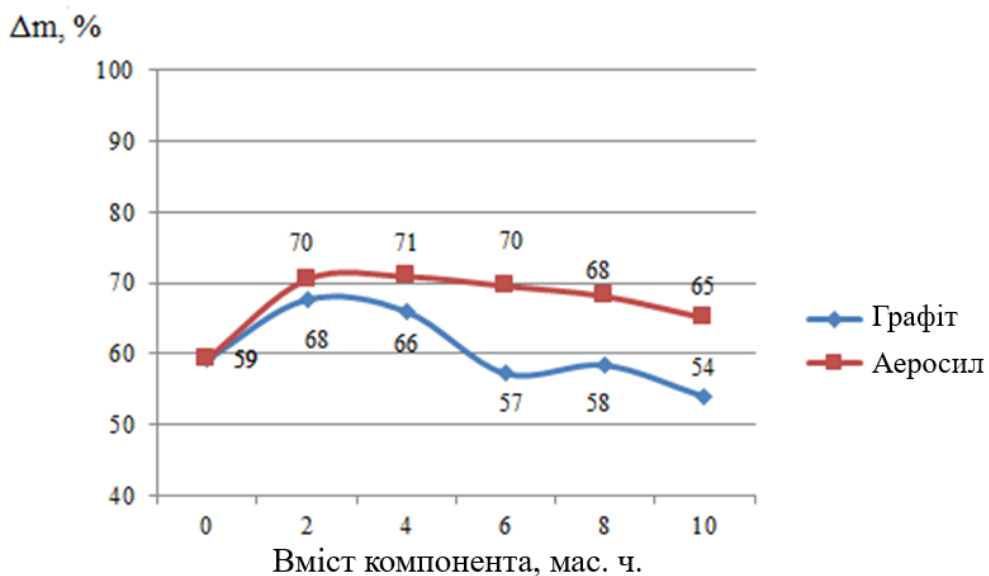


Рис. 3.11 – Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компонента (терморозширюваного графіту та аеросилу) за результатами випробувань за температури 350 °С

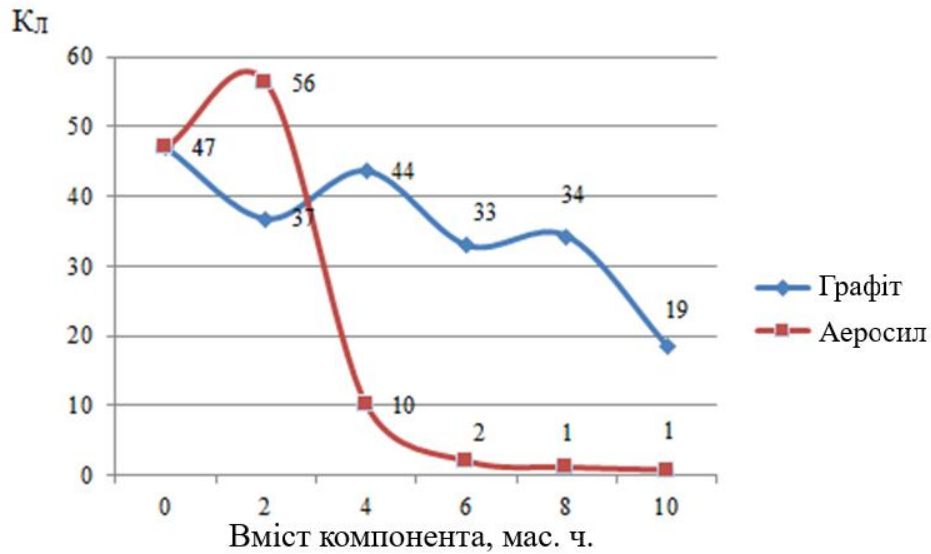


Рис. 3.12 – Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту компонента (терморозширюваного графіту та аеросилу) за результатами випробувань за температури 400 °С

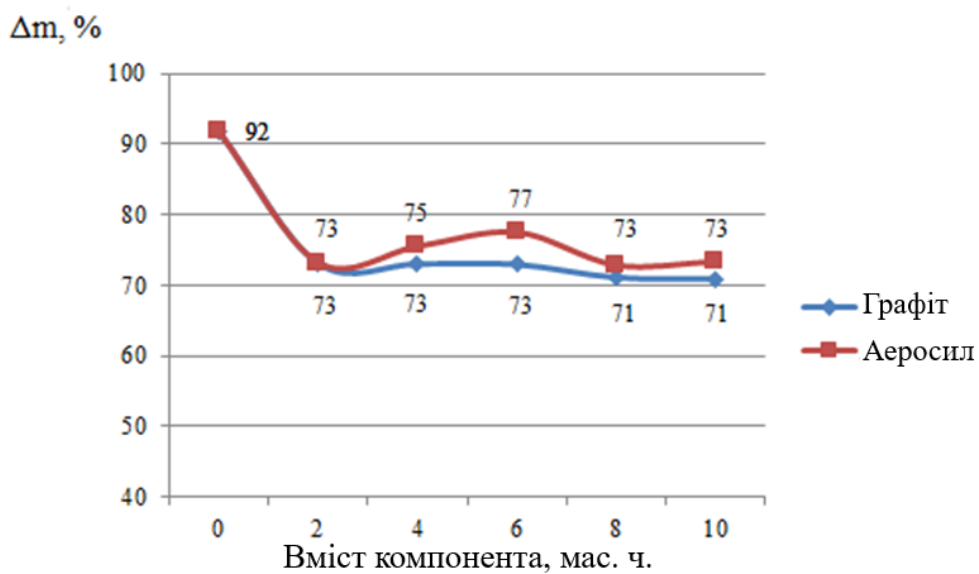


Рис. 3.13 – Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компонента (терморозширюваного графіту та аеросилу) за результатами випробувань за температури 400 °С

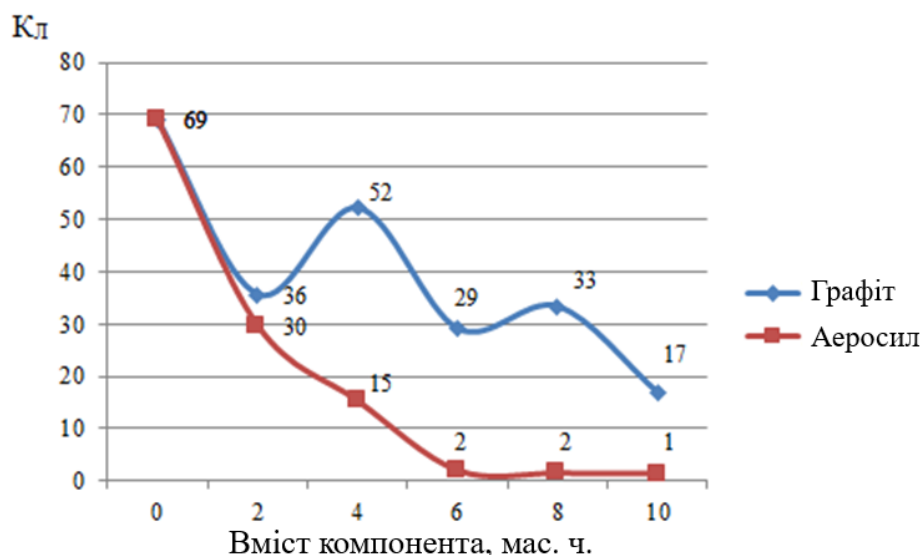


Рис. 3.14 – Залежність лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту компонента (терморозширюваного графіту та аеросилу) за результатами випробувань за температури 450 °С

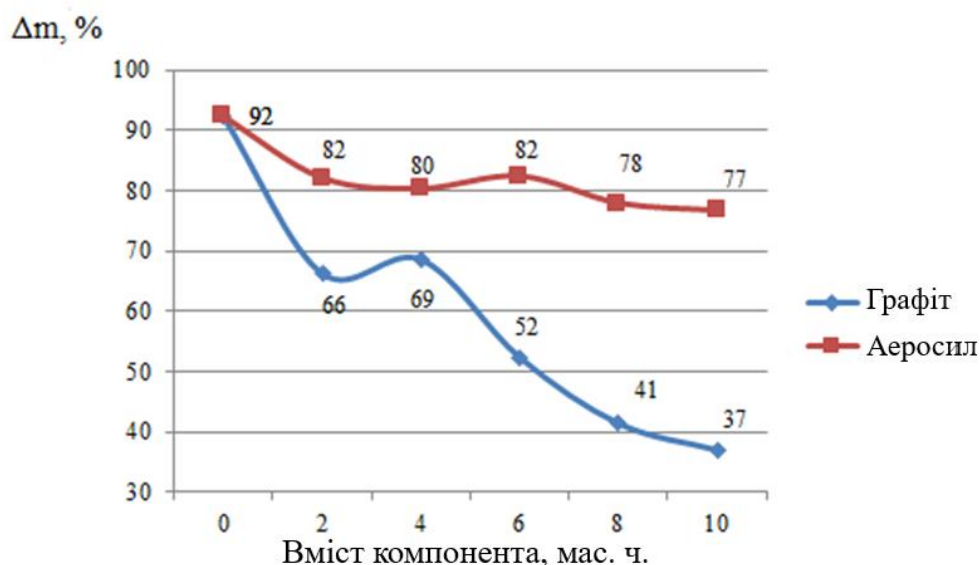
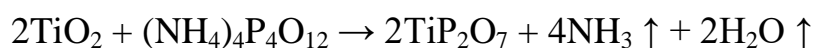


Рис. 3.15 – Залежність втрати маси Δm (%) епоксиполімеру від вмісту компонента (терморозширюваного графіту та аеросилу) за результатами випробувань за температури 450 °С

Аналіз результатів показав, що введення добавок призводить до зниження кратності спучення та до зростання втрати маси, у порівнянні з наповненою лише поліфосфатом амонію композицією. Добавка TiO_2 у кількості 20 мас.ч. стабілізує K_L на рівні 30–32 у всьому інтервалі досліджуваних температур. Згідно [26] діоксид титану в більшості інтумесцентних систем є інертним та використовується як пігмент.

Однак дослідження [29] показали, що взаємодія TiO_2 із продуктами розкладання поліфосфорних кислот призводить до стабілізації вуглецевого каркасу в широких температурних межах, що підтверджено результатами досліджень (рис. 3.4, 3.6, 3.8), що, очевидно, пов'язано із взаємодією діоксиду титану TiO_2 з поліфосфатом амонію чи продуктами його розкладання за наступною схемою [29]:



з утворенням термічно стабільного пірофосфату титану TiP_2O_7 , який, у свою чергу, забезпечує стабільність вуглецевого захисного шару та покращує властивості вогнезахисного покриття.

Подібний ефект спостерігається і в разі додавання 20 мас. ч. гідроксиду алюмінію за результатами випробувань за температур 350 та 400 °С ($K_{\text{Л}} = 27$), але вже за температури 450 °С відбувається зниження показника $K_{\text{Л}}$ до 24. Введення у композицію ЕПФ пентаеритриту дозволяє отримати $K_{\text{Л}}$ до 32 за результатами випробувань за температури 350 °С, але зі зростанням її вмісту ефективність добавки знижується. Введення десятиводного тетраборату натрію (бури) призводить до істотного зниження кратності спучення досліджуваного епоксиполімеру.

Використання терморозширюваного графіту та аеросилу в кількості 2–10 мас.ч. стабілізує втрату маси зразків за результатами випробувань за температур 350 та 400 °С на рівні 55–75 % та 70–80 % відповідно. За температури 450 °С втрата маси зразків, наповнених терморозширюваним графітом, зменшується зі збільшенням вмісту терморозширюваного графіту. При цьому кратність спучення досягає найвищих значень при введенні 4 мас.ч. терморозширюваного графіту. Введення аеросилу більше 2 % не доцільне, оскільки призводить до різкого зниження кратності спучення, хоча ефект стабілізації втрати маси зразка зберігається навіть за температури 450 °С. Що, очевидно, пов'язано зі збільшенням в'язкості розплаву епоксиполімеру під час нагрівання із введенням аеросилу.

Проте при розробці інтумесцентних вогнезахисних покриттів слід звертати на той факт, що деякі компоненти ІВП можуть впливати на характер та структуру захисного вуглецевого шару. Тому в подальшому для досліджень необхідно враховувати цей фактор. На рис. 3.16 показано розрізи теплоізолюючих вуглецевих шарів за результатами досліджень, які наведені вище.

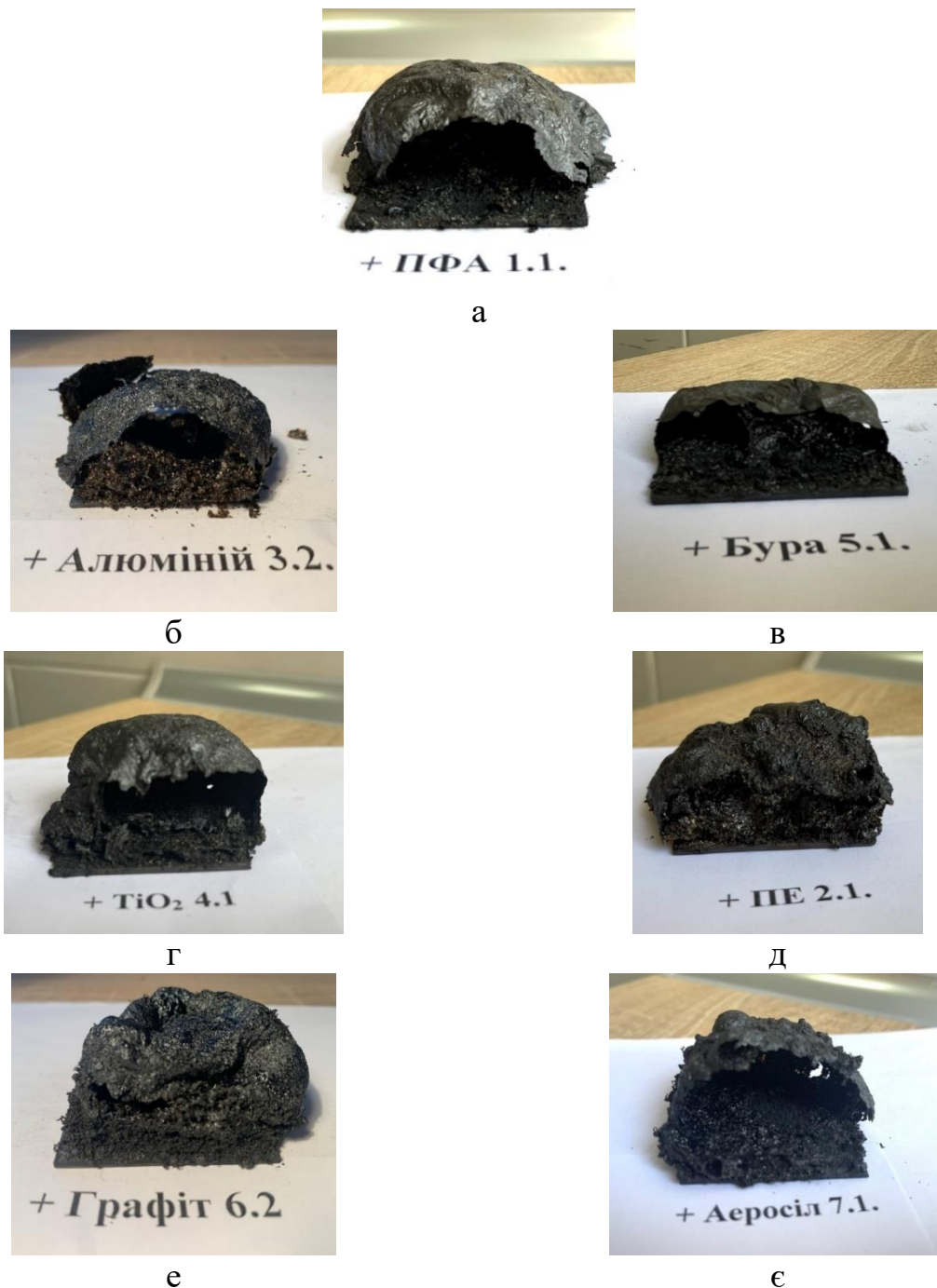


Рис. 3.16 – Розрізи теплоізолюючих вуглецевих шарів після спучення ІВП за температури випробувань 350 °С: а – епоксиполімеру з наповненням ПФА (25 мас. ч.); б – епоксиполімеру з наповненням ПФА: Al(OH)₃ (25:20 мас. ч.); в – епоксиполімеру з наповненням ПФА: бура (25:20 мас. ч.); г – епоксиполімеру з наповненням ПФА: TiO₂ (25:20 мас. ч.); д – епоксиполімеру з наповненням ПФА: ПЕ (25:20 мас. ч.); е – епоксиполімеру з наповненням ПФА: ТГ (25:2 мас. ч.); є – епоксиполімеру з наповненням ПФА: аеросил (25:2 мас. ч.).

