

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

ДОСЛІДЖЕННЯ СПУЧУВАННЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЕПОКСИАМІННИХ ПОКРИТТІВ, МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛОВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ

(представлено д.т.н. Кіреєвим О.О.)

Розглянуто сучасні рішення, які використовуються для створення вогнезахисних покриттів. Проведено дослідження впливу металовмісних добавок на кратність спучування та величину коксового залишку епоксиполімерів зниженої горючості.

Ключові слова: епоксиполімер, коксовий залишок, вогнезахист.

Постановка проблеми. Однією із актуальних проблем сьогодення є забезпечення нормативного ступеня вогнестійкості будівель і споруд, що досягається використанням спеціальних засобів вогнезахисту. Найефективнішим вогнезахистом, що не обтяжує будівельні конструкції, є покриття, що спучується під впливом високих температур. Ефективність таких засобів залежить від параметрів спученого коксового шару. Тому дослідження у цьому напрямку є актуальними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сучасні інтумесцентні покриття, що використовуються для вогнезахисту є багатокомпонентними системами, які, у загальному випадку, складаються із 3 основних компонентів [1, 2]:

- сполук із великим вмістом вуглецю – коксоутворювачів (як правило, це багатоатомні спирти або поліоли);
- неорганічних кислот або речовин, які їх виділяють при температурі 100-250°C – каталізаторів;
- речовин, які здатні при термічній деструкції виділяти значну кількість негорючих газів – газоутворювачів (органічні аміни або аміді, деякі неорганічні солі, здатні при термічному розкладанні виділяти значну кількість негорючих газів).

Механізм хімічних перетворень у таких системах досить складний [2] і може бути описаний наступними стадіями [3]:

- термічна деструкція або поліфосфатів амонію з виділенням фосфорних кислот та аміаку;
- розпад газоутворювача (аміну) з утворенням негорючих газів (NH_3 , CO_2 , N_2 та ін.);
- дегідратація та етирфікація поліолу фосфорною кислотою з утворенням коксового шару.

Дослідження закономірностей термоокиснювальної деструкції та механізмів перебігу процесів коксоутворення наведених інтумесцентних систем представлені в ряді вітчизняних [4, 5] та закордонних

джерел [6–8]. Однак, питанням, які стосуються процесів утворення коксового шару в епоксидних вогнезахисних композиціях уваги приділено менше. Тому виникає необхідність у проведенні таких досліджень.

Епоксидні полімери широко застосовуються у багатьох галузях промисловості. Разом з тим вони горючі. Використання антипіренів та мінеральних наповнювачів дозволяє отримувати негорючі композиції з кисневим індексом 29–33 %. Схильність вогнестійких епоксиполімерів до карбонізації дозволяє їх використовувати для вогнезахисту деревини [10, 11] та металевих будівельних конструкцій [12].

Механізм перетворення вогнезахисних епоксидних композицій пов'язаний з їх схильністю до дегідратації під впливом температури полум'я унаслідок відриву атома водню від ароматичного та аліфатичного ланок ланцюга, з подальшою конденсацією вуглецевих залишків і утворенням квазіграфітової структури [13]. В роботі [13] наведено результати досліджень впливу модифікуючих добавок (трихлоретилфосфату (ТХЕФ), трикрезилфосфату (ТКФ) і поліфосфатів амонію (APP-2)) на фізико-механічні властивості і на процеси піролізу і горіння епоксидного полімеру, що призводять до підвищеного виходу коксу. Досліджено температурний інтервал деструкції, початкову температуру піролізу, кисневий індекс, вихід карбонізованих структур та ін., але не приділено уваги показнику кратності спучування.

В роботі [14] наведено результати досліджень впливу різних концентрацій вогнезахисних реактивів (4 і 8 мас.%) на величину кисневого індексу, термічну стабільність і займістість епоксидної смоли. У якості вогнезахисних реактивів використовували фосфо-азотовмісні сполуки, активні в конденсованій фазі, газоутворювачі активні в конденсованій фазі, а також відомі як промотори вугілля органофосфати, активні переважно в конденсованій фазі. Встановлено що вогнезахисні реактиви зменшують займістість композитів до 50%, не впливаючи на їх механічні властивості. Однак, але не приділено уваги показнику кратності спучування.

В роботі [15] проведений 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 ($M_{кз}$). Показано, що введення до складу вогнезахисних епоксидних композицій металовмісних добавок значно збільшує величину коксового залишку. Зроблено висновок про вплив кислотно-основних властивостей добавок на стійкість до термічної деструкції.

Проведений аналіз свідчить, що на особливу увагу заслуговують вогнезахисні фосфоразотовмісні епоксиполімери. Використання для їх модифікації металовмісних добавок призводить до помітного зростання величини коксового залишку, що, в свою чергу, повинно впливати на кратність спучування таких покриттів

Постановка завдання та його вирішення. Метою даної роботи є дослідження впливу природи та вмісту металовмісних добавок на спучування вогнезахисних епоксидних покриттів.

Для досягнення мети пропонується експериментально дослідити залежність величини кратності спучування епоксиполімерів від вмісту добавок, провести дослідження стійкості полімеру до дії розжареного до 950°C стелітового стержня, а також порівняти отримані дані із результатами раніше проведених досліджень [15] термічної та термоокиснювальної деструкції.

У якості базового вогнезахисного покриття використовували композицію ЕКПГ на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, отвердлу моноціанетилдиетилентриаміном марки УП-0633М. Для модифікації властивостей епоксидного олігомеру використовували реакційноздатний олігоєфір ГЕПТ-2. Для надання епоксиполімерам біоцидних властивостей використовували біоцидну добавку марки Гембар. Для зниження горючості використовували амофос, що являє собою азотно-фосфорне концентроване розчинне добриво, яке містить близько 10-12 % N і 45-52 % P₂O₅ та, в основному, складається з моноамонійфосфату NH₄H₂PO₄ і частково диамонійфосфату (NH₄)₂HPO₄ – (МАФ) та активовану базальтову луску – АБЛ (SiO₂–30,2; FeO+Fe₂O₃–16,1; TiO₂–1,6; Al₂O₃–14,0; CaO–9,6; MgO–4,1). Як металовмісні добавки використовували оксид міді (II), оксид цинку (II), оксид ванадію (V) та бентоніт (матеріал на основі глини з відсотковим вмістом по масі: SiO₂–72,5; TiO₂–0,27; Al₂O₃–14,45; Fe₂O₃–1,23; CuO–1,5; MgO–2,8; K₂O–0,29; Na₂O–1,55). Добавки вводилися до складу епоксиполімерів у кількості від 5 до 20 м.ч. для CuO, ZnO і V₂O₅ та від 1 до 5 м.ч. – для бентоніту.

Для визначення кратності спучування застосовувалася наступна методика. Зразки покриття у вигляді квадратів товщиною 4±1 мм, розмірами 40×40 мм розміщувалися у муфельній печі і витримувались там при температурі в діапазоні від 20 до 600°C протягом 60 хв. в атмосфері повітря. Отримані величини кратності спучування приводили до середнього значення за результатами 3 випробувань.

Стійкість полімеру до дії розжареного стелітового стержня (жаростійкість) визначали за стандартною методикою ГОСТ 10456. Вивчався вплив металовмісних добавок у кількості 10 м.ч. Швидкість лінійного піролізу в атмосфері повітря.

Результати дослідження впливу вмісту використовуваних добавок на кратність спучування епоксиполімеру ЕКПГ наведено у табл. 1 та на рис. 1.

Табл. 1. Вплив вмісту металовмісних добавок на кратність спучування епоксиполімеру ЕКПГ

Епоксиполімер	Кратність спучування при вмісті добавки, м.ч.						
	0	1	3	5	10	15	20
ЕКПГ+ZnO	17	-	-	14,7	11,7	10,3	9
ЕКПГ+V ₂ O ₅	17	-	-	19,7	19,3	16,7	14,3
ЕКПГ+CuO	17	-	-	18,3	18,7	16,3	18,7
ЕКПГ+бентоніт	17	20	20,7	20,3	-	-	-