Як видно із рис. 3.16, утворення дрібнопористої піни, яка найкраще забезпечує міцність вуглецевого шару та теплоізолюючі властивості ІВП, спостерігається для композицій, наповнених системами ПФА:Al(OH)₃, ПФА:ПЕ, ПФА:графіт. Для композицій, наповнених системами ПФА, ПФА:TiO₂, ПФА:бура, ПФА:аеросил, характер утвореного теплоізолюючого шару має вигляд «міхура», що не забезпечує достатньої теплоізолюючої дії.

За ефективністю утворення дрібнодисперсної піни вуглецевого теплоізолюючого шару в епоксиполімерах, наповнених поліфосфатом амонію, досліджувані добавки можна розмістити у наступній послідовності:

графіт > ПЕ > Al(OH)₃ > TiO₂ > бура > аеросил.

Таким чином, дослідження показали, що отримання інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксидних олігомерів можливе за умови їх наповнення поліфосфатом амонію в кількості більше 20 мас.ч.

Найбільш ефективними, з точки зору кратності спучення, є добавки оксиду титану (IV) та гідроксиду алюмінію в кількості по 20 мас.ч., що дозволяє отримати інтумесцентні вогнезахисні покриття з лінійним коефіцієнтом спучення 30–32 та 24–27 відповідно у всьому інтервалі досліджуваних температур. Однак у композиціях, наповнених системами ПФА:TiO₂, ПФА:бура, ПФА:аеросил, характер утвореного теплоізолюючого шару має вигляд «міхура», що не забезпечує достатньої теплоізолюючої дії.

3.3 Дослідження залежності кратності спучення епоксиполімеру від природи та вмісту добавок

Як уже відзначалося раніше, реактивний спосіб вогнезахисту полягає у використанні тонкошарових покриттів, склад яких спеціально підібрано з таким розрахунком, щоб забезпечити перебіг хімічної реакції під дією високих температур у певній послідовності. Процеси термічних перетворень цього типу покриттів супроводжуються цілим комплексом ендотермічних хімічних реакцій, в ході яких виділяються речовини, що уповільнюють процес горіння, спінюється полімерний розплав. Матеріал, що спучується, утворює спінену масу або звуглений залишок. Під час нагрівання компоненти інтумесцентної системи утворюють щільний теплоізоляційний шар і оберігають конструкцію від температурного впливу. Саме від характеристик спученого коксового шару, основною характеристикою якого є кратність спучення, буде залежати вогнезахисна ефективність покриття [98].

Оскільки інтумесцентні (реактивні) вогнезахисні покриття – це багатокомпонентні системи, які повинні містити в собі 3 основних компоненти [25, 48]: сполук із великим вмістом вуглецю – коксоутворювачів; неорганічних кислот або речовин, які їх виділяють за температури 100–250 °С – каталізаторів; речовин, які здатні у процесі термічної деструкції виділяти значну кількість негорючих газів – газоутворювачів, то і підбір таких компонентів для того чи іншого плівкоутворювача є складною науково-практичною задачею, яку можна вирішити за допомогою теорії планування експериментів.

У пункті 3.2 було наведено результати експериментальних досліджень впливу поліфосфату амонію та бінарних сумішей поліфосфату амонію в кількості 25 мас. ч. з гідроксидом алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$), десятиводним тетраборатом натрію (бурою), діоксидом титану (TiO_2), пентаеритритом (ПЕ), колоїдним діоксидом кремнію (аеросилом) та терморозширюваним графітом. Функції, які виконують ці добавки у складі ІВП, є різними. Так, гідроксид алюмінію та десятиводний тетраборат натрію є типовими газоутворювачами, що під час нагрівання втрачають воду у вигляді водяної пари, тим самим спінюючи утворену під час нагрівання полімерну в'язку масу. Негорючі гази (водяна пара), які виділяється в зону горіння, викликає флегматизуючий ефект та знижує горючість полімеру.

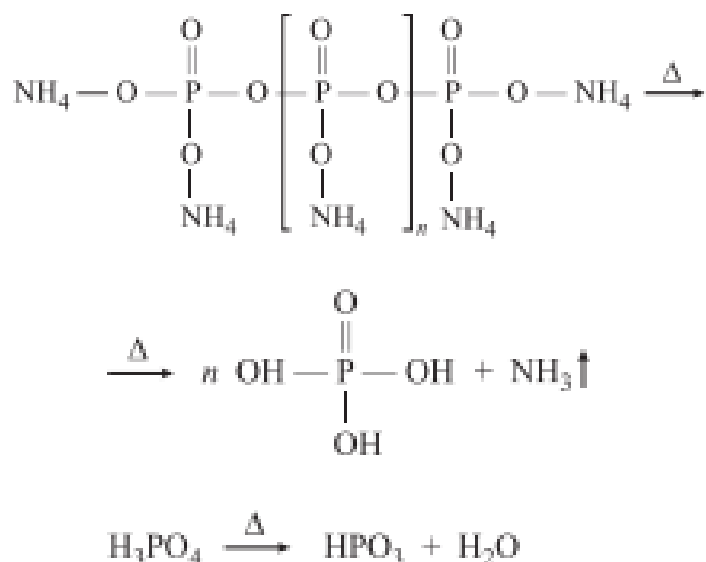
Пентаеритрит та терморозширюваний графіт у рецептурах інтумесцентних вогнезахисних покриттів, зазвичай, відіграють роль джерела вуглецю і є основою для формування вуглецевого каркасу. У випадку, коли як плівкоутворювач використовуються епоксидні смоли, що у своїй структурі мають достатньо атомів вуглецю, то сам плівкоутворювач може бути джерелом вуглецю. Важливим, з практичної точки зору, є дослідження взаємного впливу коксоутворювачів різної природи у складі ІВП на кратність спучення покриття.

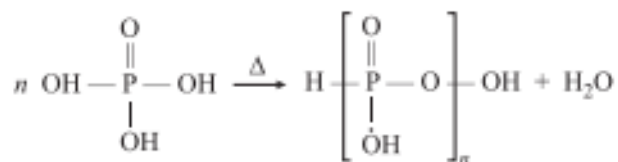
Колоїдний діоксид кремнію (аеросил) в інтумесцентних вогнезахисних системах, згідно досліджень [44, 45], дозволяє утворювати компактний вуглецевий каркас, який запобігає розтріскуванню спученого коксового шару. Проте, як зазначає автор [45], надмірне введення цієї добавки не бажане, оскільки може обмежити утворення зв'язків $\text{P} - \text{O} - \text{C}$, $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ в карбонізованому залишку та призводити до зменшення кратності спучення композиції. Вказані дослідження проводились для «традиційних» ІВП на основі поліакрилатів та полівінілацетатів. Попередні дослідження [112] показали, що швидкість газовиділення в температурному інтервалі після переходу системи у в'язкоплинний стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння, визначає кратність спучування ІВП на основі епоксиполімерів. Важливо, щоб

плівкоутворювач утворював розплав певної в'язкості за певних температур, що відповідають температурі інтенсивного газовиділення в інтумесцентній системі. Введення добавок та наповнювачів впливає на термомеханічні властивості покриття, змінюючи як температуру переходу плівкоутворювача до пластичного стану (температуру склування), так і розширює температурні межі від моменту переходу системи у в'язкоплинний стан до моменту фазового переходу із пластичного стану до затвердіння. Аеросил є модифікатором реологічних властивостей та застосовується у складі ІВП на епоксидній основі [88] з цією метою. Однак його вплив на кратність спучення у складі інтумесцентних систем досліджено недостатньо. Тому дослідження впливу аеросилу на кратність спучення ІВП на основі епоксидних смол є також актуальним науково-практичним завданням.

Виникає зацікавленість у встановленні закономірностей впливу складу інтумесцентної композиції на основі епоксидних олігомерів на кратність спучення коксового шару.

Як об'єкт дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 (ДСТУ-2093-92), затверділі затвердником поліетиленполіаміном (ПЕПА) (ТУ 2413-357-00203447-99). Для зниження горючості й, одночасно, для прискорення утворення міцного коксового залишку до їх складу вводили поліфосфат амонію (ПФА) – джерело фосфорної кислоти. ПФА за умов температурного впливу розкладається з утворенням газоподібного аміаку фосфорної кислоти та води у вигляді пари за схемою [114]:





Як джерело вуглецю використовувався сам плівкоутворювач – епоксидна смола, а також додатково вводили пентаеритрит (ПЕ) та терморозширюваний графіт (ТГ). Як реологічна добавка – колоїдний діоксид кремнію (аеросил). Як додатковий газоутворювач – гідроксид алюмінію (Al(OH)₃).

Дослідження проводилися для трьох систем:

1 – поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширюваний графіт (ПФА:ПЕ:ТГ) (композиція ППГ);

2 – поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт (ПФА: Al(OH)₃:ТГ) (композиція ПАГ);

3 – поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА:Al(OH)₃:аеросил) (композиція ПАА).

Оскільки продукти термічного розкладання поліфосфату амонію (аміак та вода у вигляді пари) є газоподібними, то додаткового газоутворювача у систему поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширюваний графіт (ПФА:ПЕ:ТГ) не вводили.

У системі ПФА: Al(OH)₃: ТГ як додаткове джерело вуглецю використовували терморозширюваний графіт та як газоутворювач – гідроксид алюмінію.

У системі ПФА: Al(OH)₃: аеросил як газоутворювач – гідроксид алюмінію та як реологічну добавку – аеросил. Додаткове джерело вуглецю не вводили.

Дослідження виконувалися згідно з теорією планування експериментів із побудовою ортогонального композиційного плану другого порядку [93].

В результаті патентного аналізу та обробки даних, наведених у науковій літературі, а також за результатами попередніх досліджень, представлених у пункті 3.2, зроблено припущення про вміст компонентів у композиції системи ПФА:ПЕ:ТГ у межах, наведених у табл. 3.2.

Функцією відгуку був обраний лінійний коефіцієнт спучення K_л, що визначали за методикою ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010 [88] за температури камери муфельної печі 340±5 °С.

Таблиця 3.2 – Значення факторів та їх інтервали варіювання композиції системи ПФА:ПЕ:ТГ (ППГ)

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 терморозширюваного графіту, мас.ч. (x_3)	3	6	9

Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА:ПЕ:ТГ (ППГ) наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Розширена матриця планування і результати експерименту композиції системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ) 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	$K_{ДП}$	
								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
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

Перевірку відтворюваності дослідів здійснювали за критерієм Кохрена. Після обробки експериментальних даних були отримані розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ) (табл. 3.4) та здійснено оцінку їх значущості за допомогою критерію Стюдента.

Таблиця 3.4 – Розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ)

№	Коефіцієнт регресії	Співвідношення факторів	Значення коефіцієнтів регресії
			$K_{Л1}$
1	b'_0	1	25,1
2	b_1	x_1	8,2398
3	b_2	x_2	3,61291
4	b_3	x_3	-5,3579
5	$b_{1'1}$	$x_1^2 - 11/15$	-6,6086
6	$b_{2'2}$	$x_2^2 - 11/15$	10,8243
7	$b_{3'3}$	$x_3^2 - 11/15$	1,177
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

Перевірку адекватності моделі здійснювали за критерієм Фішера. Аналіз рівняння регресії показав, що модель є адекватною за рівня значущості 0,05.

Коефіцієнт вважається значущим, якщо виконується нерівність:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = t_{(0,05; f_y)} \frac{s_y}{\sqrt{n}}; \quad (3.1)$$

$$t_{(0,05;15)} = 2,13;$$

$$\Delta b_i = 2,13 \frac{6,23^{0,5}}{\sqrt{15}} = 1,37.$$

Як видно із розрахунків, коефіцієнти регресії $b_{3'3}$ та b_{23} є не значущими, оскільки перекриваються довірчими інтервалами, а отже, дорівнюють нулю.

Оскільки було проведення перетворення квадратичної змінної, то для того, щоб перейти до звичайної форми запису, необхідно знайти величину b_0 за формулою:

$$b_0 = b'_0 - \sum_{1 \leq i \leq k} \varphi \cdot b_{ii}, \quad (3.2)$$

$$b_0 = 25,1 - \frac{11}{15}(-6,60856 + 10,82428 + 1,176983) = 21,15.$$

У результаті отримали рівняння регресії, яке описує залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л1}$ від вмісту компонентів інтумесцентної композиції системи ПФА:ПЕ:ТГ (ППГ) на основі епоксидного олігомеру:

$$K_{Л1} = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1^2 + 10,82x_2^2. \quad (3.3)$$

Критерій Кохрена:

$$G = 0,134 \leq G_{(0,05;15;1)} = 0,479.$$

Критерій Фішера:

$$F = 2,54 < F_{(0,05;5;15)} = 2,9013.$$

Експеримент є відтворюваним. Модель є адекватною.

За рівняннями регресії побудовано поверхні відгуку (рис. 3.17–3.19), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л1}$ інтумесцентної композиції системи ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ) на основі епоксидного олігомеру від вмісту поліфосфату амонію (x_1), пентаеритриту (x_2) та терморозширюваного графіту (x_3).

Як бачимо із рис. 3.17–3.19 (поверхня «в»), найкращі показники за кратністю спучення ($K_{Л1} = 48$) досягаються в разі введення максимальної кількості поліфосфату амонію та пентаеритриту та за мінімального значення терморозширюваного графіту. При цьому екстремум поверхні відгуку знаходиться на межі варіювання поліфосфату амонію.

Аналіз поверхонь відгуку рис. 3.17–3.19 свідчить про недоцільність збільшення вмісту терморозширюваного графіту в композиції, оскільки це призводить до зменшення кратності спучення. Введення пентаеритриту в досліджуваних межах для композиції на основі епоксидної смоли, модифікованої системою ПФА: ПЕ: ТГ, призводить спочатку до зниження кратності спучення з мінімумом у межах наповнення 23–26 мас. ч. пентаеритриту, а потім – до зростання $K_{Л1}$ до 46.

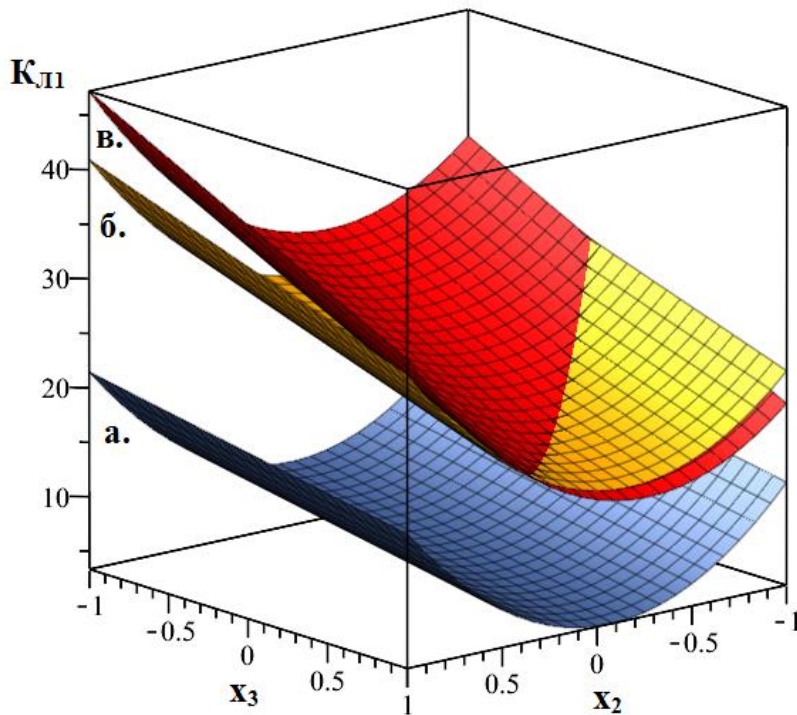


Рис. 3.17 – Залежність кратності спучення $K_{Л1}$ зразка композиції ППГ від вмісту пентаеритриту x_2 та терморозширюваного графіту x_3 за кількості поліфосфату амонію x_1 : а – $x_1 = -1$; б – $x_1 = 0$; в – $x_1 = 1$

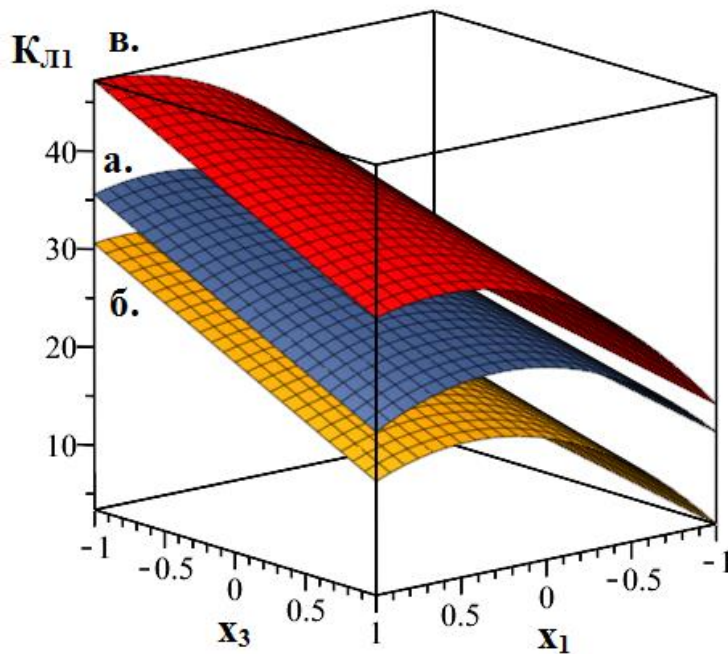


Рис. 3.18 – Залежність кратності спучення $K_{Л1}$ зразка композиції ППГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та терморозширюваного графіту x_3 за кількості пентаеритриту x_2 : а – $x_2 = -1$; б – $x_2 = 0$; в – $x_2 = 1$

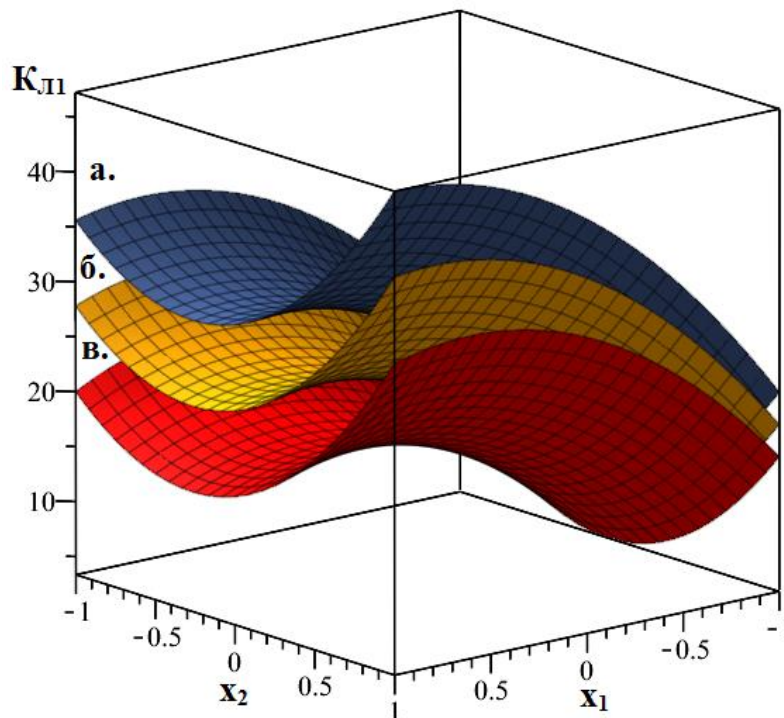


Рис. 3.19 – Залежність кратності спучення $K_{ЛП}$ зразка композиції ППГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та пентаеритриту x_2 за кількості терморозширюваного графіту x_3 : а – $x_3 = -1$; б – $x_3 = 0$; в – $x_3 = 1$

Порівнюючи отримані значення із результатами дослідження залежності лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту поліфосфату амонію під час випробувань за температури 350 °С (рис. 3.2), бачимо, що відбулося зменшення кратності спучення епоксиполімеру на 20 % (48 при вмісті ПФА: ПЕ: ТГ 30:30:3 мас. ч. відповідно, проти 60 при вмісті ПФА 30 мас.ч.).

У порівнянні з епоксиполімером із наповненням ПФА: ПЕ 25 та 30 мас.ч відповідно відбулося збільшення K_L на 77 % (48 проти 27) (рис. 3.4). У порівнянні з епоксиполімером з наповненням ПФА: ТГ (графіт) 25 та 3 мас.ч відповідно відбулося збільшення K_L на 45 % (48 проти 33) (рис. 3.10). Отже, сумісне введення двох джерел вуглецю (пентаеритриту та терморозширюваного графіту) дає позитивний ефект, у порівнянні з композиціями, наповненими ПФА: ПЕ та ПФА: ТГ окремо, проте кратність спучення залишається нижчою, у порівнянні з композицією, наповненою лише ПФА.

Дослідження системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (композиція ПАГ) проводили у такий же спосіб, як і для системи ПФА: ПЕ: ТГ. Інтервали варіювання та номінальні значення факторів визначалися з результатів літературного огляду та експериментальних досліджень, представлених

у пункті 3.2. Значення факторів та їх інтервали варіювання композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) представлено у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Значення факторів та їх інтервали варіювання композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ)

Фактори	Рівні варіювання		
	-1	0	+1
Кодовані значення	-1	0	+1
Вміст поліфосфату амонію, мас.ч. (x_1)	20	25	30
Вміст гідроксиду алюмінію, мас.ч. (x_4)	15	20	25
Вміст терморозширюваного графіту, мас.ч. (x_3)	2	4	6

Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) наведені у табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Розширена матриця планування і результати експерименту композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Дослід	x_0	x_1	x_4	x_3	x_1x_4	x_1x_3	x_4x_3	K_{J2}	
								y_{u1}	y_{u2}
1	1	1	1	1	1	1	1	49,5	47
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	57	54,5
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	21	19
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	19,5	17,5
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	30	31
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	52,5	51,5
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	57,5	55,5
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	62	63
9	1	0	0	0	0	0	0	57	55,5
10	1	1,215	0	0	0	0	0	34,5	36
11	1	-1,215	0	0	0	0	0	56	56,5
12	1	0	1,215	0	0	0	0	65	62,5
13	1	0	-1,215	0	0	0	0	52	51,5
14	1	0	0	1,215	0	0	0	42	40,5
15	1	0	0	-1,215	0	0	0	53	55

Значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) наведено у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ)

№	Коефіцієнт регресії	Співвідношення факторів	Значення коефіцієнтів регресії
			K _{Л2}
1	b' ₀	1	46,8333
2	b ₁	x ₁	-7,7159
3	b ₄	x ₄	3,9788
4	b ₃	x ₃	-4,4728
5	b _{1'1}	x ₁ ² – 11/15	-8,2495
6	b _{4'4}	x ₄ ² – 11/15	-0,1255
7	b _{3'3}	x ₃ ² – 11/15	-6,9801
8	b ₁₄	x ₁ x ₄	12,75
9	b ₁₃	x ₁ x ₃	2,6875
10	b ₄₃	x ₄ x ₃	-3,0625

Здійснимо оцінку значущості коефіцієнтів регресії за критерієм Стьюдента.

$$\Delta b_i = 2,13 \frac{1,5^{0,5}}{\sqrt{15}} = 0,67.$$

Як видно із розрахунків, коефіцієнт регресії b_{4'4} не є значущим. Для переходу до звичайної форми запису знаходимо величину b₀:

$$b_0 = 46,8333 - \frac{11}{15}(-8,2495 - 0,1255 - 6,9801) = 58,09.$$

У результаті отримали рівняння регресії, яке описує залежність лінійного коефіцієнта спучення K_{Л2} від вмісту компонентів інтумесцентної композиції системи ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ) на основі епоксидного олігомеру:

$$K_{Л2} = 58,09 - 7,72x_1 + 3,98x_4 - 4,47x_3 + 12,75x_1x_4 - 2,69x_1x_3 - 3,06x_4x_3 - 8,25x_1^2 - 6,98x_3^2. \quad (3.4)$$

Критерій Кохрена:

$$G = 0,139 \leq G_{(0,05;15;1)} = 0,4709.$$

Критерій Фішера:

$$F = 2,5 < F_{(0,05; 5; 15)} = 2,9013.$$

Експеримент є відтворюваним. Модель є адекватною.

За рівняннями регресії побудовані поверхні відгуку (рис. 3.20–3.22), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л2}$ інтумесцентної композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) на основі епоксидного олігомеру від вмісту поліфосфату амонію (x_1), гідроксиду алюмінію (x_4) та терморозширюваного графіту (x_3).

Поверхні відгуку, представлені на рис. 3.20–3.22, показують складний взаємозв'язок між вмістом компонентів у епоксиолімері, наповненому системою ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ), та лінійним коефіцієнтом спучення $K_{Л2}$ за різного співвідношення складових. Для системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) (рис. 3.21, поверхня «а») найкращі показники за кратністю спучення ($K_{Л2} = 66$) досягаються за умови введення поліфосфату амонію в кількості, близькій до нижньої межі варіювання та вмісту графіту в межах 2,5–3,5 мас. ч. за мінімального вмісту гідроксиду алюмінію.

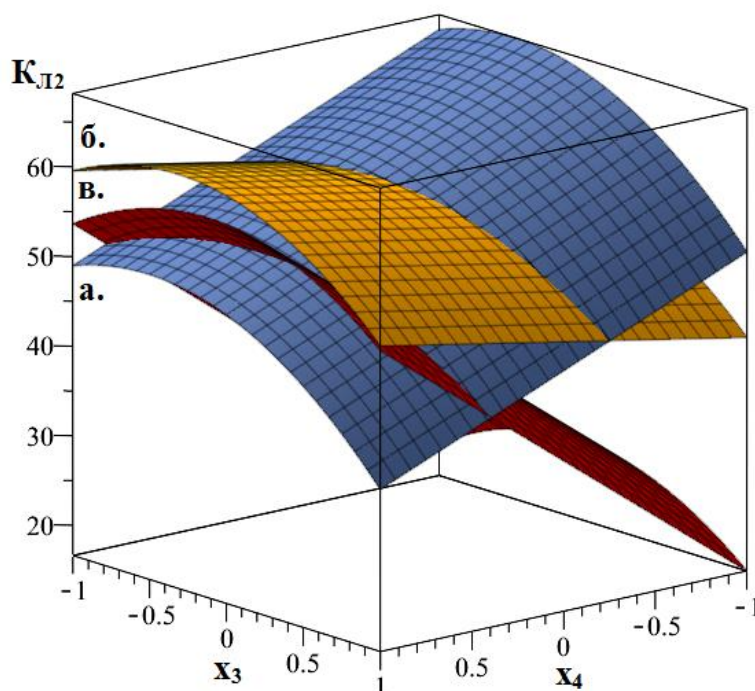


Рис. 3.20 – Залежність кратності спучення $K_{Л2}$ зразка композиції ПАГ від вмісту гідроксиду алюмінію x_4 та терморозширюваного графіту x_3 за кількості поліфосфату амонію x_1 : а – $x_1 = -1$; б – $x_1 = 0$; в – $x_1 = 1$

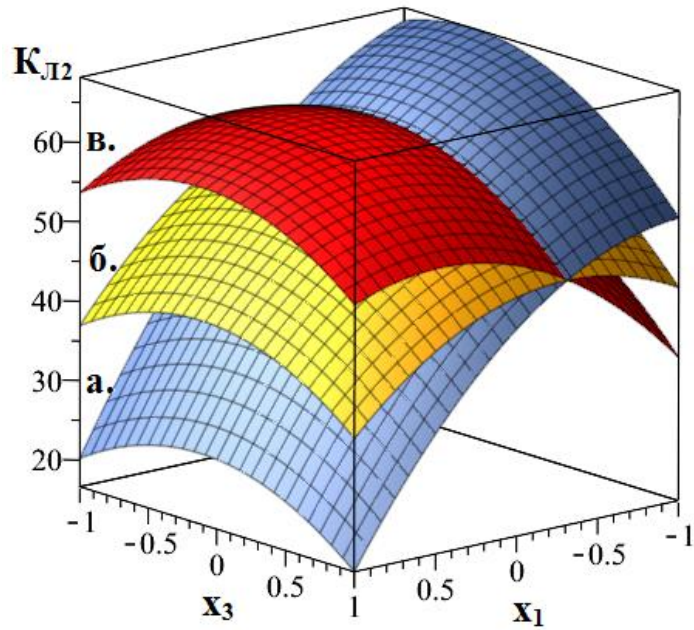


Рис. 3.21 – Залежність кратності спучення $K_{Л12}$ зразка композиції ПАГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та терморозширюваного графіту x_3 за кількості гідроксиду алюмінію x_4 : а – $x_4 = -1$; б – $x_4 = 0$; в – $x_4 = 1$

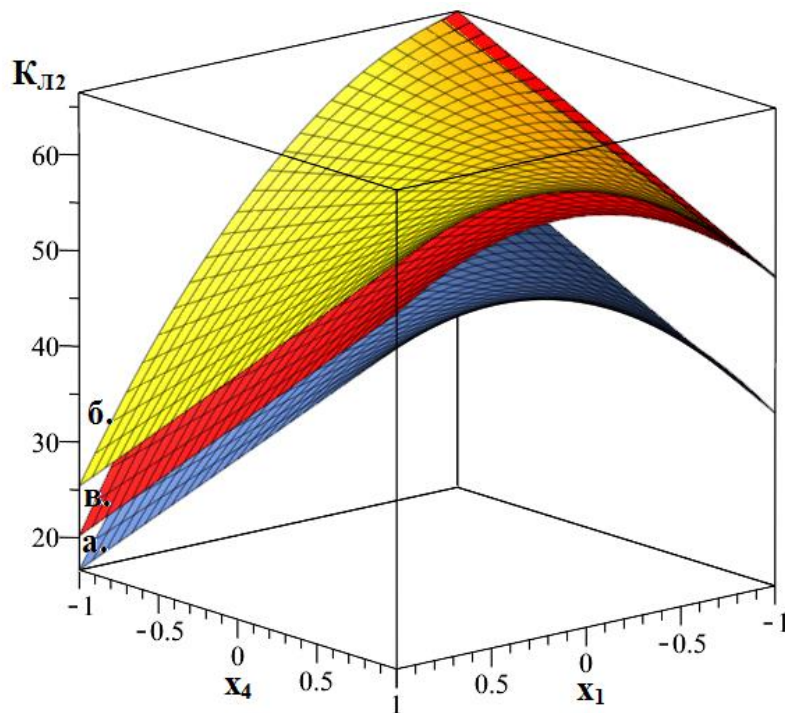


Рис. 3.22 – Залежність кратності спучення $K_{Л12}$ зразка композиції ПАГ від вмісту поліфосфату амонію x_1 та гідроксиду алюмінію x_4 за кількості терморозширюваного графіту x_3 : а – $x_3 = -1$; б – $x_3 = 0$; в – $x_3 = 1$

Порівнюючи ці значення із результатами дослідження залежності лінійного коефіцієнта спучення K_L епоксиполімеру від вмісту поліфосфату амонію під час випробувань за температури 350 °С (рис. 3.2), бачимо, що відбулося збільшення кратності спучення епоксиполімеру на 10 % (66 при вмісті ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) 20:15:3 мас. ч. відповідно, проти 60 при вмісті ПФА 30 мас.ч.). Отже, використання газотворювача є доцільним. Крім того, структура утвореного пінококсу є дрібнопористою з незначним вкрапленням «бульбашок» із середнім діаметром (рис. 3.23), що позитивно впливає на теплоізолюючі властивості ІВП.

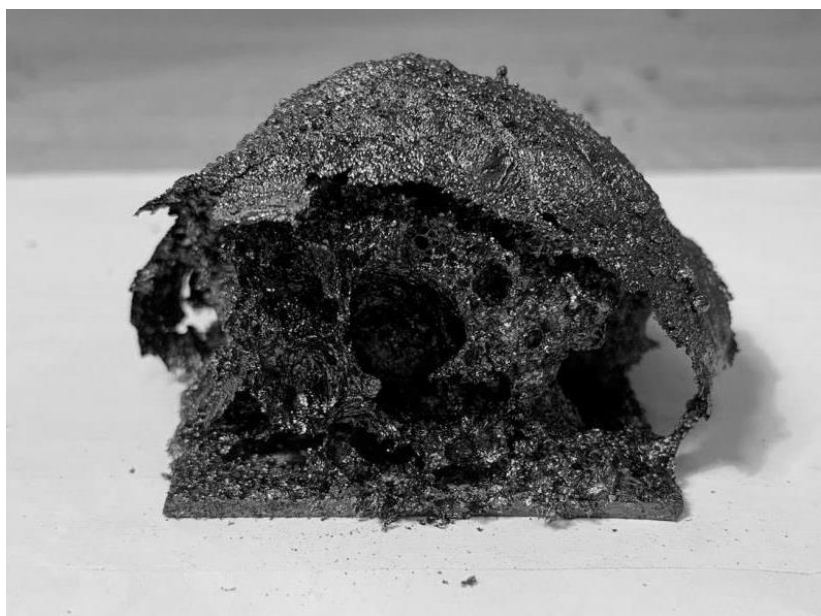


Рис. 3.23 – Структура пінококсу зразка композиції епоксиполімеру системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) при вмісті компонентів 20:15:3 мас. ч. відповідно

Дещо менша кратність спучення забезпечується в разі наповнення композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) у межах ПФА – 26–28 мас.ч., $Al(OH)_3$ – 25 мас.ч., ТГ – 3,2–4,2 мас.ч. та становить $K_{L2} = 62$. Оскільки у другому випадку в епоксиполімері вміст компонентів поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію є вищим, то можна зробити припущення про нижчу горючість композиції епоксиполімеру системи ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ з таким співвідношенням компонентів.