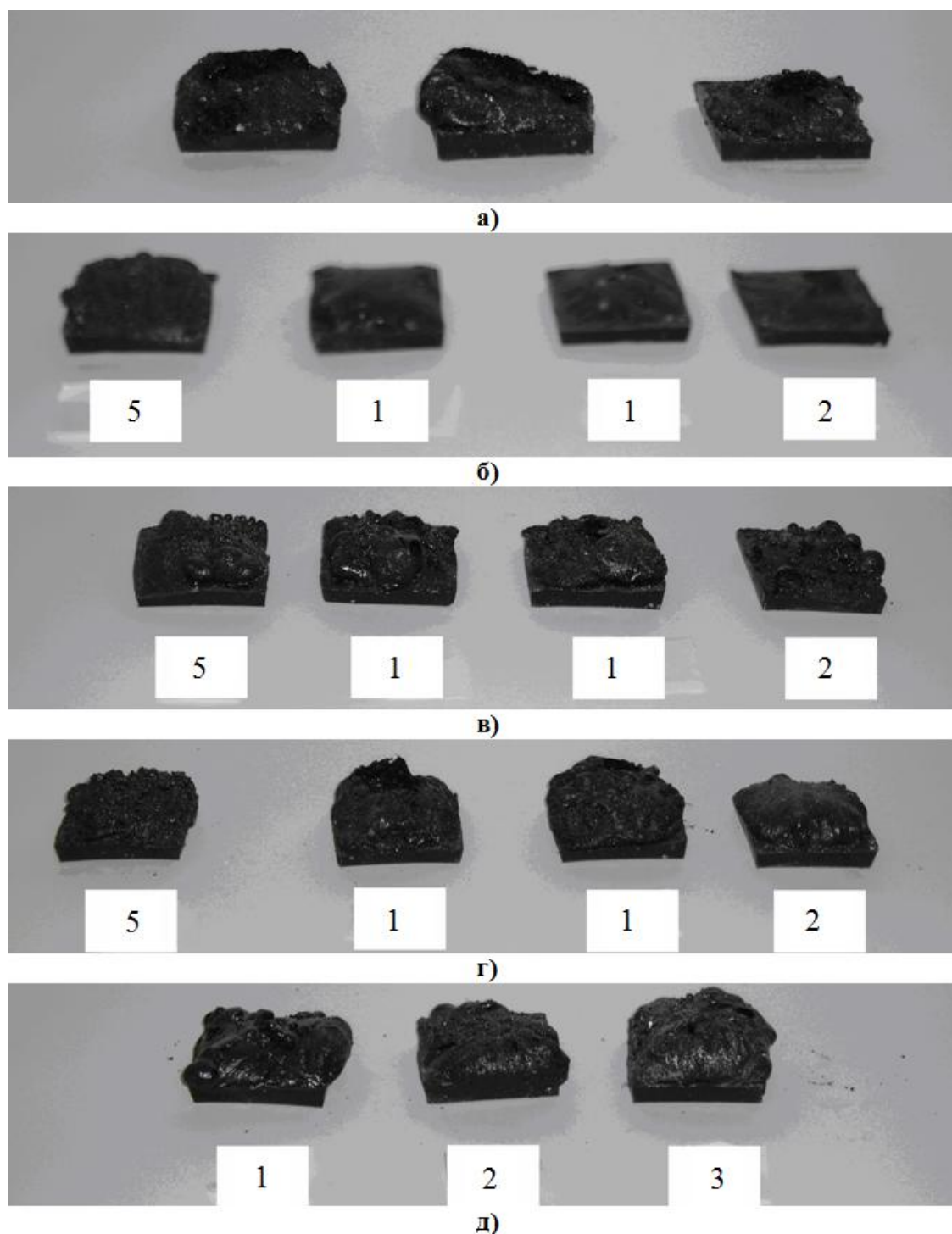


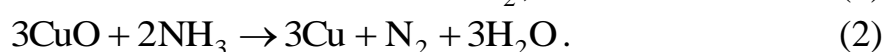
Рис. 1. Зразки епоксиолімеру ЕКПГ з різним вмістом металовмісних добавок: без добавок (а), ZnO (б), V₂O₅ (в), CuO (г) і бентоніту (д)

Під час випробувань стійкості вогнезахисного покриття до дії розжареного до 950°C сталітового стержня (жаростійкості) проведено дослідження лінійного піролізу. Швидкість лінійного піролізу епоксиолімера оцінювали по середній швидкості втрати маси. Також викликало зацікавленість порівняти швидкості розкладання епоксиолімерів та величину коксового залишку, отримані раніше звичайним термічним методом [15] і методом лінійного піролізу. Результати досліджень представлено у табл. 2.

Табл. 2. Величина коксового залишку та швидкість розкладання епоксидних композицій при термоокиснювальній деструкції і лінійному піролізі

Композиція	Температура, °С		Швидкість втрати маси, мг/хв		Величина коксового залишку [15]
	Термоокиснювальна деструкція [15]	Лінійний піроліз у повітрі	Термоокиснювальна деструкція [15]	Лінійний піроліз у повітрі	
ЕКПГ	420 – 440	950	5,6	168,0	29,8
ЕКПГ+CuO	445 – 465	950	6,7	189,6	35,2
ЕКПГ+ZnO	520 – 540	950	3,5	97,8	36,4
ЕКПГ+V ₂ O ₅	495 – 515	950	4,1	177,6	44,8
ЕКПГ+бентоніт	490 – 510	950	3,2	86,4	35,2

Як видно з табл. 1, введення до складу епоксиолімеру металовмісних добавок (крім оксиду цинку (II)), призводить до збільшення кратності спучування під дією теплового потоку, що може бути пояснено властивостями V₂O₅ та CuO. Оксид міді (II) в кислому середовищі, при підвищених температурах в присутності аміаку (NH₃) чи монооксиду вуглецю (CO) легко відновлюється за схемами:

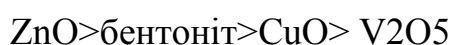


У результаті збільшується вихід газових агентів у конденсованій фазу та відбувається спучування полімеру.