Дослідження системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (композиція ПАА) проводили у такий же спосіб, як і для систем ПФА: ПЕ: ТГ та ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ. Інтервали варіювання та номінальні значення факторів визначалися з результатів літературного огляду та експериментальних досліджень, представлених у підпункті 3.2. Значення факторів та їх

інтервали варіювання композиції системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (ПАА) представлено у таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Значення факторів та їх інтервали варіювання композиції системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (ПАА)

Фактори	Рівні варіювання		
	-1	0	+1
Кодовані значення	-1	0	+1
Вміст поліфосфату амонію, мас.ч. (x_1)	20	25	30
Вміст гідроксиду алюмінію, мас.ч. (x_4)	15	20	25
Вміст аеросилу, мас.ч. (x_5)	1	2	3

Розширена матриця планування і результати експерименту при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (ПАА) наведені у табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Розширена матриця планування і результати експерименту композиції системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (ПАА) при реалізації ортогонального центрального композиційного плану другого порядку

Дослід	x_0	x_1	x_4	x_5	x_1x_4	x_1x_5	x_4x_5	$K_{ЛЗ}$	
								y_{u1}	y_{u2}
1	1	1	1	1	1	1	1	32,5	31
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	54,5	56,5
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	22	19,5
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	20	22
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	20,5	18
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	43	44
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	47	45
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	52,5	54
9	1	0	0	0	0	0	0	41,5	43,5
10	1	1,215	0	0	0	0	0	25	27
11	1	-1,215	0	0	0	0	0	32	30,5
12	1	0	1,215	0	0	0	0	49	50,5
13	1	0	-1,215	0	0	0	0	44,5	46,5
14	1	0	0	1,215	0	0	0	27,5	25
15	1	0	0	-1,215	0	0	0	47	44,5

Значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил (ПАА) наведено у таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Розрахункові значення коефіцієнтів регресії системи ПФА: Al(OH)₃: аеросил (ПАА)

№	Коефіцієнт регресії	Співвідношення факторів	Значення коефіцієнтів регресії
			K _{ЛЗ}
1	b' ₀	1	37,2
2	b ₁	x ₁	-3,595
3	b ₄	x ₄	1,2931
4	b ₅	x ₅	-7,23
5	b _{1'1}	x ₁ ² - 11/15	-7,706
6	b _{4'4}	x ₄ ² - 11/15	5,157
7	b _{5'5}	x ₅ ² - 11/15	-2,7131
8	b ₁₄	x ₁ x ₄	10,25
9	b ₁₅	x ₁ x ₅	0,9375
10	b ₄₅	x ₄ x ₅	-5,0625

Здійснимо оцінку значущості коефіцієнтів регресії за критерієм Стьюдента.

$$\Delta b_i = 2,13 \frac{1,97^{0,5}}{\sqrt{15}} = 0,77.$$

Як видно із розрахунків, усі коефіцієнти регресії є значущими. Для переходу до звичайної форми запису знаходимо величину b₀:

$$b_0 = 37,2 - \frac{11}{15}(-7,7060 + 5,1570 - 2,7131) = 41,1.$$

У результаті отримали рівняння регресії, яке описує залежність лінійного коефіцієнта спучення K_{ЛЗ} від вмісту компонентів інтумесцентної композиції системи ПФА: Al(OH)₃: аеросил (ПАА) на основі епоксидного олігомеру:

$$K_{ЛЗ} = 41,1 - 3,59x_1 + 1,29x_4 - 7,23x_5 + 10,25x_1x_4 + 0,94x_1x_5 - 5,06x_4x_5 - 7,71x_1^2 + 5,16x_4^2 - 2,71x_5^2. \quad (3.5)$$

Критерій Кохрена:

$$G = 0,106 \leq G_{(0,05;15;1)} = 0,4709.$$

Критерій Фішера:

$$F = 2,89 < F_{(0,05; 5; 15)} = 2,9013.$$

Експеримент є відтворюваним. Модель є адекватною.

За рівняннями регресії було побудовано поверхні відгуку (рис. 3.24–3.26), що описують залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{ЛЗ}$ інтумесцентної композиції системи ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) на основі епоксидного олігомеру від вмісту поліфосфату амонію (x_1), гідроксиду алюмінію (x_4) та аеросилу (x_5).

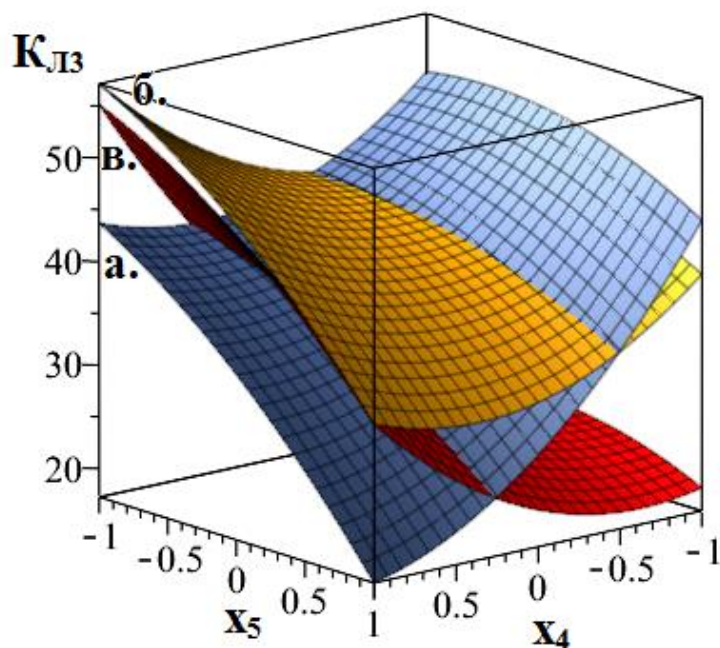


Рис. 3.24 – Залежність кратності спучення $K_{ЛЗ}$ зразка композиції ПАА від вмісту гідроксиду алюмінію x_4 та аеросилу x_5 за кількості поліфосфату амонію x_1 : а – $x_1 = -1$; б – $x_1 = 0$; в – $x_1 = 1$

Поверхні відгуку, представлені на рис. 3.24–3.26 показують взаємозв'язок між вмістом компонентів у епоксиполімері, наповненому системою ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА), та лінійним коефіцієнтом спучення $K_{ЛЗ}$ за різного співвідношення складових. Найбільше значення лінійного коефіцієнта спучення ($K_{ЛЗ} = 58$) досягається при вмісті поліфосфату амонію у межах 23–27 мас.ч., гідроксиду алюмінію – 25 мас. ч. та аеросилу – 1 мас.ч, що на 4 % менше за контрольний зразок (рис. 3.2), наповнений лише ПФА у кількості 30 мас.ч.

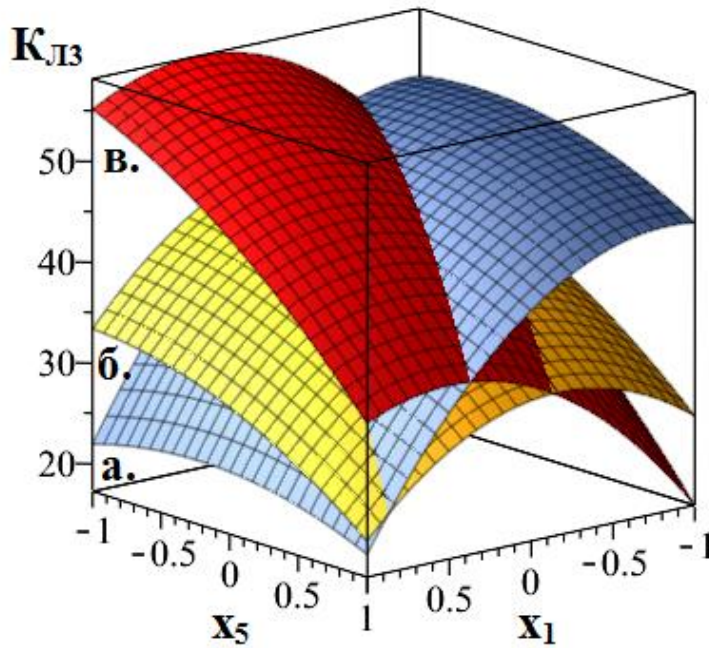


Рис. 3.25 – Залежність кратності спучення $K_{ЛЗ}$ зразка композиції ПАА від вмісту поліфосфату амонію x_1 та аеросилу x_5 за кількості гідроксиду алюмінію x_4 : а – $x_4 = -1$; б – $x_4 = 0$; в – $x_4 = 1$

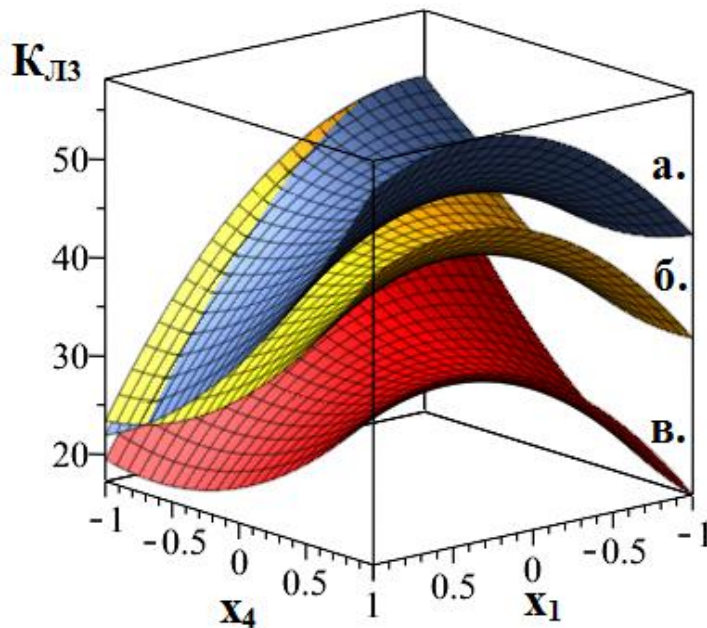


Рис. 3.26 – Залежність кратності спучення $K_{ЛЗ}$ зразка композиції ПАА від вмісту поліфосфату амонію x_1 та гідроксиду алюмінію x_4 за кількості аеросилу x_5 : а – $x_5 = -1$; б – $x_5 = 0$; в – $x_5 = 1$

У порівнянні з епоксиполімером із наповненням ПФА: $Al(OH)_3$ 25 та 25 мас.ч відповідно, відбулося збільшення K_L на 132 % (58 проти 25) (рис. 3.4). У порівнянні з епоксиполімером із наповненням ПФА: аеросил 25 та 1 мас.ч відповідно, відбулося збільшення K_L на 65 % (58

проти 35) (рис. 3.10). Отже, сумісне введення до полімерної матриці наповненого ПФА епоксиполімеру гідроксиду алюмінію як газоутворювача та реологічної добавки – аеросилу, дає позитивний ефект у збільшенні кратності спучення покриття в 1,6–2,3 рази, в порівнянні з композиціями, наповненими ПФА: $Al(OH)_3$ та ПФА: аеросил окремо. Кратність спучення при цьому, в порівнянні з контрольним зразком, наповненим лише ПФА у кількості 30 мас.ч. (рис. 3.2), залишається, приблизно, на тому ж рівні 58 проти 60.

Отже, у результаті було здійснено дослідження закономірностей впливу складу інтумесцентної композиції на основі епоксидних олігомерів систем ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) та ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) на кратність спучення коксового шару.

3.4 Висновки до розділу 3

Результати експериментальних досліджень, представлені у даному розділі, дозволяють отримати уявлення про вплив вмісту окремих складових композицій та їх сукупності на властивості вогнезахисного покриття – як експлуатаційні, так і вогнезахисні. Аналіз та узагальнення отриманих під час виконання експериментів даних дозволили сформулювати наступні висновки:

1. Експлуатаційні характеристики вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу значною мірою залежать від природи використовуваного у системі плівкоутворювача. Встановлено, що серед досліджуваних вогнезахисних покриттів на основі полімеракрилової Tritex PA50, стиролакрилової Tritex SA50, полівінілацетатної дисперсій Д51С та епоксидної смоли ЕД-20, які мали фіксований вміст поліфосфату амонію, меламіну та пентаеритриту у співвідношенні 3:1:1 відповідно, за сукупністю показників – адгезійною міцністю, водостійкістю та стійкостями до дії кислотного та лужного середовищ, – найкращими характеристиками володіють ІВП на епоксидній основі.

2. Встановлено залежності кратності спучення, втрати маси епоксиполімерів та досліджено структуру захисного вуглецевого шару в епоксиполімерах, наповнених поліфосфатом амонію та бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію, десятиводним тетраборатом натрію, оксидом титану (IV), пентаеритритом, аеросилом і терморозширюваним графітом у процесі випробувань за температур 350 °С, 400 °С та 450 °С. Встановлено, що найбільш ефективними, з точки зору кратності спучення, є добавки оксиду титану (IV) та гідроксиду алюмінію.

3. Встановлено, що за ефективністю утворення дрібнодисперсної піни вуглецевого теплоізолюючого шару в

епоксиполімерах, наповнених поліфосфатом амонію, досліджувані добавки можна розмістити у наступній послідовності:

графіт > ПЕ > $\text{Al}(\text{OH})_3$ > TiO_2 > бура > аеросил.

4. Отримано математичні моделі, що дозволяють цілеспрямовано регулювати кратність спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів, наповнених системами ПФА: ПЕ: ТГ, ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ та ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил.

5. Показано, що за умов наповнення епоксиполімерів системою поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт відбувається зростання лінійного коефіцієнта спучення $K_{\text{л}}$ епоксиполімеру під час випробувань за температури $350\text{ }^\circ\text{C}$, у порівнянні з кратністю спучення епоксиполімерів, наповнених бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію та поліфосфату амонію з терморозширюваним графітом.

РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА СКЛАДУ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

4.1 Оптимізація складів інтумесцентних вогнезахисних покриттів

Розробка ефективних вогнезахисних покриттів з покращеними експлуатаційними властивостями не повинна іти у розріз із основною їх функцією – забезпеченням нормативної межі вогнестійкості для будівельних конструкцій. Як уже зазначалося у попередніх розділах, одним із критерієм ефективності вогнезахисного покриття є кратність спучення, яка визначається згідно з методиками, наведеними у ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Попередні дослідження, представлені у розділі 3, дозволили встановити закономірності, що дозволяють цілеспрямовано регулювати кратність спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів, наповнених системами ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) та ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА). Для встановлення оптимального вмісту зазначених компонентів необхідно вирішити оптимізаційну задачу знаходження екстремуму функцій для відповідних математичних моделей.

Дослідимо на умовні екстремуми функції, що описуються рівняннями регресії залежності лінійного коефіцієнта спучення K_L від вмісту компонентів інтумесцентної композиції.

Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л1}$ композиції на основі епоксидного олігомеру від вмісту компонентів системи поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ) (композиція ППГ) описується рівнянням регресії 3.3:

$$K_{Л1} = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1^2 + 10,82x_2^2.$$

Використання програмного пакета SMath Studio Cloud дозволяє отримати значення факторів варіювання та значення функції у точці екстремуму.

Для композиції ППГ:

$$47.20463313, \{ [\{ x_1 = 0.9735249622, x_2 = 1., x_3 = -1. \}, 47.20463313] \}$$

Як бачимо із результатів оптимізації, екстремум функції 3.3 лежить на верхній межі варіювання фактора x_2 (пентаеритрит), на нижній межі варіювання фактора x_3 (терморозширюваний графіт) та за x_1 (поліфосфат амонію), що дорівнює 0,97. При цьому функція $K_{Л1}$

досягає значення 47,2.

При перерахунку із кодovаних значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{Л1} = 47,2$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 29,9 мас.ч.;

Пентаеритриту (x_2) – 30 мас. ч.;

Терморозширюваного графіту (x_3) – 3 мас.ч.

Вогнезахисне епоксiamінне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ППГ.

Покриття ППГ з оптимальним вмістом компонентів має недостатньо високий лінійний коефіцієнт спучення (47,2).

Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{Л2}$ композиції на основі епоксидного олігомеру від вмісту компонентів системи поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт (ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ) (композиція ПАГ) описується рівнянням регресії 3.4:

$$K_{Л2} = 58,09 - 7,72x_1 + 3,98x_4 - 4,47x_3 + 12,75x_1x_4 - \\ + 2,69x_1x_3 - 3,06x_4x_3 - 8,25x_1^2 - 6,98x_3^2.$$

Для композиції ПАГ значення факторів варіювання та значення функції у точці екстремуму:

$$68.16616046, \{ [\{ x_1 = -1., x_3 = -0.5128939828, x_4 = -1. \}, 68.16616046] \}$$

Отже, екстремум функції 3.4 знаходиться на межі варіювання x_1 та x_4 при мінімальному вмісті цих компонентів та за x_3 що дорівнює - 0,51. При цьому значення функції $K_{Л2}$ досягає значення 68,1.

При перерахунку із кодovаних значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{Л2} = 68,1$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 20 мас.ч.;

Гідроксиду алюмінію (x_4) – 15 мас. ч.;

Терморозширюваного графіту (x_3) – 3 мас.ч.

Вогнезахисне епоксiamінне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ПАГ-1.

Дослідження [103] показали, що низький вміст поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію в епоксиолімерах (20 і 15 мас.ч. відповідно) не забезпечує вимог щодо негорючості покриття. Кисневий індекс при такому співвідношенні компонентів становить лише 27 %, тоді як для того, щоб виконувалась умова «самозгасання», тобто покриття не підтримувало горіння, кисневий індекс повинен мати значення не менше 29 %.

Як видно із рис. 3.20–3.22, за умов наповнення композиції

системи ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: ТГ (ПАГ) у межах ПФА – 25-29 мас.ч., $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 25 мас.ч., ТГ – 3,2-4,2 мас.ч. спостерігається екстремум із дещо меншим значенням функції $K_{\text{Л2}}$, що досягає 63. Тому було проведено дослідження функції на визначення локального екстремуму для значень вмісту поліфосфату амонію більше 25 мас. ч. (межі варіювання x_1 від 0 до 1) за значень терморозширюваного графіту x_3 та гідроксиду алюмінію x_4 у межах варіювання від -1 до 1.

Значення факторів варіювання та значення функції у точці екстремуму композиції ПАГ у визначених межах варіювання:

63.32932571, $\{ [\{ x_1 = 0.2608403529, x_3 = -0.2699383561, x_4 = 1. \}, 63.32932571] \}$

Отже, локальний екстремум функції 3.4 для заданих меж варіювання знаходиться за значень факторів змінних $x_1 = 0,26$, $x_3 = -0,27$ та $x_4 = 1$. При цьому значення функції $K_{\text{Л2}}$ досягає величини 63,3.

При перерахунку із кодованих значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{\text{Л2}} = 63,3$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 26,3 мас.ч.;

Гідроксиду алюмінію (x_4) – 25 мас. ч.;

Терморозширюваного графіту (x_3) – 3,5 мас.ч.

Вогнезахисне епоксидне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ПАГ-2.

Кисневий індекс при такому співвідношенні поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію згідно досліджень [103] становить 31 %.

Залежність лінійного коефіцієнта спучення $K_{\text{Л3}}$ композиції на основі епоксидного олігомеру від вмісту компонентів системи поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$: аеросил) (композиція ПАА) описується рівнянням регресії 3.5:

$$K_{\text{Л3}} = 41,1 - 3,59x_1 + 1,29x_4 - 7,23x_5 + 10,25x_1x_4 + 0,94x_1x_5 - 5,06x_4x_5 - 7,71x_1^2 + 5,16x_4^2 - 2,71x_5^2.$$

Для композиції ПАА значення факторів варіювання та значення функції у точці екстремуму:

56.57328145, $\{ [\{ x_1 = -0.9584954604, x_4 = -1., x_5 = -1. \}, 56.57328145] \}$

Отже, екстремум функції 3.5 знаходиться на нижніх межах варіювання x_4 та x_5 при мінімальному вмісті цих компонентів та за x_1 що дорівнює -0,96. При цьому значення функції $K_{\text{Л3}}$ досягає значення

56,6.

При перерахунку із кодованих значень змінних у нормальні, максимальне значення $K_{ЛЗ} = 56,6$ досягається при вмісті в композиції:

Поліфосфату амонію (x_1) – 20,2 мас.ч.;

Гідроксиду алюмінію (x_4) – 15 мас. ч.;

Колоїдного діоксиду кремнію (аеросилу) (x_5) – 1 мас.ч.

Вогнезахисне епоксиамінне покриття з таким вмістом компонентів умовно називаємо ПАА.

Покриття ПАА з оптимальним вмістом компонентів має порівняно високий лінійний коефіцієнт спучення (56,6), проте низький вміст поліфосфату амонію (20,2 мас.ч.) та гідроксиду алюмінію (15 мас.ч.) в композиції ПАА оптимального складу дозволяє зробити припущення про горючість цього покриття.

Узагальнені результати оптимізації складів ІВП на основі епоксиполімерів систем ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) та ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА) зручно представити у вигляді таблиці (табл. 4.1).

За результатами оптимізації вмісту компонентів вогнезахисних засобів встановлено, що серед досліджуваних композицій епоксиполімерів, наповнених системами ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: $Al(OH)_3$: ТГ (ПАГ) та ПФА: $Al(OH)_3$: аеросил (ПАА), найкращі показники кратності спучення (лінійний коефіцієнт спучення) має композиція ПАГ. При оптимальному вмісті компонентів епоксиполімеру ПАГ (композиція ПАГ-1) лінійний коефіцієнт спучення K_L досягає 68,1, що на 44 та 20 % більше, у порівнянні із композиціями ПППГ та ПАА оптимального складу відповідно. Проте низький вміст поліфосфату амонію та гідроксиду алюмінію в епоксиполімерах (20 і 15 мас. ч. відповідно) не забезпечує вимог щодо негорючості покриття ПАГ-1. При вмісті компонентів композиції ПАГ поліфосфату амонію 26,3 мас.ч., гідроксиду алюмінію 25 мас. ч. та терморозширюваного графіту 3,5 мас.ч. (композиція ПАГ-2) досягається значення лінійного коефіцієнта спучення, що дорівнює 63,3, що на 34 та 12 % більше, у порівнянні з композиціями ПППГ та ПАА оптимального складу відповідно.

Подальші дослідження проводилися на композиції ПАГ-2 з раціональним вмістом компонентів: поліфосфату амонію 26,3 мас.ч., гідроксиду алюмінію 25 мас. ч. та терморозширюваного графіту 3,5 мас.ч.

Таблиця 4.1 – Результати оптимізації вмісту компонентів вогнезахисних засобів на основі епоксиполімерів систем ПФА: ПЕ: ТГ (ППГ), ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ) та ПФА: Al(OH)₃: аеросил (ПАА)

Епоксиполімер	ППГ	ПАГ		ПАА	
		ПАГ-1 (оптимальний склад)	ПАГ-2 (раціональний склад)		
1.	2.	3.		4.	
Рівняння регресії	$K_{Л1} = 21,15 + 8,24x_1 + 3,61x_2 - 5,36x_3 + 2,19x_1x_2 - 2,44x_1x_3 - 6,61x_1x_1 + 10,82x_2x_2$	$K_{Л2} = 58,09 - 7,72x_1 + 3,98x_4 - 4,47x_3 + 12,75x_1x_4 + 2,69x_1x_3 - 3,06x_4x_3 - 8,25x_1x_1 - 6,98x_3x_3$		$K_{Л3} = 41,1 - 3,59x_1 + 1,29x_4 - 7,23x_5 + 10,25x_1x_4 + 0,94x_1x_5 - 5,06x_4x_5 - 7,71x_1x_1 + 5,16x_4x_4 - 2,71x_5x_5$	
Вміст компонента, мас. ч.	x ₁ (ПФА)	29,9	20	26,3	20,2
	x ₂ (ПЕ)	30	-	-	-
	x ₃ (ТГ)	3	3	3,5	-
	x ₄ (Al(OH) ₃)	-	15	25	15
	x ₅ (аеросил)	-	-	-	1
Значення функції K _Л	47,2	68,1	63,3	56,6	

Зробимо порівняння характеристик інтумесцентних вогнезахисних покриттів із визначеними в результаті досліджень функції пропорціями компонентів із характеристиками відомих ІВП. Результати порівняння характеристик ІВП на основі епоксидних олігомерів ПАГ-1 та ПАГ-2 системи ПФА: Al(OH)₃: ТГ (ПАГ) з характеристиками відомих ІВП наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Порівняння характеристик ІВП на основі епоксидних олігомерів складів ПАГ-1 та ПАГ-2 системи ПФА:Al(OH)₃:ТГ (ПАГ) з відомими вогнезахисними засобами

Показник	Вогнезахисне покриття						Покриття на основі МАФ+ИГАК (25+5)*	Покриття на основі МАФ+ИГАК (35+10)*	Аммокоте MW-90
	ПАГ-1			ПАГ-2					
	ПФА (x ₁)	ТГ (x ₃)	Al(OH) ₃ (x ₄)	ПФА (x ₁)	ТГ (x ₃)	Al(OH) ₃ (x ₄)			
Кодовані значення	-1	-0,51	-1	0,26	-0,27	1			
Нормальні значення	20	3	15	26,3	3,5	25			
Лінійний коефіцієнт спучення, K _л (розрахунковий)	68,2			63,3					-
Лінійний коефіцієнт спучення, K _л (дослід)	70			64			80	30	29
Кисневий індекс, KI, %	28			33			25	33,5	-
Адгезія покриву методом Х-надрізу	0			0			-	-	1
Адгезійна міцність методом рівномірного відриву, σ _{відр} , МПа	7,3			6,7			8,7	-	0,4
Водостійкість, Δm _в , % (120 діб)	3,6			4,1			3,8	-	8,4
Стійкість до дії 10%- го розчину H ₂ SO ₄ , Δm _к , % (120 діб)	4,1			4,4			3,5	-	12,1
Стійкість до дії 10% розчину NaOH, Δm _л , % (120 діб)	3,9			4,7			3,9	-	11,9

* – за результатами досліджень [90].

Як бачимо із результатів досліджень, розроблені вогнезахисні покриття ПАГ-1 та ПАГ-2, що відрізняються вмістом основних компонентів поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та

терморозширюваного графіту, мають переваги за експлуатаційними показниками перед відомими покриттями, у тому числі й на основі епоксиполімерів. Зокрема покриття ПАГ-2 відрізняється високим показником кратності спучення ($K_{\text{л}} = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7$ МПа), водостійкістю ($\Delta m_{\text{в}} = 4,1 \%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_{\text{к}} = 4,7 \%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_{\text{л}} = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі. У порівнянні з відомим аналогом покриття на основі епоксиполімеру МАФ+ИГАК (25+5) [90, 115] покриття ПАГ-2 має дещо нижчий показник лінійного коефіцієнта спучення (на 25 %), проте має нижчу на 32 % горючість (за показником кисневого індексу $KI = 33\%$ проти 25 %). У порівнянні з покриттям на основі епоксиполімеру МАФ+ИГАК (35+10) [88], горючість покриття ПАГ-2 істотно не відрізняється (у межах похибки досліду), але показник лінійного коефіцієнта спучення у покриття ПАГ-2 істотно вище (на 213 %). Порівняння експлуатаційних властивостей покриття на основі епоксиполімеру МАФ+ИГАК (25+5) [99] та покриття ПАГ-2 показує, що остання має дещо гірші показники: адгезійна міцність до сталі марки Ст.3 – на 30 %, водостійкість – на 8 %, стійкість до дії 10%-го розчину H_2SO_4 – на 26 % та стійкість до дії 10%-го розчину NaOH – на 21 %.

Таким чином, вогнезахисне покриття інтумесцентного типу з раціональним вмістом компонентів поліфосфату амонію, гідроксиду алюмінію та терморозширюваного графіту ПАГ-2, має переваги перед наведеними покриттями на основі епоксидного олігомеру за показниками горючості та лінійного коефіцієнта спучення, а перед покриттями на водній основі – за показниками горючості, лінійного коефіцієнта спучення та за експлуатаційними характеристиками.

4.2 Дослідження вогнезахисної ефективності розробленого покриття

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 звуглений залишок.

Дослідженню вогнезахисних покриттів, у тому числі й інтумесцентних, присвячено чимало робіт. Зокрема в роботі [107] наведено результати досліджень структури та товщини спученого коксового шару інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі меламін-формальдегідних смол та стирол-акрилових дисперсій. Наведені результати дають лише загальне уявлення про ефективність вогнезахисту, оскільки дослідження проводяться на зразках, випробуваних за визначеної температури (500 °С), а структура та товщина спученого коксового шару не дозволяють кількісно оцінити ефективність вогнезахисту з визначенням часу досягнення граничного стану за втратою теплоізолювальної здатності.

Критичний аналіз сучасних методів оцінювання вогнезахисної здатності вогнезахисних матеріалів для будівельних конструкцій наведено у роботі [89]. Зокрема наведено основні положення і методи оцінювання вогнезахисної здатності вогнезахисних матеріалів різних типів, у тому числі й інтумесцентних вогнезахисних покриттів для металевих конструкцій. Проте у роботі не акцентовано увагу на недоліках тих чи інших методів.

В Україні методи дослідження вогнезахисних інтумесцентних покриттів для металевих конструкцій визначено відповідно до національного стандарту України ДСТУ Б В.1.1-17 [115]. Цей нормативний акт регулює і залежність мінімальної товщини вогнезахисного матеріалу від коефіцієнта перерізу сталевого профілю та нормованої межі вогнестійкості для несучої сталеві конструкції. Сутність методу полягає у нагріванні набору зразків у стандартному температурному режимі з подальшим оцінюванням даних випробувань за допомогою методів математичного аналізу для отримання характеристик вогнезахисної здатності покриття. В Європейському союзі для класифікації вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів для несучих металевих конструкцій використовують EN 13381-8 [116], що відповідає державному стандарту України ДСТУ Б В.1.1-17 [116].

Методи [115, 116] дозволяють оцінити вогнезахисну ефективність вогнезахисних покриттів в умовах стандартного температурного режиму пожежі. Під час випробувань металеві зразки встановлюють у вогневу піч та за допомогою термопар, розташованих у визначених місцях, знімають показники температури зразків для різної тривалості вогневого впливу без навантаження. За результатами випробувань визначають залежності між температурою, яка впливає на досліджуваний зразок, товщиною шару вогнезахисного матеріалу та

граничною температурою конструктивного матеріалу, на який нанесено вогнезахисне покриття.

Оскільки за стандартами [115, 116] випробування повинні проводитися на габаритних зразках, що потребує відповідного обладнання, методи не цілком придатні для використання саме у процесі розробки нових рецептур ІВП, а можуть бути використані на заключному етапі експерименту для підтвердження ефективності розроблених вогнезахисних покриттів.

У роботі [117] запропонована експрес-методика, суть якої полягає у визначенні вогнезахисної здатності покриття під час теплової дії на дослідний зразок і визначенні часу від початку теплової дії до настання граничного стану для дослідного зразка металевої пластини розміром 600×600×5 мм з нанесеним на неї засобом вогнезахисту. Для проведення досліджень використовується піч для теплофізичних випробувань малогабаритних фрагментів будівельних конструкцій та їх окремих вузлових і стикових з'єднань, в якій підтримується стандартний температурний режим пожежі. Недоліком методу є складність регулювання паливної системи для забезпечення відповідного температурного режиму, необхідність використання спеціалізованого обладнання (печі), що значно підвищує трудоемкість, а отже і вартість, процесу розробки нових рецептур вогнезахисних покриттів.

В той же час, ряд експериментальних досліджень [118, 119] присвячено визначенню процесів термохімічних перетворень вогнезахисних покриттів та їх вогнезахисної ефективності за нестандартними методиками. Так, у роботі [118] для порівняння вогнезахисної здатності інтумесцентних покриттів використано методика випробування ІВП за температурних умов, що відрізняються від стандартного режиму пожежі. Використана у [118] методика дозволяє оцінити ефективність ІВП шляхом визначення коефіцієнта вогнезахисної здатності як функції від товщини покриття та швидкості нагріву у печі. Однак недоліком використаної у [118] методики є використання печі та зразків складної конфігурації, що ускладнює підготовку до проведення експерименту та збільшує час на обробку його результатів.

У роботі [119] описано методика, яка може враховувати різні вогнезахисні властивості ІВП у процесі випробувань за різних температурних режимів. Модель базується на експериментальному дослідженні, що проводяться у конусному калориметрі. Показано, що метод дозволяє зробити порівняння вогнезахисної ефективності шляхом визначення температури пластини із протилежного боку до нагрівального приладу за різних значень теплового випромінювання нагрівального елемента. Результати обробки експериментальних даних

дозволяють визначати теплопровідність спученого коксового шару вогнезахисного покриття після його стабілізації. Однією з переваг вказаного методу є можливість дослідження поведінки інтумесцентних вогнезахисних покриттів за різних умов нагрівання, що відрізняються від стандартного температурного режиму пожежі. Однак невирішеним залишається питання оцінки ефективності вогнезахисного покриття шляхом визначення часу досягнення граничного стану за втратою теплоізолювальної здатності.