З табл. 1 та рис. 1 видно, що введення ZnO призводить різкого зменшення кратності спучування. Спостережуваний ефект можна пояснити здатністю оксиду цинку (II) нейтралізувати ортофосфорну кислоту з утворенням дуже стійкого до термічних перетворень фосфату цинку (температура плавлення Zn₃(PO₄)₂ близько 900°).

Вплив добавок на швидкості розкладання, отримані при вивченні термоокиснювальної деструкції епоксиолімерів [15] і лінійного піролізу (табл. 2), задовільно корелюють між собою.

Спостережувана зміна швидкостей під час термоокиснювальної деструкції і лінійного піролізу свідчить про аналогічний вплив кислотно-основних властивостей оксидів на перетворення епоксидних композицій в досліджуваних умовах нагріву, а саме зі зменшенням основності оксидів збільшується швидкість розкладання епоксиолімера.



Таким чином, модифікація фосфоразотовмісних епоксиолімерів оксидами металів дає ефект спучування полімеру, який посилюється із збільшенням кислотності добавок.

Висновки. Введення до складу епоксиполімеру металовмісних добавок призводить до збільшення кратності спучування під дією теплового потоку до 20 % у порівнянні з вихідним зразком. Ефект посилюється із збільшенням кислотності добавок.

Встановлено, що швидкості розкладання, отримані при вивченні термоокиснювальної деструкції епоксиполімерів і лінійного піролізу, задовільно корелюють між собою, що свідчить про аналогічний вплив кислотно-основних властивостей оксидів на перетворення епоксидних композицій в досліджуваних умовах нагріву.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вахітова Л.М. Вогнезахисна ефективність інтумесцентного покриття з домішками нанодисперсних речовин за умов гідротермального старіння / Л.М. Вахітова, Н.А. Таран, В.Л. Дріжд, С.П. Придятько // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2015. – Т. 20. – №. 2 (54). – С. 83-92.

2. Зыбина О.А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов: дис. ... доктора техн. наук : 05.17.06 / Зыбина Ольга Александровна. – Санкт-Петербург, 2015. – 260 с.

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

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

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

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

7. Zhang Y. et al. Global modelling of fire protection performance of intumescent coating under different cone calorimeter heating conditions // Fire Safety Journal. – 2012. – Т. 50. – С. 51-62.

8. 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. – Т. 128. – №. 5. – С. 2983-2993.

9. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating //Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Т. 94. – №. 3. – С. 404-409.

10. Григоренко О.М. Исследование эффективности огнезащиты дре-

весины эпоксидными композициями с пониженной дымообразующей способностью [Электронный ресурс] / О.М. Григоренко // Проблемы пожарной безопасности. – 2012. – Вып. 32. – С. 57-61. – Режим доступа до журн.: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/bitstream/123456789/726/1/grigorenko.pdf>.

11. Андронов В.А. Оценка эффективности применения эпоксидных полимерных композиций для огнезащиты клееной древесины [Электронный ресурс] / В.А. Андронов, Ю.М. Данченко, Н.В. Саенко, А.Г. Коссе, Т.И. Плисюк // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – №. 36. – С. 10-16. – Режим доступа до журн.: http://repositsc.nuczu.edu.ua/bitstream/123456789/469/1/Ppb_2014_36_4.pdf.

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

13. Мостовой А.С. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств / А.С Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Перспективные материалы. – 2014. – №. 1. – С. 37.

14. Biswas B., Kandola B. 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. – Т. 22. – №. 7. – С. 1192-1204.

15. Григоренко, О.М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених епоксиполімерів [Электронный ресурс] / О.М. Григоренко, К.М. Карпець // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вып. 35. – С. 50–60. – Режим доступа до журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/grigorenko.pdf>.

Отримано редколегією 10.03.2018

А.Н. Григоренко, Е.С. Золкина

Исследование вспучивания огнезащитных эпоксиаминных покрытий, модифицированных металлосодержащих добавками

Рассмотрены современные решения, которые используются для создания огнезащитных покрытий. Проведено исследование влияния металлосодержащих добавок на кратность вспучивания и величину коксового остатка эпоксиполимеров пониженной горючести.

Ключевые слова: эпоксиполимер, коксовый остаток, огнезащита.

O. Hryhorenko, Y. Zolkina

The study of intumescence of flame retardant epoxyamine coatings with modified metal-containing additives

Modern solutions are considered that are used to create fireproof coatings. A study was made of the effect of metal-containing additives on the rate of intumescence and the value of the coke residue of epoxy polymers of low flammability. Was established that the composition of the epoxy polymer of metal-containing additives leads to an increase in the rate of intumescence under the influence of heat flux up to 20% in comparison with the original sample. The effect is enhanced with increasing acidity of additives.

Keywords: epoxy-polymer, coke residue, fire protection.