Наведений критичний аналіз методів дослідження вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів свідчить про недоцільність використання наведених методів при розробці нових рецептур інтумесцентних вогнезахисних покриттів. Це питання може бути вирішено шляхом застосування оптимізованих методів випробувань, що дозволили б враховувати час досягнення критичних температур металевими конструкціями, що захищені відповідними ІВП.

Методи, що застосовуються для класифікації вогнезахисної здатності інтумесцентних покриттів для несучих металевих конструкцій у Європі [116] та в Україні [88, 115], дозволяють оцінити вогнезахисну ефективність реактивних покриттів в умовах стандартного температурного режиму пожежі.

В той же час, ряд експериментальних досліджень [120–122] присвячено визначенню процесів теплопровідності інтумесцентних вогнезахисних покриттів у разі нестандартних режимів пожеж. В цих дослідженнях використовували вогневі печі різної конфігурації та з різних матеріалів. Проте використання цих печей має ряд недоліків, такі як потужні конвекційні потоки, в першому випадку, що можуть пошкодити шар спіненого коксу на експериментальному зразку та трудомісткість підготовки експериментальних зразків у другому випадку.

Випробування за наведеними методами є дуже трудомісткими і такими, що вимагають значних затрат на створення стандартизованих зразків і проведення досліджень.

Тому для прискорення та спрощення проведення експериментальних досліджень використовували метод, що описано в [89–91]. Перевага методу полягає у простоті підготовки експерименту. Ефективність досліджуваних покриттів визначалась шляхом порівняння часу прогрівання до критичної температури (500 °С) зразка металевієї пластини, що захищена досліджуваним та відомими вогнезахисними покриттями. Опис методу наведено у розділі 2.

Оцінка ефективності вогнезахисту покриттів за допомогою вказаного методу може бути здійснена шляхом порівняння результатів випробувань досліджуваного покриття з результатами випробувань

інших вогнезахисних покриттів, у випадку, якщо випробування проводяться за однакових умов.

Ефективність вогнезахисного покриття визначали шляхом порівняння часу досягнення критичної температури (500 °С) на зовнішній стороні металеві пластини, що захищена вогнезахисними покриттями. Для захисту пластини використовували ІВП «Протерм Стил», покриття на основі епоксидного полімеру, наповненого МАФ+ИГАК та розроблене у результаті досліджень покриття ПАГ-2. Покриття наносили товщиною в 1 мм. Для контролю температури зворотного від нагрівальної камери боку пластини використовували п'ять термопар, розміщених у п'яти точках: перша – в геометричному центрі зразка, а ще чотири – рівновіддалені від центральної точки по діагоналі, на відстані що дорівнює 0,25 довжини цієї діагоналі. Для побудови залежності температури зовнішньої сторони пластини від часу брали середнє арифметичне значення температури, виміряне у п'яти точках.

Залежність зміни температури всередині дослідної установки, на зовнішній стороні металеві пластини, а також на зовнішній стороні металеві пластини, захищеної вогнезахисним засобом «Протерм Стил», епоксиполімером, наповненим МАФ+ИГАК [90] та розробленим ІВП на основі епоксиполімеру раціонального складу ПАГ-2, представлено на рис. 4.1.

Як видно із результатів досліджень (рис. 4.1), час прогрівання зовнішньої сторони незахищеної металеві пластини становить близько 12 хвилин, тоді як використання ІВП дозволяє відтермінувати цей час до 22,6 хв. у разі використання для вогнезахисту покриття «Протерм Стил». За умов використання відомого вогнезахисного покриття на основі епоксиполімеру, наповненого МАФ+ИГАК, час досягнення критичної температури становить 29,1 хв. Використання з метою вогнезахисту розробленого покриття ПАГ-2 дозволяє збільшити час прогрівання металеві пластини до 36,4 хв. Таким чином, ефективність вогнезахисту металу розробленим інтумесцентним вогнезахисним покриттям на епоксидній основі ПАГ-2 у 1,3 рази вище за відомі аналоги та в 1,6 рази вище за ІВП на водній основі.

Крім того, за результатами випробувань ефективності ІВП вдалося встановити, що міцність коксового вогнезахисного шару для покриттів на епоксидній основі – епоксиполімер, наповнений МАФ+ИГАК, та покриття ПАГ-2 – значно вище, ніж у захисного шару вогнезахисного покриття «Протерм Стил».

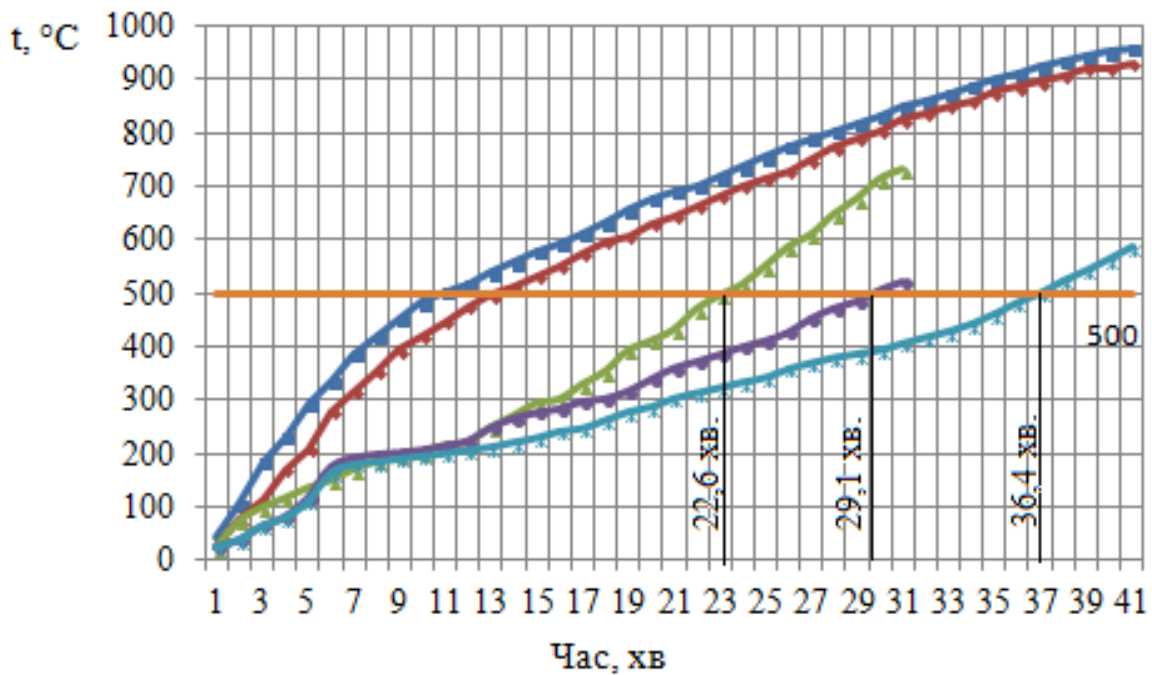


Рис. 4.1 – Залежність зміни температури всередині дослідної установки (1), на зовнішній стороні металевій пластини (2), а також на зовнішній стороні металевій пластини, захищеної вогнезахисним засобом «Протерм Стил» (3), епоксиполімером, наповненим МАФ+ИГАК [90] (4) та розробленим ІВП на основі епоксиполімеру раціонального складу ПАГ-2 (5)

Збільшення часу прогрівання зовнішньої сторони металевій пластини, захищеної епоксиполімером ПАГ-2, може бути пояснене за рахунок двох факторів: фізичного та хімічного.

Фізичний фактор полягає в утворенні міцного вуглецевого теплоізолюючого прошарку, що створює термоізолюючий бар'єр між джерелом теплового випромінювання та поверхнею металевій пластини. При цьому руйнування вуглецевого шару для покриттів на епоксидній основі відбувається за вищих температур, що пояснює кращий теплоізолюючий ефект покриттів МАФ+ИГАК та ПАГ-2.

Хімічний фактор пов'язаний із протіканням реакцій в системі «плівкоутворювач – карбонізуючий агент – кислотний агент – газоутворювач». Як видно із результатів досліджень (рис. 4.1), найкращий ефект досягається в разі використання для вогнезахисту покриття ПАГ-2. Епоксиполімер, що наповнений МАФ+ИГАК, забезпечує утворення міцного коксового шару, що досягається за рахунок використання плівкоутворювача, схильного до карбонізації, а також додаткового карбонізуючого агента у вигляді інтеркальованого графіту. На відміну від епоксиполімеру, що містить МАФ+ИГАК, покриття ПАГ-2, крім додаткового джерела вуглецю у вигляді

терморозширюваного графіту марки GRAFT EG-350, містить антипірен – гідроксид алюмінію марки TS-303. Поступове розкладання гідроксиду алюмінію у складі покриття має ендотермічний характер. Саме сукупністю факторів – утворенням міцного вуглецевого шару, що ускладнює тепло- і масообмін між поверхнею покриття та навколишнім середовищем, та перебігом ендотермічних реакцій між компонентами покриття, може бути пояснений ефект збільшення часу прогрівання зовнішньої сторони металевої пластини покриттям ПАГ-2 у 1,3 рази, у порівнянні з відомим покриттям на епоксидній основі, та у 1,6 разів з покриттям на водній основі.

Використання оптимізованого методу оцінки вогнезахисної ефективності інтумесцентних вогнезахисних покриттів дозволяє істотно скоротити час на підготовку зразків у процесі планування та проведення експерименту. Використання як критерію ефективності часу прогрівання до критичної температури (500 °С) на зовнішній стороні металевої пластини, що захищена вогнезахисними покриттями, суттєво спрощує експеримент та скорочує час на обробку його результатів.

Використання електричної печі з температурним режимом, відмінним від стандартного режиму пожежі, по-перше, дає змогу оцінити ефективність вогнезахисту в умовах повільного розвитку пожежі, а по-друге, – значно спрощує умови експерименту, що надзвичайно важливо під час досліджень, спрямованих на розробку нових рецептур інтумесцентних вогнезахисних покриттів. Крім того, специфіка перетворень у покриттях такого типу свідчить про те, що під час нагрівання у режимах, повільніших за стандартний температурний режим пожежі, спостерігається тенденція до зменшення ефективності вогнезахисту, що обумовлено зсувом температурних меж синхронізації фізико-хімічних процесів у конденсованій фазі системи «плівкоутворювач – карбонізуючий агент – кислотний агент – газоутворювач» у бік нижчих температур. Характер та узгодженість протікання хімічних реакцій та фізичних процесів на цьому етапі є важливими, оскільки вони повинні відбуватися у певній послідовності та за визначених температур і тільки у цьому випадку є можливим утворення міцного теплоізолюючого вуглецевого шару. Отже, випробування за температурного режиму, повільнішого за стандартний температурний, є обґрунтованим, оскільки більше відповідає умовам, притаманним реальній пожежі.

Разом з тим, випробування за наведеним методом мають свої обмеження та недоліки – конструкція печі не дозволяє проводити дослідження на розмірних зразках будівельних конструкцій, що дало б змогу оцінити ефективність їх вогнезахисту. Суттєвим недоліком є також відсутність можливості регулювання температурного режиму у

випробувальній камері печі. Це дало б змогу робити оцінку ефективності вогнезахисту з урахуванням інтенсивності теплового потоку, що є важливим для дослідження характеру перебігу фізико-хімічних перетворень між компонентами інтумесцентного вогнезахисного покриття з різними умовами нагрівання.

Для врахування цих недоліків доцільним є удосконалення випробувальної печі, що б дало змогу збільшити потужність джерела теплового випромінювання та забезпечити можливості зміни параметрів теплового потоку.

У результаті досліджень ефективності вогнезахисту металу встановлено, що використання з метою вогнезахисту розробленого покриття ПАГ-2 дозволяє забезпечити захист від прогрівання на зовнішній стороні металевої пластини до температури 500 °С упродовж 36,4 хв. Ефективність вогнезахисту металу покриттям на епоксидній основі ПАГ-2, оцінена шляхом порівняння часу прогрівання металевої пластини, у 1,3 рази вище за відомі аналоги на епоксидній основі та в 1,6 рази вище за ІВП на водній основі. Зазначений ефект досягається сукупністю факторів – утворенням міцного вуглецевого шару, що ускладнює тепло- і масообмін між поверхнею покриття та навколишнім середовищем, та перебігом ендотермічних реакцій між компонентами покриття.

Таким чином, можна зробити висновок про можливість використання інтумесцентного покриття на основі наповненого епоксиполімеру ПАГ-2 для вогнезахисту металу. Для підтвердження наведених у роботі даних доцільним є проведення досліджень ефективності розробленого покриття за стандартними методами.

Для впровадження результатів досліджень розроблено технологічну схему виробництва епоксидної основи фарби, яка представлена у додатку А.

4.3 Висновки до розділу 4

У розділі наведено результати оптимізації вмісту компонентів вогнезахисних засобів за лінійним коефіцієнтом спучення для покриттів на епоксидній основі систем: поліфосфат амонію: пентаеритрит: терморозширюваний графіт (ПФА: ПЕ: ТГ); поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: терморозширюваний графіт (ПФА: Al(OH)₃: ТГ); поліфосфат амонію: гідроксид алюмінію: колоїдний діоксид кремнію (ПФА: Al(OH)₃: аеросил). Результати оптимізації та експериментальні дослідження характеристик розроблених покриттів дозволили сформулювати наступні висновки:

1. Проведено оптимізацію досліджуваних вогнезахисних засобів систем ППГ, ПАГ та ПАА за лінійним коефіцієнтом спучення.

Визначено оптимальний вміст компонентів указаних систем.

2. Визначено раціональний за лінійним коефіцієнтом спучення вміст компонентів ПФА, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ТГ в епоксиполімері системи ПАГ, що дозволяє отримати інтумесцентне вогнезахисне покриття (ПАГ-2) з високим показником кратності спучення ($K_{\text{л}} = 64$), зниженим рівнем горючості ($KI = 33 \%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7 \text{ МПа}$), водостійкістю ($\Delta m_{\text{в}} = 4,1 \%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H_2SO_4 ($\Delta m_{\text{к}} = 4,7 \%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_{\text{л}} = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі.

3. Встановлено, що використання з метою вогнезахисту розробленого покриття ПАГ-2 дозволяє забезпечити захист від прогрівання металевої пластини до температури $500 \text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 36,4 хв. Ефективність вогнезахисту металу покриттям на епоксидній основі ПАГ-2, оцінена шляхом порівняння часу прогрівання металевої пластини, у 1,3 рази вище за відомі аналоги на епоксидній основі та в 1,6 рази вище за ІВП на водній основі.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Під час виконання роботи були отримані науково обґрунтовані результати, що дозволили вирішити мету наукових досліджень та поставлені задачі:

1. Проведено аналіз сучасних світових досягнень у сфері розробки та застосування вогнезахисних інтумесцентних покриттів для металевих конструкцій. Визначено основні напрями модифікації вогнезахисних покриттів та запропоновано способи для досягнення цього.

2. Досліджено залежність експлуатаційних характеристик інтумесцентних вогнезахисних покриттів від природи плівкоутворювача. Встановлено, що за сукупністю показників – адгезійною міцністю, водостійкістю та стійкостями до дії кислотного та лужного середовищ, – найкращими характеристиками володіють ІВП на епоксидній основі.

3. Встановлено залежності кратності спучення, втрати маси епоксиполімерів та досліджено структуру захисного вуглецевого шару в епоксиполімерах, наповнених поліфосфатом амонію та бінарними сумішами поліфосфату амонію з гідроксидом алюмінію, десятиводним тетраборатом натрію, оксидом титану (IV), пентаеритритом, аеросилом і терморозширюваним графітом під час випробувань за температур 350 °С, 400 °С 450 °С. Встановлено, що найбільш ефективними, з точки зору кратності спучення, є добавки оксиду титану (IV) та гідроксиду алюмінію в кількості по 20 мас.ч., що дозволяє отримати інтумесцентні вогнезахисні покриття з лінійним коефіцієнтом спучення 30–32 та 24–27 відповідно у всьому інтервалі досліджуваних температур. За ефективністю утворення дрібнодисперсної піни вуглецевого теплоізолюючого шару в епоксиполімерах, наповнених поліфосфатом амонію, досліджувані добавки можна розмістити у наступній послідовності:

графіт > ПЕ > $\text{Al}(\text{OH})_3$ > TiO_2 > бура > аеросил.

4. Встановлено закономірності, що дозволяють цілеспрямовано регулювати кратність спучення інтумесцентних вогнезахисних покриттів на основі епоксиполімерів, наповнених системами ПФА:ПЕ:ТГ, ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$:ТГ та ПФА: $\text{Al}(\text{OH})_3$:аеросил.

5. Визначений раціональний за лінійним коефіцієнтом спучення вміст компонентів ПФА, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ТГ в епоксиполімері, що дозволяє отримати інтумесцентне вогнезахисне покриття з високим показником кратності спучення ($K_{\text{л}} = 64$), зниженим рівнем горючості ($K_{\text{І}} = 33 \%$) та покращеними експлуатаційними властивостями – адгезійною міцністю до сталі марки Ст.3 ($\sigma_{\text{відр.}} = 6,7 \text{ МПа}$), водостійкістю ($\Delta m_{\text{в}} = 4,1 \%$), стійкістю до дії 10%-го розчину H_2SO_4

($\Delta m_k = 4,7 \%$) та стійкістю до дії 10%-го розчину NaOH ($\Delta m_l = 4,4 \%$), – що в 16,7, 2, 2,8 та 2,5 рази більше за такі ж показники відповідно для сертифікованої вогнезахисної фарби на водній основі.

6. Встановлено, що ефективність вогнезахисту металу розробленим інтумесцентним вогнезахисним покриттям на епоксидній основі у 1,3 рази вище за відомі аналоги та в 1,6 рази вище за ІВП на водній основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Правила з вогнезахисту: наказ МВС №1064 від 26.12.2018. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0259-19#Text> (дата звернення 21.09.2022).
2. Коровнікова Н.І. Олійник В.В. Аналіз вогнезахисту матеріалів на основі деревини // Пожежна безпека. 2020. №48. С. 71–75.
3. Терлецька І.М., Чорномаз Н.Ю. Підвищення вогнестійкості залізобетонних конструкцій // Матеріали VII науково-технічної конференції «Інформаційні моделі, системи та технології». Тернопіль, 2020. С.197.
4. Okba S.H., Helmy A.I.I., Morsy K.M.M. Fire protection of reinforced concrete columns retrofitted using advanced composite materials // 10th international colloquium on structural and geotechnical engineering. Cairo, 2003. pp. 685–694.
5. Пазен О.Ю., Вовк С.Я., Башинський О.І., Пелешко М.З. Визначення ефективності вогнезахисного покриття на основі поліметилфенілсилоксану для сталевих будівельних конструкцій // Пожежна безпека. 2018. №32. С. 55–62.
6. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащита стальных конструкций: метод. рекомендации, Київ. 2013. 150 с.
7. Lucherini A., Maluk C. Intumescent coatings used for the fire-safe design of steel structures: A review // Journal of Constructional Steel Research. 2019. №162. – pp.105712.
8. Артеменко В.В., Яковчук Р.С., Міллер О.В., Харчук А.І. Підвищення межі вогнестійкості металевих конструкцій вогнезахисними речовинами // Науковий вісник НЛТУ України. 2015. №25(5). С.178–183.
9. Цвіркун С.В., Григор'ян Б.Б., Рудешко І.В. Визначення критичної температури стиснутих сталевих конструкцій підземних споруд // Пожежна безпека. 2016. №29. С. 154–162.
10. Шналь Т.М. Вогнестійкість та вогнезахист металевих конструкцій: навч. посібник. Львів, 2010. 176 с.
11. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Основы огнезащиты стальных конструкций // Промислове будівництво та інженерні споруди. 2015. № 2. С. 23–27.
12. Katarzyna Mróz, Izabela Hager, Kinga Korniejenko. Material solutions for passive fire protection of buildings and structures and their performances testing // Procedia Engineering. 2016. Volume 151. pp. 284–291.

13. Fischer E.C., Varma A.H., Agarwal A. Performance-based structural fire engineering of steel building structures: Design-basis compartment fires // *Journal of structural engineering*. 2019. № 145(9). pp. 04019090.
14. Вахітова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащита стальных конструкций. Київ, 2014. 151 с.
15. ДБН В.1.1-7:2016. Пожежна безпека об'єктів будівництва. Загальні вимоги. Київ, 2016. 39 с.
16. Пушкаренко А.С., Васильченко О.В., Квітковський Ю.В., Миргород О.В. Вогнезахисне оброблення будівельних матеріалів і конструкцій. Харків, 2011. 176 с.
17. Вахітова Л. Н., Калафат К. В. Аналитический обзор средств огнезащиты стальных конструкций 2021–2022. Київ, 2020. 200 с.
18. Morgan Alexander B., Charles A. Wilkie. Non-Halogenated Flame Retardant Handbook. Boston, 2014. 403 p.
19. Vandersall H. L., Intumescent Coating Systems. Their Development and Chemistry // *J. Fire and Flamm.* 1971. No. 2. pp. 97–140.
20. Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II. Mechanism of action in polypropylene–ammonium polyphosphate–pentaerythritol mixtures // *Polymer Degradation and Stability*. 1984. Volume 7. pp.25–31.
21. Bertelli G., Goberti P., Marchetti E., Camino G., Di Cortemiglia L. M., Costa L. Structure-Char Forming Relationship in Intumescent Fire Retardant Systems // *Fire Safety Science – Proceedings of the Third International Symposium*. (2006, February) – Routledge, 2006. pp. 537–546.
22. Lucherini A. Fundamentals of thin intumescent coatings for the design of fire-safe structures. Queensland, 2020. 261 p.
23. Вахітова Л.М., Таран Н.А., Дріжд В.Л., Придятько С.П. Вогнезахисна ефективність інтумесцентного покриття з домішками нанодисперсних речовин за умов гідротермального старіння // *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2015. Т. 20. №. 2 (54). С. 83–92.
24. Zhang X., Zhang F., Yin C.L. Synthesis of an intumescent flame retardant and its application to fireproof coatings of steel structures // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 568. pp. 52–56.
25. Alongi Jenny, Zhidong Han, Serge Bourbigot. Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review // *Progress in Polymer Science*. 2015. № 51. pp. 28–73.
26. Gupta S.C., Shivhare A., Singh D., Gupta S. Melamine polyimide composite fire resistant intumescent coatings // *Defence Science Journal*. 2013. № 63(4). pp. 442–446.

27. Шологон В.І., Вахітов Р.А., Калафат К.В., Бессарабов В.І., Вахітова Л.М. Наносполуки для підвищення вогнезахисної ефективності епоксидних інтумесцентних систем // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 23–25 листопада 2022 р. Суми: Сумський державний університет. 2022. С.117–121.

28. Андрищенко 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.

29. Mariappan Thirumal. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review // Journal of fire sciences. 2006. № 34.2. pp. 120–163.

30. Canosa G., Alfieri P.V., Giudice C.A. (2011). Hybrid intumescent coatings for wood protection against fire action // Industrial & engineering chemistry research. 2011. № 50(21). pp. 11897–11905.

31. Green J., Tracton A. Fire-retardant/fire-resistive coatings. Boca Raton, FL, 2005. pp. 773–778.

32. Hu Y., Yu B., Song L. Novel fire-retardant coatings // Novel fire retardant polymers and composite materials. 2017. pp. 53–91.

33. Афанасенко К.А., Билым П.А., Михайлюк А.П. Снижение показателей пожарной опасности полимерных композиционных материалов путем применения связующих, склонных к карбонизации // Проблемы пожарной безопасности. 2013. №34. С. 12–17.

34. Tokhtamuratov D.M., Sirojiddinov A.B., Bahabov B.V., Muslimov B.A. The Application Of Intumescent Compounds As A Means Of Providing Fire Protection Of Building Materials // The American Journal of Interdisciplinary Innovations and Research. 2021. № 3(01). pp. 19–24.

35. Liu Z. et al. Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on the durability and fire resistance of waterborne intumescent fire-retardant coatings // Journal of Coatings Technology and Research. 2019. Т. 16. №1. pp. 135–145.

36. Григоренко О.М., Карпець К.М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених епоксиполімерів // Проблеми пожарной безопасности. 2014. № 35. С. 50–60.

37. Таран Н. А., Вахітова Л. М., Придятько С. П., Бессарабов В. І., Прудченко А. П., Попов А. Ф. Регулювання хімічної структури компонентів вогнезахисних композицій // Вісті Донецького гірничого інституту. 2017. № 1. С. 234–242.

38. Таран Н.А. Влияние оксидов и гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность интумесцентной полимерной композиции // Наукові праці Донецького національного технічного університету. 2013. Сер.: Хімія і хімічна технологія. С.102–108.

39. Вахітова Л. М. Інтумесцентні композиції. Вплив наносполук на структуру коксового шару // Хімічна промисловість України: науково-виробничий журнал. 2013. № 5. С. 9–15.

40. Вахітова Л.Н., Таран Н.А., Дрижд В.Л., Лапушкин М.П., Рыбак В.В., Попов А.Ф. Органомодифицированный монтмориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем // Хімічна промисловість України: науково-виробничий журнал. 2014. № 1. С. 57–62.

41. Gogoi P., Boruah M., Bora C., Dolui S. K. Jatropha curcas oil based alkyd/epoxy resin/expanded graphite (EG) reinforced bio-composite: Evaluation of the thermal, mechanical and flame retardancy properties // Progress in Organic Coatings. 2014. № 77(1). pp. 87–93.

42. Steurer P., Wissert R., Thomann R., Mülhaupt R. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide // Macromolecular rapid communications. 2009. № 30(4-5). pp. 316–327.

43. Xiaolang Chen, Hong Wu, Zhu Luo, Bo Yang, Shaoyun Guo. Jie Yu. Synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide on the flame retardancy and thermal properties of polypropylene // Polymer Engineering & Science. 2007. № 47.11. pp. 1756–1760.

44. Ye Lei, Qianghua Wu, and Baojun Qu. Synergistic effects of fumed silica on intumescent flame-retardant polypropylene // Journal of applied polymer science. 2010. №115.6. pp. 3508–3515.

45. Mohamad W. F., Ahmad F., Ullah S. Effect of inorganic fillers on thermal performance and char morphology of intumescent fire retardant coating // Asian J. Sci. Res. 2013. Volume 6. №. 2. pp. 263–271.

46. Puri Ravindra G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress // Journal of Coatings Technology and Research. 2017. 14.1. pp. 1–20.

47. Hazer S., Coban M., Aytac A. Effects of the Nanoclay and Intumescent System on the Properties of the Plasticized Polylactic Acid // Acta Physica Polonica A. 2017. Volume 3. № 132. pp. 634–637.

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

49. L. Wang, Y. Dong, C. Zhang, D. Zhang. Experimental study of heat transfer in intumescent coatings exposed to non-standard furnace curves // Fire Technolog. 2015. № 51.3. pp. 627–643.

50. Freitag Werner and Dieter Stoye, eds. *Paints, coatings and solvents*. John Wiley & Sons, 2008. P. 403.

51. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк Е.И., Мыхаличко Б.М. Трудногорючие эпоксиаминные композиции: принципы формирования и регулирования показателей пожарной опасности // Вестник Кокшетауского технического института. 2018. Т.1. № 29. С. 56.

52. La Rosa A.D., Recca A., Carter J.T., McGrail P.T. An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems // *Polymer*. 1999. №40 (14). pp. 4093–4098.

53. Skripinets A., Saienko N., Hryhorenko O., Berezovskiy A. (2020). Development and Evaluation of the Possibility of Using Epoxyurethane Mastic in Railway Transport // *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 1006. pp. 273–281.

54. Luo C., Zuo J., Wang F., Yuan Y., Lin F., Huang H., Zhao J. High refractive index and flame retardancy of epoxy thermoset cured by tris (2-mercaptoethyl) phosphate // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. № 129. pp. 7–11.

55. Salmeia K.A., Fage J., Liang S., Gaan S. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants // *Polymers*. 2015. № 7(3). pp. 504–526.

56. Lewin M., Weil E.D. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers // *Fire retardant materials*. 2001. № 1. pp. 31–68.

57. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Визначення групи горючості епоксіамінних композицій, модифікованих солями купрум (II) // Проблеми пожарної безпеки. 2017. Вып. 41. С. 124–128.

58. Levchik S.V. Introduction to flame retardancy and polymer flammability // *Flame retardant polymer nanocomposites*. 2007. pp. 1–29.

59. Huo Siqi, Song Pingan, Yu Bin, Ran Shiya, Chevali Venkata, Liu Lei, Fang Zhengping and Wang Hao. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives // *Progress in Polymer Science*. 2021. Т. 114. pp. 1–36.

60. Hsiue G. H., Liu Y. L., Tsiao J. Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy: Synergistic effect of phosphorus–silicon on flame retardancy // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Volume 78. № 1. pp. 1–7.

61. Silveira M. R. D., Peres R. S., Moritz V. F., Ferreira C. A. Intumescent Coatings Based on Tannins for Fire Protection. // *Materials Research Porto Alegre, RS, Brasi*. 2019. № 22. pp. 1–9.

62. O. Hryhorenko, Ye. Zolkina, N. Saienko, Y. Popov, R. Bikov. Investigation of adhesive-strength characteristics of fire-retardant epoxy

polymers modified with metal-containing additives // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng. K 907.1, Kharkiv, 2020. pp. 1–6.

63. O. Hryhorenko, N. Saienko, V. Lypovyi, S. Harbuz. Research of effectiveness of wood fire protection by modified epoxy polymers Int. Sci. Conf. on WFS -2020. pp. 125–128.

64. Малодика І.Г. Експериментальні дослідження вогнезахисних покриттів для деревини на основі епоксiamінних композицій, модифікованих неорганічними солями // Науковий вісник будівництва. 2006. Вып. 37. С. 180–188.

65. Яковлева Р.А., Попов Ю.В., Саенко Н.В., Шевцова Е.Ю. Огнестойкие эпоксидные композиции для защиты древесины // Успехи в химии и химической технологии. 2007. № 6(21). С. 23–28.

66. Яковлева Р. А., Спирина-Смилка Е.Ю., Саенко Н. В., Попов Ю. В., Новак С. В., Коваленко В. В., Шафран Л. М. Влияние антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимерных материалов // Проблемы пожарной безопасности. 2011. № 29. С. 175–181.

67. Laik. Suzanne, et al. Fire-retardant epoxy matrices designed for composite materials processed by infusion. // ECCM16 - 16TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Seville, Spain, 2014. pp. 1–8.

68. Спирина-Смилка Е.Ю., Яковлева Р.А., Саенко Н.В., Довбиш А.В., Рыбка Е.А. Повышение огнезащитной эффективности вспучивающихся эпоксидных составов // Проблемы пожарной безопасности. 2011. №30. С. 247–252.

69. Григоренко, О.М., Карпець К.М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених епоксиполімерів // Проблемы пожарной безопасности. 2014. № 35. С. 50–60.

70. Таран Н.А. Влияние оксидов и гидроксидов металлов и их наноразмерных аналогов на огнезащитную эффективность интумесцентной полимерной композиции // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2013. № 2 (21). С. 102–108.

71. L. Vakhitova, V. Drizhd, N. Taran, K. Kalafat, V. Bessarabov. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2016. № 6 (10). С. 10–16.

72. Yew M. C., Sulong N. H. R. Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel // Materials & Design. 2012. Volume 34. pp. 719–724.

73. Zhang, Y., Wang, Y. C., Bailey, C. G., & Taylor, A. P. Global modelling of fire protection performance of intumescent coating under

different cone calorimeter heating conditions // *Fire Safety Journal*. 2012. № 50. pp. 51–62.

74. Ullah S., Ahmad F., Yusoff P. S. M. Effect of boric acid and melamine on the intumescent fire-retardant coating composition for the fire protection of structural steel substrates // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. Vol. 128. №. 5. pp. 2983–2993.

75. Яковлева Р.А., Саенко Н.В., Быков Р.А., Зафтонова Н.Н. Влияние дисперсных минеральных наполнителей на термомеханические свойства и структуру эпоксиполимеров // *Науковий вісник будівництва*. 2011. №. 63. С. 68–73.

76. Biswas B., Kandola V. K. The effect of chemically reactive type flame retardant additives on flammability of PES toughened epoxy resin and carbon fiber-reinforced composites // *Polymers for Advanced Technologies*. 2011. Vol. 22. № 7. pp. 1192–1204.

77. La Rosa A. D., Recca A., Carter J. T., McGrail P. T. An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems // *Polymer*. 1999. 40.14. pp. 4093–4098.

78. Григоренко О.М. Исследование эффективности огнезащиты древесины эпоксидными композициями с пониженной дымообразующей способностью // *Проблемы пожарной безопасности*. 2012. №32. С. 57–61.

79. 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.

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

81. Ciret Jérémy. Investigation of intumescent coatings for fire protection: application to jet-fire. Diss. Lille, 2010.

82. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Перспективи застосування силіційумісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій // *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2017. № 15. С. 94–100.

83. Danchenko Y. M., Popov Y. V., Varabash E. S. Influence of acid-base properties of the surface of polymineral fillers on the structure and characteristics of epoxy composites // *Вопросы химии и химической технологии*. 2016. №3 (107). С. 53–60.

84. C.J. Anderson, J. Dziuk, W. Mallow, J. Buckmaster. Intumescent Reaction // *Mechanisms. Journ. of Fire Sci.* 1985. №3. pp. 161–194.

85. Insulating layer-forming composition and use thereof: пат. US10000659 B2; заяв. 15.06.2015; опубл. 01.10.2015. 14 с.

86. A flame retardant composition, and a flame-retardant synthetic resin composition: пат. TWI601773B; заяв. 17.12.2012; опубл. 10.06.2017. 49 с.

87. Fireproofing powder coating for steel structures and the preparing method thereof: пат. WO2007140676A1; заявл. 03.05.2007; опубл. 13.12.2007. 17 с.

88. 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.

89. Новак С.В., Дріжд В.Л., Добростан О.В. Аналіз сучасних Європейських методів оцінювання вогнезахисної здатності вогнезахисних матеріалів для будівельних конструкцій // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека. 2018. № 1 (5). С.74–84.

90. Безуглый А.М. Повышение эффективности вспучивающихся огнезащитных составов на основе эпоксиполимеров: дис. ... кандидата техн. наук. Харьков, 2008. 205 с.

91. Calabrese L., Bozzoli F., Bochicchio G., Tessadri B., Rainieri S., Pagliarini G. Thermal characterization of intumescent fire retardant paints // Journal of Physics: Conference Series. 2014. Vol. 547. No. 1. p. 012005. IOP Publishing.

92. ДСТУ EN 16623:2015 Фарби та лаки. Реакційні покриття для вогнезахисту металевих поверхонь. Визначення, вимоги, властивості та маркування (EN 16623:2015, IDT). Київ, 2016. 19 с.

93. ДСТУ ISO 9117-5:2015 Фарби та лаки. Контроль висихання. Частина 5. Модифікований метод Бендоу-Вульфа (ISO 9117-5:2012, IDT). Київ, 2015. 8 с.

94. ISO 16276-2:2007 Corrosion protection of steel structures by protective paint systems – Assessment of, and acceptance criteria for, the adhesion/cohesion (fracture strength) of a coating – Part 2: Cross-cut testing and X-cut testing.

95. ГОСТ 14760–69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве. Москва, 1984. 7 с.

96. ISO 175:2010. Plastics. Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals.

97. Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Київ, 1975. 168 с.

98. Григоренко О.М. Підвищення ефективності протипожежного захисту деревини з використанням епоксидних композицій зі зниженим димоутворенням: монографія. Харків, 2014. 96 с.

99. 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). pp. 100049–100053.

100. Jian Rong-Kun, et al. Single component phosphamide-based intumescent flame retardant with potential reactivity towards low flammability and smoke epoxy resins. Journal of hazardous materials. 2019. Vol. 371. P. 529–539.

101. 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.

102. 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. pp. 160–167.

103. Григоренко О.М., Липовий В.О., Пишняк А.М. Дослідження впливу амофосу та тригідрату оксиду алюмінію на горючість та кратність спучування епоксиполімерів // Проблемы пожарной безопасности. 2016. Выпуск 39. С. 73–77.

104. Григоренко О.М., Золкіна Є.С., Попов Ю.В., Саєнко Н.В. Дослідження впливу наповнювачів на властивості спученого коксового шару епоксiamiнних композицій. Problems of Emergency Situations: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 20 травня 2021 р. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2021. С. 28–30.

105. O Hryhorenko, Ye Zolkina, N Saienko, Yu Popov. Investigation of the Effect of Fillers on the Properties of the Expanded Coke Layer of Epoxyamine Compositions // IOP Conference Series: Problems of Emergency Situations: Materials and Technologies II. 2021. Vol. 1038. pp. 539–546.

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

107. Gravit Marina, et al. Estimation of the pores dimensions of intumescent coatings for increase the fire resistance of building structures. Procedia engineering. 2015. №117. pp. 119–125.

108. Пархоменко В.-П.О., Кочубей В.В., Михальчко Б.М., Лавренюк О.І. Павловський Ю.П. Вплив купрум (II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксiamiнних композицій // Пожежна безпека. 2017. №30. С. 132–136.

109. Вахітова Л.М., Таран Н.А., Бессарабов В.І., Дріжд В.Л., Придятько С.П., Прудченко А. П. Розроблення вогнезахисного покриття для умов вуглеводневої пожежі з покращеними

реологічними характеристиками // Вісті Донецького гірничого інституту. 2018. № 1. С. 103–115.

110. Золкіна Є.С., Григоренко О.М. Дослідження спучування вогнезахисних епоксиамінних покриттів, модифікованих металовмісними добавками // Проблемы пожарной безопасности. 2018. Вып. 43. С. 31–37.

111. Епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням: пат. 84988 Україна. № а 2007 05094; заяв. 08.05.2007; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 23. 8 с.

112. Золкіна Є.С., Григоренко О.М., Михайлюк О.П. Дослідження впливу зміни термомеханічних властивостей на спучування вогнезахисних епоксиамінних покриттів // Проблемы пожарной безопасности. 2018. Вып. 44. С. 15–19.

113. Wang Zhenyu, Enhou Han, Wei Ke. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating // Progress in Organic Coatings. 2005. 53.1. pp. 29–37.

114. Яковлева Р.А., Фомин С.Л., Сафонов Н.А., Безуглый А.М. Новые огнезащитные покрытия по металлу и идентификация их теплофизических свойств // Науковий вісник будівництва. 2008. № 48. С. 250–268.

115. ДСТУ Б В.1.1-17:2007. Захист від пожежі. Вогнезахисні покриття для будівельних несучих металевих конструкцій. Метод визначення вогнезахисної здатності (ENV 13381-4:2002, NEQ).

116. EN 13381-8:2013. Test methods for determining the contribution to the fire resistance of structural members - Part 8: Applied reactive protection to steel members.

117. Борис О.П., Половко А.П., Юзьків Т.Б. Експрес-методика оцінювання вогнезахисної здатності вогнезахисних матеріалів // Науковий вісник УкрНДІПБ. 2012. № 2. С. 95–99.

118. Андронов В. А., Рибка Є. О. Порівняння вогнезахисної здатності реактивних покриттів ОВК, ЕНДОТЕРМ 40202 та ЕНДОТЕРМ ХТ-150 за різних швидкостей нагріву // Науковий вісник УкрНДІПБ. 2012. № 2(26). С. 1–7.

119. Wang Y., Goransson U., Holmstedt G., Omrane A. A model for prediction of temperature in steel structure protected by intumescent coating, based on tests in the cone calorimeter // Fire Safety Science. 2005. Vol. 8. pp. 235–246.

120. Баженов С.В., Наумов Ю.В. Влияние неоднородности толщины вспучивающегося покрытия для металлических конструкций на огнезащитную эффективность с учетом деформации коксового слоя при тепловом воздействии (в условиях пожара) // Пожарная безопасность, 2004. Вып. 6. С. 57–62.

121. Андронов В.А., Рибка Є.О. Лабораторна установка для визначення вогнезахисних властивостей реактивних вогнезахисних покриттів для металевих конструкцій // Проблемы пожарной безопасности. 2009. №26. С. 3–11.

122. Яковлева Р.А., Фомин С.Л., Сафонов Н.А., Безуглый А.М. Идентификация теплофизических свойств вспучивающихся огнезащитных покрытий по металлу // Науковий вісник будівництва. 2008. № 49. С. 314–318.

Розробка принципової технологічної схеми виробництва

Для впровадження результатів досліджень розроблено технологічну схему виробництва епоксидної основи фарби, яка представлена на рис. А.1.

Відповідно до схеми основними стадіями технологічного процесу є наступні:

- диспергування системи функційних компонентів у плівкоутворювальній системі (епоксидна смола та активний розбавлювач);
- складання епоксидної основи фарби;
- фільтрування та фасування готового матеріалу.

Стадія диспергування є основною під час виготовлення будь-яких наповнених матеріалів, метою якої є здрібнення наповнювачів (суміші функційних компонентів) та одержання їх стабільних дисперсій.

Диспергування здійснюється із застосуванням нестационарного дисольвера, в якому відбувається попереднє підготування системи до диспергування (гомогенізація, процеси змочування, попередньої дезагрегації), та подальше диспергування у бісерному млині, де контролюється ступінь перетирання системи.

При цьому застосовується «діжна технологія» диспергування, перевагою якої є більша гнучкість виробництва, пов'язана з легкістю переходу до застосування дисольвера для можливого виробництва інших типів матеріалів.

Складання епоксидної основи відбувається у змішувачі.

Диспергування та складання епоксидної основи фарби здійснюється у відповідності з рецептурою.

Для фільтрування застосовується лантуховий фільтр.

Стадія виготовлення суспензії функційних наповнювачів

Виготовлення суспензії функційних наповнювачів відбувається із застосуванням дисольвера (поз. Д) та бісерного млина (поз. БМ).

До діжі (поз. Є1) завантажуються епоксидна смола з вагового мірника (поз. М1), активний розчинник (поз. М2). Далі, за умови працюючої мішалки, на малих обертах завантажуються сипкі компоненти рецептури (графіт, ПФА, $Al(OH)_3$).

Завантаження відбувається за відповідною завантажувальною рецептурою.

Далі, за швидкості дисольвера 1500 об/хв., протягом 45 хв. відбувається попереднє диспергування компонентів суспензії. Контроль здійснюється візуально за однорідністю краплі суспензії на склі.

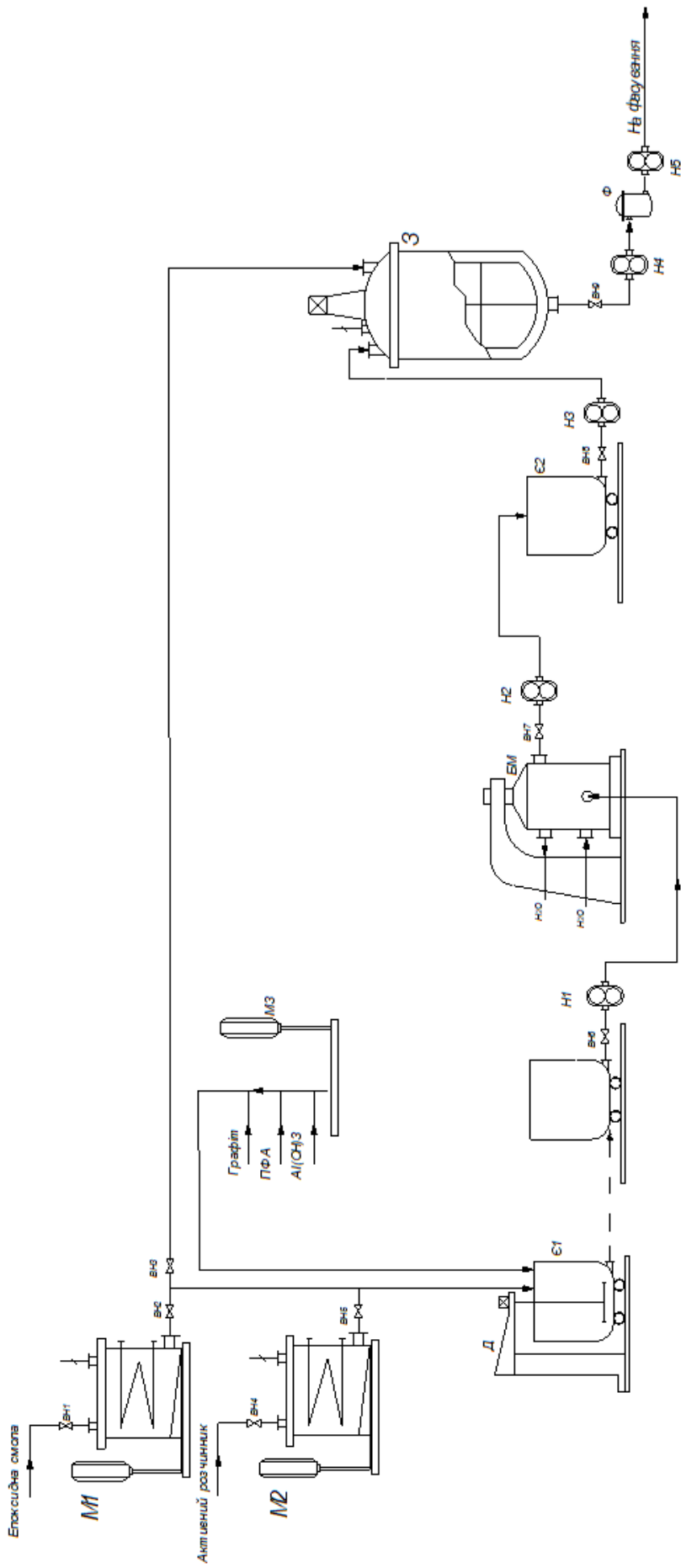


Рис. А.1 – Технологічна схема виробництва епоксидної основи фарби: Д – дисольвер; М1 – бісерний млин; С1, С2 – діжа; 2; М1 – ваговий мірник епоксидної смоли; М2 – ваговий мірник активного розчинника; Н1, Н2, Н3, Н4, Н5 – суспензійні насоси; 3 – змішувач; Ф – лантуховий фільтр

Далі суспензія перекачується насосом (поз. Н1) до бісерного млина (поз. БМ), де відбувається основна стадія диспергування. На виході з бісерного млина суспензія контролюється за ступенем перетирання (за приладом «Клин»), який повинен становити не більш 40 мкм. У разі невідповідності ступеня перетирання, діжа з пастою подається на повторне диспергування до бісерного млина. З діжі (поз. Є2) суспензія насосом (поз. Н3) подається до змішувача, де відбувається складання фарби.

Стадія складання епоксидної основи фарби

Складання фарби відбувається у змішувачі (поз. З), до якого спочатку завантажуються рецептурна кількість суспензії, а потім епоксидна смола.

Протягом однієї години відбувається перемішування складових основи фарби. Далі відбувається постановка «на тип» – перевірка показників основи фарби на відповідність сертифікованим вимогам. За можливості відбувається корегування цих показників перемішуванням протягом однієї години, після чого основа фарби подається на фільтрування за допомогою насоса (поз. Н4).

Фільтрування основи фарби

Зі змішувача (поз. З) основа фарби подається на фільтрування за допомогою насоса (поз. Н4). Фільтрування відбувається на лантуховому фільтрі (поз. Ф). Після фільтрування основа фарби за допомогою насоса (поз. Н5) транспортується на автоматизовану лінію фасування.

Таким чином, розроблено технологічну схему епоксидної основи фарби інтумесцентного типу для вогнезахисту металевих будівельних конструкцій. Фарба є двопакувальним лакофарбовим матеріалом холодного затвердіння на основі епоксидіанового олігомеру.

Фарба не містить у складі органічних розчинників.

Вимоги щодо властивостей фарби наведені у табл. А.1.

Таблиця А.1 – Властивості епоксидної фарби

Найменування показника	Норма	Метод випробування
1.	2.	3.
Зовнішній вигляд плівки	Однорідна в'язка рідина чорного кольору	Візуально
Життєздатність за температури 22±2°С год., не менше	5	ДСТУ ISO 7142

Продовження таблиці А.1

1.	2.	3.
Час витікання з лійки № 5 за температури $23\pm 1^{\circ}\text{C}$, не менше	40	ДСТУ ISO 2431
Час висихання до ступеня 3 за температури $23\pm 1^{\circ}\text{C}$, хв.	20	ДСТУ ISO 9117-5
Ступінь перетирання, мкм, не більше	40	ДСТУ ISO 1524
Адгезія плівки покриття, бал	0	ДСТУ ISO 16276-2
Водостійкість, % (120 діб)	4,1	ISO 175
Стійкість до дії 10, %, розчину H_2SO_4 , % (120 діб)	4,4	ISO 175
Стійкість до дії 10, %, розчину NaOH , % (120 діб)	4,7	ISO 175
Кисневий індекс, %, не менше	30	ДСТУ EN ISO 4589-1
Лінійний коефіцієнт спучення, не менше	60	ДСТУ – Н-П БВ.1.1-29

Як видно з представлених даних, фарба має високі експлуатаційні характеристики – адгезію, водостійкість, стійкість до кислотного та лужного середовищ. Висока кратність спучення (лінійний коефіцієнт спучення $K_{\text{л}}$ не менше 60) забезпечує надійний протипожежний захист будівельних конструкцій.

Наукове видання

Григоренко Олександр Миколайович
Золкіна Євгенія Сергіївна

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОТИПОЖЕЖНОГО
ЗАХИСТУ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ЗА ДОПОМОГОЮ
ВОГНЕЗАХИСНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ**

Монографія

Підписано до друку 30.04.23. Формат 60x84 1/16.

Умовн.-друк. арк. 8,0.

Вид. № 12/23.

Сектор редакційно-видавничої діяльності
Національного університету цивільного захисту України
61023 м. Харків, вул. Чернишевська, 94.
www.nuczu.edu.ua